



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**CATALIZADORES DE HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DE NiMo SOPORTADOS EN
TITANIA NANOESTRUCTURADA**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA

LUIS RENÉ DURÁN GUTIÉRREZ

MÉXICO, D.F.

AÑO 2012





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: Dr. Antonio Valiente Barderas

VOCAL: Dr. Rafael Herrera Nájera

SECRETARIO: Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

1er. SUPLENTE: M. en I. Elisa Fabila Montoya

2° SUPLENTE: M. en I. Juan Arturo Mendoza Nieto

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, Edificio de Ingeniería Química, Conjunto E,
Facultad de Química, UNAM.

ASESOR:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

I.Q.I. Julio Cesar Morales Ortuño

SUSTENTANTE:

Luis René Durán Gutiérrez

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por todo su apoyo, paciencia y conocimientos otorgados para la realización de este proyecto.

A los miembros del jurado por sus comentarios, observaciones y tiempo dedicado para la mejorar de este trabajo.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo otorgado en la realización de los análisis muestras de DRX de polvos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por la realización de los análisis de microscopía SEM y HRTEM.

Al proyecto PAPIIT IN-115012 por el apoyo financiero otorgado para la realización del presente estudio.

NOMENCLATURA

α	Grado de reducción de especies oxidadas
AC	Ácido cítrico
Al	Alúmina
BET	Brunauer-Emmett-Teller
D_{ads}	Diámetro de poro de adsorción
DBT	Dibenzotiofeno
D_{des}	Diámetro de poro de desorción
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
DMDCH	Dimetildiciclohexilo
D MDF	Dimetildifenilo
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa (siglas en inglés)
DRX	Difracción de rayos X
DSD	Ruta de desulfuración directa
E_g	Energía de borde
HDA	Hidrodearomatización
HDM	Hidrodemetalización
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDMDBT	Hexahidrodimetildibenzotiofeno
HID	Ruta de hidrogenación
HMA	Heptamolibdato de amonio
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
k	Coeficiente de rapidez de reacción
MCHT	Metilciclohexiltolueno
NP	Nanopolvo de titania anatasa
S_{BET}	Área superficial BET
SEM	Siglas en inglés de microscopía electrónica de barrido
TEM	Siglas en Inglés de microscopía electrónica de transmisión
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	Tetrahidrodimetildibenzotiofeno

NOMENCLATURA

TNT	Siglas en inglés de nanotubos de titanato
TPR	Siglas en inglés de reducción a temperatura programada
V_p	Volumen de poros

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE	6
RESUMEN.....	13
1. INTRODUCCIÓN	15
2. ANTECEDENTES.....	17
2.1 Petróleo	17
2.2 Refinación del petróleo	20
2.3 Hidrodesulfuración (HDS)	22
2.4 Mecanismo de reacción de HDS	24
2.5 Catalizadores para HDS.....	25
2.5.1 Soporte	26
2.5.2 Fase activa	27
2.6 Materiales nanoestructurados	30
2.7 Nanotubos de titanato (TNT).....	31
2.8 Agente ligante.....	32
3. OBJETIVOS.....	34
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL	35
4.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES.....	35
4.1.1 γ -Alúmina	35
4.1.2 Nanotubos de titanato	35
4.2 SINTESIS DE CATALIZADORES DE NiMo	36
4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES.....	39
4.3.1 Fisorción de nitrógeno	39
4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	45
4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)	45
4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)	47
4.3.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR).....	49
4.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)	51
4.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA	52
5. RESULTADOS.....	54

ÍNDICE

5.1	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	54
5.2	FISORCIÓN DE N ₂	55
5.3	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	61
5.4	ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis (DRS)	64
5.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	68
5.6	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM).....	72
5.7	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).....	73
5.8	EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA.....	77
5.9	RELACIÓN DE PRODUCTOS.....	79
5.10	DETERMINACIÓN DE LAS COEFICIENTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.....	81
6.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	84
6.1	SOPORTES.....	84
6.2	EFFECTO DE ADICIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO	85
7.	CONCLUSIONES.....	92
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	94
9.	ANEXOS.....	97
	ANEXO 1 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE NiMo.....	97
	ANEXO 2 TARJETAS JCPDS.....	99
	ANEXO 3 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BORDE (E _g).	103
	ANEXO 4 CÁLCULO DE GRADO DE REDUCCIÓN Y CONSUMO DE H ₂	105
	ANEXO 5 CÁLCULO DE SELECTIVIDAD.....	107
	ANEXO 6 CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.	109

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 2.1. Diagrama de flujo de un proceso de refinación de petróleo.	21
Figura 2.2. Reactividad de algunas moléculas azufradas ante HDS.	23
Figura 2.3. Mecanismos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.	25
Figura 2.4. Relación entre los diferentes modelos propuestos para la fase activa de catalizadores de CoMo.	28
Figura 2.5. Representación de las fases presentes en los catalizadores de Co(Ni)-Mo-S soportado en γ -Al ₂ O ₃ .	29
Figura 2.6. Relación entre los diferentes modelos propuestos para la fase activa de catalizadores de CoMo.	29
Figura 2.7. Mecanismo de formación de nanotubos de titanato.	32
Figura 2.8. Aniones de algunos agentes ligantes	33
Figura 4.1. Isotermas de adsorción de N ₂ .	41
Figura 4.2. Tipos de histéresis comunes en isotermas de adsorción de N ₂ .	42
Figura 4.4. Perfil de reducción para un óxido metálico.	50
Figura 5.1. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para los materiales soportados sobre TNT.	55
Figura 5.2. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para los materiales soportados sobre NP.	56

Figura 5.3. Isotherma de adsorción-desorción de N ₂ para los materiales soportados sobre γ -Al.	57
Figura 5.4. Distribución de diámetro de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre TNT.	59
Figura 5.5. Distribución de diámetro de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre NP.	60
Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre γ -Al.	61
Figura 5.7. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre TNT.	62
Figura 5.8. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre NP.	63
Figura 5.9. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre γ -Al.	64
Figura 5.10. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en TNT.	65
Figura 5.11. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en NP.	66
Figura 5.12. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en γ -Al.	67
Figura 5.13. Termogramas de reducción de los materiales soportados en TNT.	69
Figura 5.14. Termogramas de reducción de los materiales soportados en NP.	70
Figura 5.15. Termogramas de reducción de los materiales soportados en γ -Al.	71

Figura 5.16. Morfología de los nanotubos de titanato (TNT).	73
Figura 5.17. Micrografías de los catalizadores sulfurados soportados sobre TNT	74
Figura 5.18. Micrografías de los catalizadores sulfurados soportados sobre NP	74
Figura 5.19. Micrografías de los catalizadores sulfurados soportados sobre γ -Al	75
Figura 5.20. Distribución de tamaño de cristales de MoS_2 presentes en los catalizadores.	76
Figura 5.21. Distribución de cristales apilados de MoS_2 presentes en los catalizadores.	76
Figura 5.22. Curvas de conversión para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.	79
Figura 5.23. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.	80
Figura 9.1. E(eV) en función de $(F(R)h\nu)^2$ para el catalizador NiMo/TNT AC.	103
Figura 9.2. Cálculo de la energía de borde para el catalizador NiMo/TNT AC.	104
Figura 9.3. Cálculo de la selectividad para el catalizador NiMo/TNT AC.	107
Figura 9.4. Gráfico correspondiente a cinética de pseudo-primer orden para el catalizador NiMo/TNT AC.	109

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 2.1. Composición típica del petróleo crudo.	18
Tabla 2.2. Clasificación del petróleo según su densidad API.	19
Tabla 2.3. Características de los tipos de crudo existentes en México.	19
Tabla 4.1. Volumen de impregnación de los soportes.	37
Tabla 4.2. Programa de calcinación para catalizadores soportados sobre NP y γ -Al.	37
Tabla 4.3. Programas de calcinación para catalizadores soportados sobre TNT.	38
Tabla 4.4. Nomenclatura de los catalizadores preparados.	38
Tabla 5.1. Composición química de los catalizadores.	54
Tabla 5.2. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.	58
Tabla 5.3. Energías de borde de absorción (Eg) calculadas para soportes y catalizadores.	68
Tabla 5.4. Consumo de H ₂ y grado de reducción calculados para soportes y catalizadores.	72
Tabla 5.5. Tamaño y número promedio de pilas de MoS ₂ en los catalizadores.	77
Tabla 5.6. Conversión de 4,6-DMDBT para los catalizadores.	78

ÍNDICE

Tabla 5.7. Composición de productos de 4,6-DMDBT.	80
Tabla 5.8. Selectividad de los catalizadores.	81
Tabla 5.9. Constantes de rapidez de reacción.	82

RESUMEN

Desde hace más de 80 años, la humanidad ha dependido del uso de combustibles fósiles como fuente principal de energía. Esto ha causado problemas ambientales severos, de forma que la concentración de gases de invernadero ha aumentado de manera considerable. Así mismo, el consumo excesivo de combustibles derivados del petróleo ha provocado que las fuentes de esta materia prima se vean menguadas, por lo tanto, los crudos extraídos son cada vez más pesados y ricos en azufre, nitrógeno y metales pesados. Este panorama ha provocado que los combustibles fósiles sean cada vez más caros, la calidad del aire se vea afectada y la tecnología se vea forzada a optimizar los procesos de tal forma que el beneficio sea máximo económica y ambientalmente.

Debido a esto, se han planteado diferentes soluciones, tales como, la modificación de las condiciones de operación, diseño de nuevos equipos y la creación de novedosos catalizadores empleados durante los procesos de refinación.

La implementación de nueva tecnología, así como la reconfiguración de los procesos de hidrotratamiento con los que actualmente se cuentan, presentan la desventaja de ser costosas. Por otro lado, el desarrollo y aplicación de catalizadores más activos y estables es la opción más deseable, ya que es la alternativa más viable, sin impactar negativamente sobre el capital de inversión.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar el efecto del soporte y la adición de ácido cítrico (AC) como agente ligante durante la etapa de impregnación de las fases activas, para evaluar el comportamiento de catalizadores de hidrodesulfuración profunda (HDS) con base en Mo y promovidos con Ni.

Para cumplir con el objetivo propuesto, se sintetizaron catalizadores de HDS profunda soportados en tres diferentes materiales; nanotubos de titanato (TNT), nanopolvo de titania (NP) y gamma alúmina (γ -Al). La composición nominal de los catalizadores sintetizados fue cercana a 12% en peso de MoO_3 , y 3% en peso de NiO.

RESUMEN

Los catalizadores fueron preparados vía impregnación incipiente de las soluciones acuosas que contenían los precursores metálicos de Mo y Ni. Posteriormente, los catalizadores soportados en NP y γ -Al fueron calcinados a 500°C durante 4 horas, mientras que los catalizadores soportados sobre TNT, fueron calcinados a 350°C durante el mismo tiempo.

Los soportes y catalizadores fueron caracterizados mediante las siguientes pruebas: fisisorción de N₂, difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de transmisión (TEM), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis) y reducción a temperatura programada (TPR) .

Los catalizadores activados por sulfuración, fueron analizados por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (w1 HRTEM), y su actividad catalítica fue evaluada en una reacción de hidrosulfuración de 4,6-DMDBT.

se encontró que la incorporación de ácido cítrico como agente ligante, mejora las características de los catalizadores, ya que aumenta la dispersión de las especies impregnadas, disminuyendo la longitud y apilamiento de MoS₂, lo cual aumenta la actividad catalítica.

Respecto a los materiales sintetizados, se encontró que el soporte de nanotubos de titanato (TNT) es el que presenta la mayor conversión para la molécula de 4,6-DMDBT, en el menor tiempo.

En el caso de la selectividad, los resultados muestran que todos los catalizadores sintetizados promueven la ruta de hidrogenación.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la sociedad ha dependido del uso de combustibles fósiles como su fuente principal de energía. Esto ha causado problemas ambientales de tal forma que la concentración de gases de invernadero ha aumentado considerablemente. Así mismo, el consumo excesivo de combustibles derivados del petróleo, ha provocado que las fuentes de extracción de crudo se vean menguadas, por lo tanto, los crudos extraídos son más pesados y ricos en azufre, nitrógeno y metales pesados ^[1]. Este panorama ha provocado que los combustibles fósiles sean cada vez más costosos, la calidad del aire se vea afectada y las industrias se vean forzadas a optimizar los procesos de tal forma que el beneficio sea máximo tanto económicamente, como ambientalmente.

Al mismo tiempo, las normas ambientales han ido ejerciendo cada vez mayor severidad con respecto al contenido máximo de contaminantes en los combustibles fósiles para reducir las emisiones nocivas. El uso excesivo de combustibles derivados de petróleo, produce la emisión de elevadas cantidades de productos sulfurados a la atmósfera, especialmente en las actividades industriales y en el transporte. El azufre se emite directamente como óxidos de azufre (SO_x). Estos compuestos liberados a la atmósfera, en contacto con vapor de agua, se convierten en ácido sulfúrico, dando lugar a lo que se conoce como “lluvia ácida”.

En particular, en México la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 limita el contenido de azufre en combustibles a una fracción menor de 15 ppm en peso y el contenido de aromáticos al 20% volumétrico ^[2]. Estos reglamentos exigen a las refinerías afrontar exigencias adicionales en materia del tratamiento de los combustibles de origen fósil, y mayores costos de inversión y explotación.

Debido a esto, la industria petroquímica se enfrenta a un gran reto en el que se requiere un procesamiento de petróleo más severo, además de la creciente demanda de combustibles con ultra bajo contenido en azufre que ha ido aumentando regularmente y que continuará durante los próximos años. Sin embargo, debido al excesivo uso de combustibles, la humanidad ha consumido

INTRODUCCIÓN

gran parte de las reservas de crudo del tipo ligero, implicando el procesamiento de crudos cada vez más pesados, por lo que las refinerías están obligadas a producir combustibles más limpios a partir de materias primas de menor calidad^[3].

El hidrotratamiento (HDT) ha sido una herramienta fundamental para obtener combustibles más limpios, es de gran relevancia ya que mediante éste, se reduce el contenido de oxígeno, nitrógeno, azufre, familias de hidrocarburos insaturados y metales como níquel y vanadio, principales contaminantes que contiene el petróleo crudo^[4].

Se han planteado diferentes soluciones, tales como, la modificación de las condiciones de operación, el diseño de nuevos equipos y creación de novedosos catalizadores. No obstante, las primeras dos opciones resultan más costosas y requieren modificaciones de los procesos ya existentes. Mejorar el desempeño de los catalizadores, modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría una menor inversión para la industria de la refinación y no sería necesario modificar significativamente las condiciones de operación de los equipos.

2. ANTECEDENTES

2.1 Petróleo

Actualmente, la sociedad depende totalmente de una amplia variedad de recursos minerales derivados de la litosfera. Desde principios del siglo XX, dos nuevos recursos geológicos vinieron a sustituir al carbón como principal fuente de energía: el petróleo y el gas natural. Además el petróleo proporciona hidrocarburos que sirven para sintetizar un sinnúmero de compuestos químicos nuevos, los petroquímicos, que constituyen materiales esenciales en la industria y en la vida actual.

La palabra petróleo proviene de las voces latinas “**petra**” y “**óleum**”, que significan piedra y aceite respectivamente. Es un componente de origen fósil, fruto de la transformación de materia orgánica procedente de zooplancton y algas, que depositados en grandes cantidades en fondos marinos o zonas lacustres del pasado geológico, fueron posteriormente enterrados bajo pesadas capas de sedimentos ^[5].

La transformación química se da gracias al calor y a la presión, dando paso a la formación de hidrocarburos cada vez más ligeros (líquidos y gaseosos). Estos productos ascienden hacia la superficie, por su menor densidad, gracias a la porosidad de las rocas sedimentarias y con el paso de los años generan los yacimientos petrolíferos.

Es un líquido oleoso más ligero que el agua, de color oscuro y olor fuerte, es una mezcla de hidrocarburos, que arde con facilidad, y mediante su procesamiento (refinado) tiene diversas aplicaciones útiles.

El petróleo bruto o crudo en estado natural es una mezcla de una gran variedad de compuestos que difieren mucho de unos yacimientos a otros. En general, los compuestos parafínicos (lineales, ramificados, cíclicos, aromáticos y especies complejas) son los más abundantes.

ANTECEDENTES

La composición media elemental (**Tabla 2.1**) puede ser de un 85% de carbono, 12% de hidrógeno, 3% de la suma de diversos elementos como azufre, oxígeno, nitrógeno, y varios elementos metálicos.

Tabla 2.1. Composición típica del petróleo crudo [6].

Elemento	Porcentaje en peso
Carbono	82 – 87 %
Hidrógeno	12 – 15 %
Azufre	0.1 – 5.5 %
Nitrógeno	0.1 – 1.5 %
Oxígeno	0.1 – 4.5 %
Metales	< 1000 ppm

El contenido de azufre en el crudo varía en los diferentes yacimientos en el intervalo de 0.03% en peso a valores superiores al 8%, e incluso hasta el 30%. Los constituyentes más importantes son compuestos orgánicos azufrados, pero también hay azufre inorgánico (como azufre elemental, ácido sulfhídrico y piritas).

Han sido identificados en el petróleo crudo más de 200 compuestos orgánicos con azufre, incluyendo sulfuros, mercaptanos y tiofenos. La distribución y cantidad de los compuestos orgánicos depende de los distintos yacimientos y de las propiedades del crudo, de forma que los crudos más ligeros, son ricos en azufre y compuestos azufrados no tiofénicos, mientras que los crudos más pesados contienen una importante proporción de benzotiofenos y dibenzotiofenos alquilados, de alto peso molecular.

Para dar una clasificación a los diferentes tipos de petróleo, el American Petroleum Institute (API), ha creado una escala normalizada denominada grado API ($^{\circ}$ API). En esta escala, el petróleo se clasifica por una relación de densidades en superligero, ligero, mediano, pesado y extrapesado, en la **Tabla 2.2**, se presenta la clasificación del petróleo según su densidad API.

Tabla 2.2. Clasificación del petróleo según su densidad API.

Clasificación	Densidad (°API)
Superligero	>39
Ligero	31.2 - 39
Mediano	22.4 - 31.1
Pesado	10.1 - 22.3
Extrapesado	< 10

La **Tabla 2.3** muestra algunas de las propiedades típicas de los diferentes crudos existentes en México. Particularmente, en México, la mayor parte de los crudos extraídos presentan altos porcentajes de azufre e impurezas, repercutiendo en la calidad de los combustibles producidos en las refinerías nacionales.

Tabla 2.3. Características de los tipos de crudo existentes en México [7].

Características	Olmeca	Istmo	Maya	Ku-Maloob-Zaap
Gravedad API	38.0	33.1	22.1	12.2
$\mu_{25^{\circ}\text{C}}$ [cSt]	4	9	155	20,751
Azufre [ppm]	9,800	14,300	36,000	50,100
Nitrógeno [ppm]	700	1,500	3,000	N.E. ¹
Níquel [ppm]	0.77	9.70	56.70	88.40
Vanadio [ppm]	4.96	44.00	271.40	412.20

¹No se especifica el valor en la fuente consultada.

Con el fin de tratar el crudo extraído, el Sistema Nacional de Refinación, cuenta con 6 refinerías distribuidas en la República Mexicana con una capacidad

acumulada de procesamiento de 1.54 millones de barriles de crudo al día, de los cuales el 68% son de crudo ligero tipo Itsmo y 36.2 % de crudo pesado tipo Maya.

2.2 Refinación del petróleo

La refinación del petróleo, consiste en la separación, transformación y purificación de las diferentes fracciones componentes del crudo para transformarlo en un producto económicamente viable (gasolina, diésel, gas, etc.). En una refinería se realizan diversos procesos para satisfacer la demanda y calidad de los productos requeridos. Dentro de las etapas que constituyen el proceso de refinación se encuentran la destilación atmosférica y al vacío, desasfaltación, refinación con disolvente, desparafinación, craqueo térmico, craqueo catalítico, reformación catalítica, hidrotratamiento, tratamiento de arcillas, etc. [8].

En la **Figura 2.1**, se muestra un esquema general del proceso de refinación y la ubicación de cada una de las etapas que forman parte del tratamiento del petróleo crudo. También en esta figura se muestra la importancia de los procesos de hidrotratamiento (HDT) y la ubicación de los mismos en el proceso de refinación.

La importancia de los procesos catalíticos en la industria de la refinación del petróleo, estriba en la obtención de combustibles fósiles de buena calidad y que contengan el menor número de compuestos contaminantes. Por lo que enfocar investigaciones sobre estos procesos, permite proponer alternativas para solucionar los problemas ambientales relacionados con el contenido de azufre, nitrógeno y oxígeno en los combustibles y las legislaciones ambientales más estrictas.

2.3 Hidrodesulfuración (HDS)

El hidrotratamiento es un proceso de suma importancia en la industria petrolera, cuyo principal objetivo es la eliminación de contaminantes como nitrógeno, azufre, oxígeno y metales de las fracciones líquidas del petróleo. Estos contaminantes, al no ser retirados, pueden causar efectos degenerativos en los equipos, desactivar los catalizadores y reducir la calidad de los productos terminados.

El proceso de hidrotratamiento, consiste en hacer reaccionar las diversas fracciones obtenidas del petróleo con hidrogeno en presencia de un lecho catalítico a temperatura y presión altas. El principal objetivo del proceso de HDT es la remoción de azufre, nitrógeno, oxígeno y metales pesados, a través de los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalización (HDM), respectivamente. También en el HDT existen los procesos de hidroconversión, donde se modifica la estructura y peso molecular de los componentes de los crudos a tratar, entre los cuales se encuentran la hidrodesintegración, hidrogenación (HID), isomerización, hidrodesaromatización (HDA) y el hidrocraqueo (HC) ^[9].

Particularmente, la eliminación de azufre resulta indispensable para la obtención de combustibles limpios, para ello, se emplea el proceso de hidrodesulfuración (HDS). Las reacciones de HDS industriales ocurren entre 320-425°C de temperatura y entre 55-170 atm de presión de hidrógeno en presencia de un catalizador de Mo promovido por Co soportado en γ -Al₂O₃.

A medida que se intentan reducir los contenidos de azufre en las fracciones del crudo, se hacen necesarias condiciones más drásticas de temperaturas y presión en el proceso de hidrotratamiento, elevando por tanto los costos y los riesgos en las instalaciones.

Estudios recientes ^[10], revelan la existencia de compuestos poliaromáticos que se encuentran en los combustibles fósiles, principalmente en el diésel, como el dibenzotiofeno (DBT), que es una molécula difícil de desulfurar y sus análogos alquil-sustituidos como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-

ANTECEDENTES

dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ^[10]. Este último compuesto es aún más difícil de desulfurar debido a diversas razones tales como:

- Impedimento estérico por la presencia de los grupos metilos adyacentes al átomo de azufre situados en las posiciones 4 y 6 que dificultan su remoción por la vía de desulfuración directa.
- Efecto de los grupos metilos en la acidez de los átomos de hidrogeno anteriores.

En la **Figura 2.2**, se puede observar la reactividad de algunas moléculas azufradas de acuerdo a su punto de ebullición. En general, la facilidad de eliminación de azufre en la reacción de HDS disminuye en función de la complejidad de la molécula ^[11].

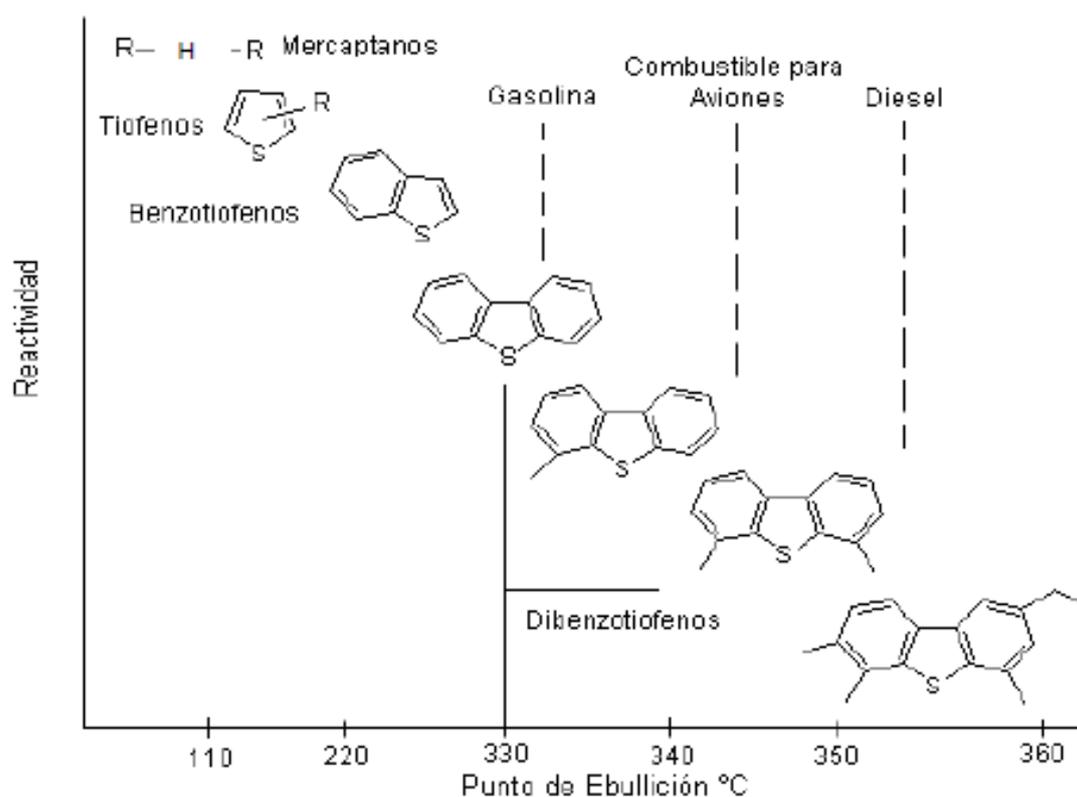


Figura 2.2. Reactividad de algunas moléculas azufradas ante HDS ^[16].

De acuerdo a estos resultados, se ha propuesto el empleo de la molécula de 4,6-DMDBT como molécula modelo a nivel laboratorio para realizar pruebas de

reacciones de HDS, debido a que presenta una reactividad de entre seis y diez veces menor que la molécula de DBT ^[12].

2.4 Mecanismo de reacción de HDS

La reacción de HDS de compuestos dibenzotiofénicos, ocurre por medio de dos rutas principales; hidrogenación (HID) y la hidrogenólisis, comúnmente conocida como desulfuración directa (DSD).

En la ruta de DSD se obtiene el producto desulfurado en una sola etapa por medio de la ruptura del enlace C-S conservando la aromaticidad de los anillos bencílicos. Por otro lado, en la ruta de HID primero se lleva a cabo la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos, para posteriormente eliminar el átomo de azufre de la molécula refractaria. Los compuestos no refractarios reaccionan preferentemente por la ruta DSD, mientras que los compuestos refractarios son desulfurados preferentemente a través de la ruta de HID ^[12].

En la **Figura 2.3**, se muestra el esquema de reacción para el 4,6-DMDBT. Para este compuesto sustituido, el principal producto obtenido por medio de la ruta de DSD es el dimetildifenilo (DMDF). Por el otro lado, el producto principal de la ruta HID es el metilciclohexiltolueno (MCHT), obtenido después de la previa hidrogenación de los intermediarios tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT). También es importante mencionar que el producto MCHT puede ser hidrogenado para producir el dimetilciclohexiltolueno (DMDCH).

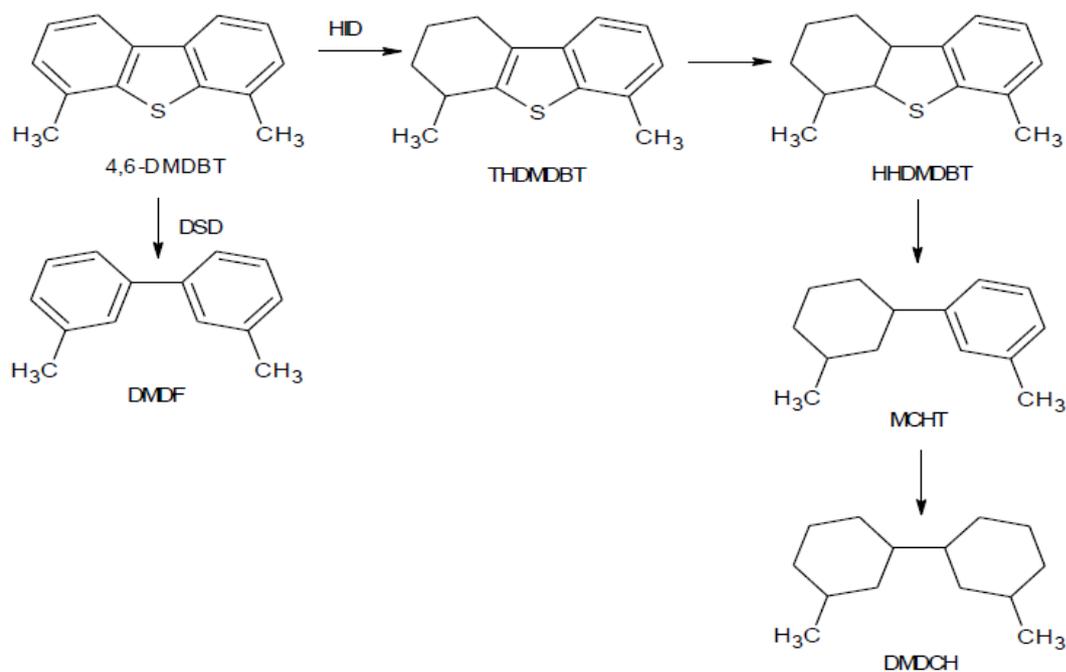


Figura 2.3. Mecanismos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT [17].

2.5 Catalizadores para HDS

Los catalizadores, son sustancias muy importantes para la industria de la refinación de petróleo, ya que son el elemento más importante en la producción de combustibles limpios. Un catalizador es una sustancia química que modifica el mecanismo de una reacción, brindando una ruta alterna con una menor energía de activación [13].

En muchos procesos reales, el catalizador llega a ser afectado directamente debido a las condiciones de operación del proceso, disminuyendo su actividad. Por tal motivo, es necesario mejorar y desarrollar nuevas técnicas de preparación de catalizadores que presenten una mayor resistencia al cambio de sus propiedades físicas y químicas.

A través de diversas investigaciones, se han realizado varias propuestas para mejorar, tanto la actividad catalítica, como la resistencia de los catalizadores a las adversas condiciones de operación, algunas de las propuestas son las siguientes [14-15].

- Modificar los catalizadores con la incorporación de aditivos estabilizantes.

ANTECEDENTES

- Mejorar los soportes convencionales mediante modificación química, o el uso de materiales nuevos.
- Aplicación de nuevos precursores y promotores más activos a los empleados convencionalmente.

Los catalizadores actualmente empleados para los procesos de hidrodesulfuración profunda se componen de molibdeno depositado en un soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y son promovidos por cobalto o níquel. Estos catalizadores soportados no poseen la suficiente actividad para desulfurar las corrientes de diésel a los niveles tan estrictos que se plantean actualmente.

Algunos estudios han mostrado que se necesitan materiales aproximadamente 4 veces más activos para reducir el contenido de azufre en el diésel de 500 a 50 ppm. Por lo que es necesario un mayor desarrollo en el área de los catalizadores para alcanzar niveles ultra bajos de contenido de azufre en diésel (menores a 15 ppm).

Los componentes de los catalizadores de HDS no ha sufrido cambios considerables desde los primeros procesos; generalmente se componen de un soporte, en el cual se depositan sulfuros metálicos como especie activa, un metal que actúa como promotor y diversos agentes para mejorar la selectividad, propiedades físicas y químicas del catalizador, denominado aditivo.

2.5.1 Soporte

Los soportes son materiales porosos, de gran área superficial que proporcionan un medio sobre el cual se dispersarán los componentes activos del catalizador. Para que un soporte sea eficiente, debe ser inerte, tener buenas propiedades mecánicas, estabilidad térmica, alta área superficial específica y un tamaño de poros adecuado para que se pueda llevar a cabo la reacción dentro de los poros. El soporte más empleado en la industria es la gamma alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), ya que presenta prácticamente todas las propiedades antes mencionadas.

Debido a las necesidades actuales para satisfacer las normas, se ha dado un énfasis en buscar nuevos materiales que logren aumentar la actividad

hidrogenante en los catalizadores, tal es el caso de la creación de nuevos soportes con mejores propiedades, por lo que se ha propuesto remplazar el soporte convencional de alúmina por nuevos materiales, entre ellos, soportes de sílice meso estructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), titanía anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diversas composiciones^[16].

2.5.2 Fase activa

La fase activa es el componente más importante de los catalizadores heterogéneos, ya que es el responsable de la actividad catalítica del mismo. Sin embargo, esta fase en su forma de óxido requiere de un soporte sobre el cual pueda dispersarse, para que aumente la superficie de contacto.

Generalmente, dentro de los catalizadores de HDS se emplean sulfuros metálicos de molibdeno (MoS_2) o tungsteno (WS_2) como fases activas, promovidas con Ni o Co. El promotor es un componente que mejora las propiedades del catalizador cuando es agregado en pequeña proporción. Por lo general, como promotores se emplean metales de transición, ya que se ha probado que al ser combinados con algunas fases activas, proveen al catalizador de una mayor actividad para las reacciones de HDS.

La fase activa ha sido objeto de diversos estudios y un gran punto de debate. Aunque la presencia de láminas de MoS_2 ha sido generalmente aceptada, la función y la localización de átomos de Ni y Co ha sido el punto central de análisis. Varios modelos han sido propuestos para el papel del promotor; el modelo de intercalación de Voorhoeve^[17], el modelo de pseudo-intercalación o “decoración” de Farragher y Cossee^[18], y el modelo de control remoto o sinergia de contacto de Delmon^[19]. Actualmente el modelo de mayor aceptación es el modelo denominado “CoMoS”, en el que los átomos de Co “decoran” las orillas de las láminas de MoS_2 (**Figura 2.4**). Este modelo fue propuesto por Ratnasamy y Sivanskar^[20], pero Tøpsoe y Tøpsoe^[21] fueron los primeros en demostrar experimentalmente evidencia de este modelo en un estudio de adsorción de NO.

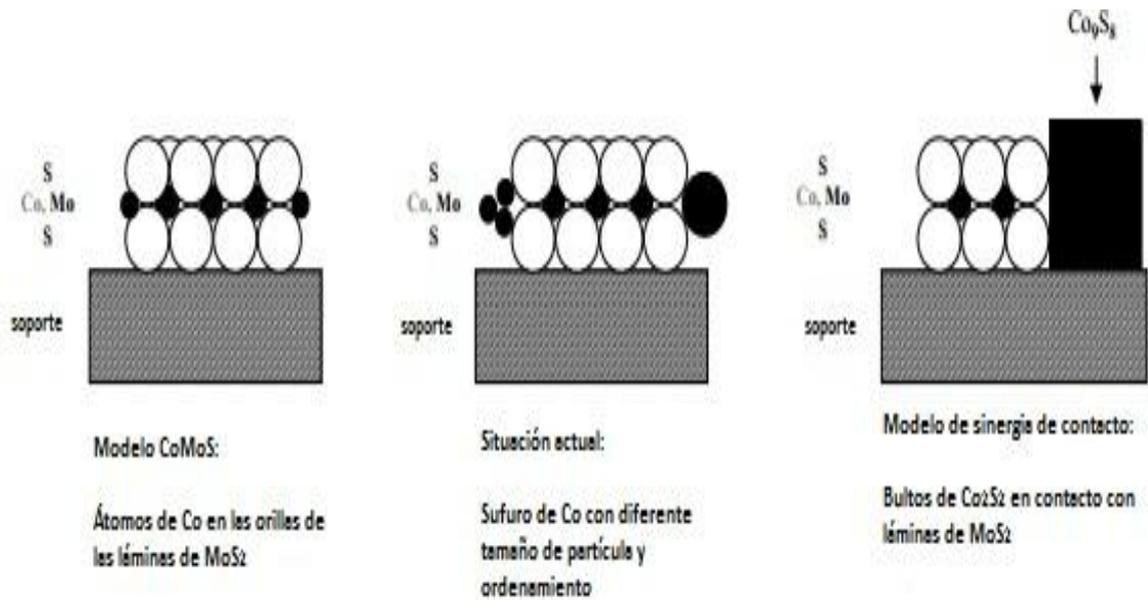


Figura 2.4. Relación entre los diferentes modelos propuestos para la fase activa de catalizadores de CoMo ^[21].

Átomos del promotor ubicados en las orillas de los cristales de MoS₂ fueron directamente observados con microscopía electrónica. Evidencia de fases similares para catalizadores promovidos con Ni (NiMoS), fueron demostradas por Tøpsoe ^[8].

En la **Figura 2.5** se ilustran las diferentes fases que pueden encontrarse en los catalizadores de Co(Ni)Mo soportados en γ -Al₂O₃. Se observa que los átomos de Mo pueden encontrarse coordinados con átomos de azufre y promotor, formando las especies MoS₂ y Co(Ni)-Mo-S, así mismo, el promotor puede encontrarse aglomerado sobre la superficie del soporte o como átomos de Co o Ni intercalados en el soporte.

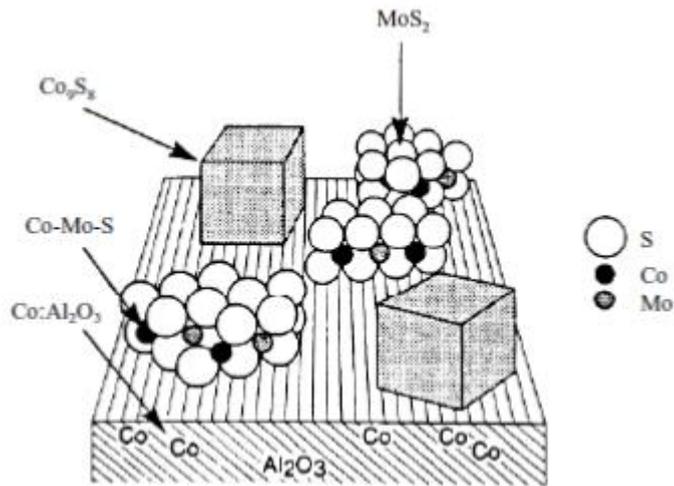


Figura 2.5. Representación de las fases presentes en los catalizadores de Co(Ni)-Mo-S soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ^[21].

El modelo propuesto por Daage y Chianelli ^[22] denominado “Rim–Edge” propone que para capas de láminas de MoS_2 apiladas, la capa superior e inferior (sitios “rim” o borde) son responsables de los procesos de HID e DSD, mientras que las capas intermedias (sitios “edge” u orilla) son responsables de los procesos de HID. (**Figura 2.6**)

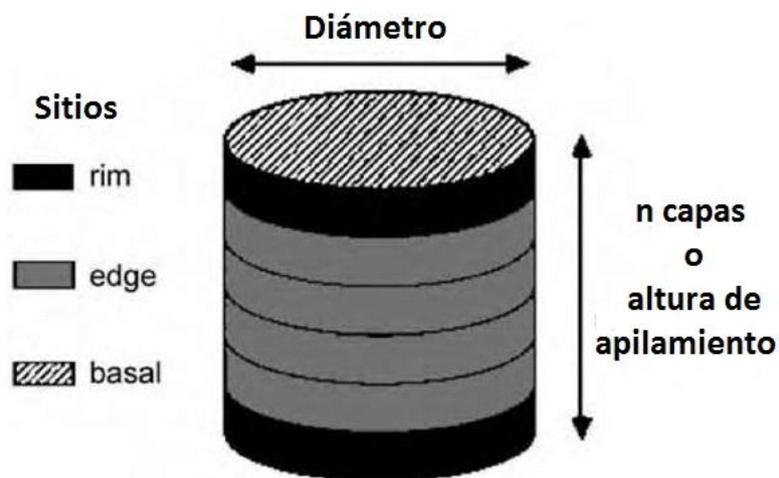


Figura 2.6. Relación entre los diferentes modelos propuestos para la fase activa de catalizadores de CoMo ^[8].

La actividad de catalizadores para HDS se ve seriamente afectada por la dispersión y la morfología de la fase activa. La interacción del sulfuro de metal

de transición (Mo, W, etc.) con el soporte tiene una fuerte influencia en la dispersión y morfología de la fase activa.

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el más utilizado, debido a su fuerte interacción con el Mo, lo cual resulta en una alta dispersión y alta estabilidad de la fase activa. Otros soportes como SiO_2 y TiO_2 , han sido probados por diversos autores ^[8,23]. En general, el SiO_2 ha presentado pobre dispersión de MoS_2 debido a una débil interacción, consecuencia de esto se ha reportado baja actividad para HDS ^[23].

Por su parte, TiO_2 presenta una interacción más fuerte con Mo que el SiO_2 y ha probado ser un soporte prometedor para HDS^[24].

2.6 Materiales nanoestructurados

En las últimas décadas se han encontrado numerosas aplicaciones para este tipo de materiales, y como muchas de ellas tienen importancia en áreas clave como farmacia, medicina, bioseguridad, ingeniería ambiental, química, etc., ha surgido un gran interés por desarrollar mejores técnicas para su síntesis y caracterización estructural. Debido a la diversidad de aplicaciones de los nanomateriales, la nanotecnología se ha convertido en un área de intensos estudios, ya que ofrece el potencial para diseñar, sintetizar y controlar a escala nanométrica (1 a 100 nm) gran variedad de productos.

Particularmente, en la industria química, el uso de nanomateriales se ha extendido considerablemente en las investigaciones en catálisis y polímeros. En catálisis, desde la década de 1960 se reportaban ejemplos de partículas diminutas dispersas sobre óxidos metálicos, con excelentes propiedades catalíticas para diversas reacciones químicas. Estos materiales poseen una gran habilidad para adsorber e interactuar con átomos, iones y moléculas en su amplia área superficial. Además presentan un arreglo estructural definido y contienen una porosidad muy amplia, función de la estructura propia del material.

Mediante diversos estudios, estos materiales han presentado una gran ventaja ante los soportes comunes, ya que han mostrado propiedades texturales muy

superiores, una gran estabilidad térmica, amplias distribuciones de tamaño y volumen de poros ^[25].

2.7 Nanotubos de titanato (TNT)

Los cristales de TiO_2 han atraído particular atención debido a sus múltiples aplicaciones. Este material se utiliza básicamente como un semiconductor en la construcción de dispositivos electrónicos, sensores, fabricación de pigmentos y recubrimientos, como foto-catalizador en la degradación de compuestos orgánicos en procesos de protección ambiental, como catalizador y/o soporte de catalizadores en diversos procesos, como material fotosensible en la fabricación de celdas de combustible y celdas solares, textiles, plástico, conservadores y colorantes alimenticios, entre otras aplicaciones. Por ello, el TiO_2 se considera un material altamente atractivo en la industria química, principalmente en la industria catalítica. El óxido de titanio existe comúnmente en tres fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita ^[26]. La principal desventaja que reporta este material, es una área superficial específica muy baja ($<100 \text{ m}^2/\text{g}$), limitando su aplicación en catálisis. Por esta razón muchos esfuerzos se han dedicado a la síntesis del óxido de titanio con alta área superficial. Controlando el tamaño de partícula, morfología y arreglo estructural, se podrían mejorar las propiedades catalíticas.

Desde el descubrimiento de los nanotubos de carbón por Iijima ^[27], muchas investigaciones han conducido al desarrollo de materiales tubulares a nanoescala con novedosas propiedades que son relevantes para la industria, en particular los nanotubos de óxido de titanio.

Se han estudiado diversos métodos para la obtención de los nanotubos de óxido de titanio, con ellos se ha logrado incrementar el área específica de dicho material hasta $500 \text{ m}^2/\text{g}$. Algunas de estas técnicas incluyen: proceso sol-gel, oxidación anódica, electrodeposición, deposición sonoquímica, tratamiento hidrotérmico, etc. ^[28-29]. Entre los diversos métodos químicos disponibles para la fabricación de nanotubos de TiO_2 , el procedimiento reportado por Kasuga ^[30], es el método más empleado, ya que propone una vía simple para la producción

ANTECEDENTES

de nanotubos de alta pureza, con morfología controlada y producción a gran escala. El método consiste en un tratamiento hidrotérmico de polvo de TiO_2 con una solución acuosa de NaOH 10 molar a diferentes temperaturas y tiempos de reacción. Dependiendo del precursor empleado, se han obtenido nanotubos con diferentes estructuras, tamaño y áreas superficiales ^[30].

El mecanismo de formación de los nanotubos aún no ha sido aclarado, pero se ha explicado mediante un enrollamiento de las estructuras laminares del titanato de sodio que ocurre durante una etapa de intercambio iónico y de neutralización. En la **Figura 2.7** se representa esquemáticamente este modelo.

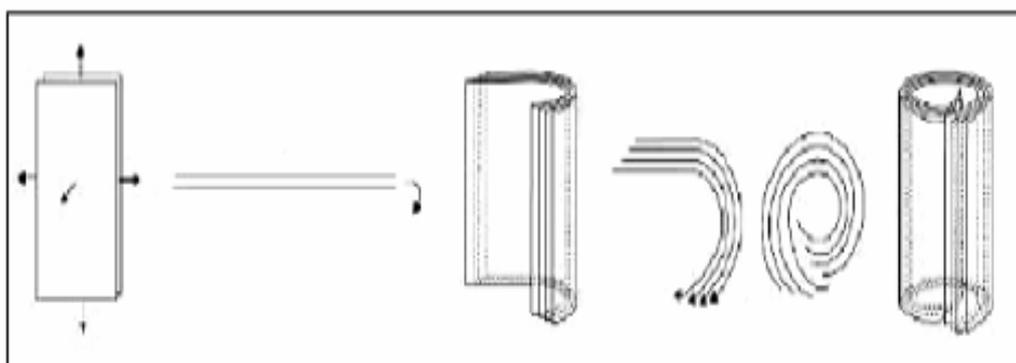


Figura 2.7. Mecanismo de formación de nanotubos de titanato ^[31].

2.8 Agente ligante

Un agente ligante es una molécula con dos o más pares de electrones, que puede actuar como base de Lewis con el fin de formar enlaces ácido-base con un ion metálico.

Los ligantes de coordinación más comunes usados en soluciones acuosas durante la preparación de catalizadores para HDS son el ácido cítrico (AC), ácido nitriloacético (NTA por sus siglas en inglés) y ácido etilendiaminotetraacético (EDTA por sus siglas en inglés), sus estructuras se presentan en la **Figura 2.8**.

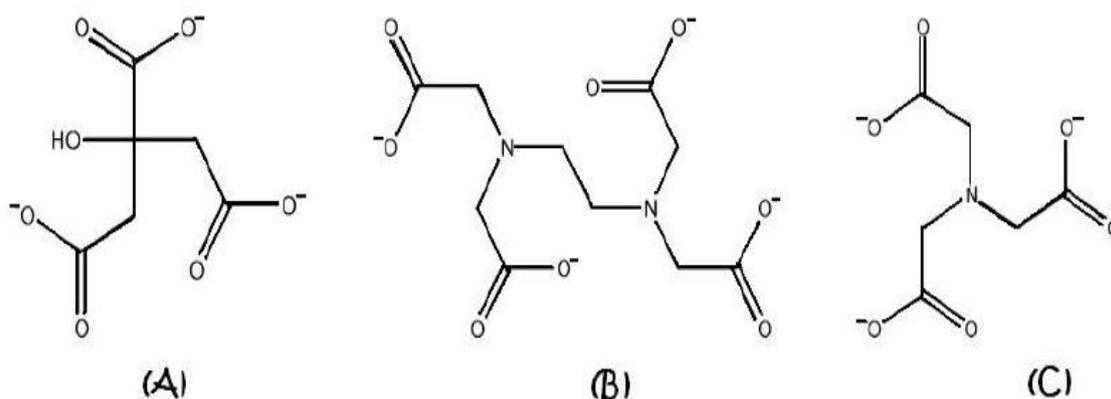


Figura 2.8. Aniones de algunos agentes ligantes:
 A) Ácido cítrico B) EDTA C) NTA ^[32]

Estudios recientes han demostrado importantes mejoras en el desarrollo de catalizadores para HDS, empleando soluciones acuosas conformadas por iones de metales coordinados con agentes ligantes brindan precursores adecuados para la preparación de catalizadores heterogéneos.

Algunos agentes ligantes, como EDTA, NTA o AC, son moléculas que tienen dos o más pares de átomos que pueden unirse a un catión metálico para formar un complejo. Al interactuar con los cationes en solución, los agentes ligantes pueden ser empleados para preparar soluciones metálicas para catalizadores.

La adición de agentes ligantes a catalizadores para HDS ha dado resultados favorables. Se ha observado una mejor dispersión de las especies activas sobre la superficie del soporte, mejorando considerablemente la actividad catalítica y selectividad del catalizador ^[33].

Recientes investigaciones han mostrado que el uso de ácido cítrico, en la síntesis de catalizadores de MoP, ha incrementado el área superficial del catalizador, resultando en un catalizador con mayor actividad para la descomposición de hidracina ^[34].

3. OBJETIVOS

Objetivo General

Evaluar el efecto de materiales nanoestructurados de titanía como soporte y la incorporación de ácido cítrico (AC) como agente ligante en la preparación de catalizadores NiMo en la actividad y selectividad en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) profunda.

Objetivos Particulares

- Sintetizar los soportes de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y los nanotubos de titanato (TNT).
- Preparar catalizadores de NiMo con la fase activa (MoO_3) y promotor (NiO).
- Preparar lotes de catalizadores empleando ácido cítrico como agente ligante durante la etapa de impregnación.
- Caracterizar los soportes y catalizadores de mediante las técnicas de fisisorción de N_2 , difracción de rayos X de polvos (DRX), microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS UV-Vis), reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM),
- Evaluar el desempeño catalítico de los materiales preparados en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT.
- Determinar y comparar la selectividad de los catalizadores, debido:
 - a) la naturaleza del soporte.
 - b) la adición de ácido cítrico (AC) como aditivo.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se describen los procedimientos experimentales empleados para la síntesis de soportes y catalizadores empleados en este trabajo, así mismo, se dará una breve descripción de las técnicas utilizadas para su caracterización, activación y evaluación de la actividad catalítica.

4.1 SÍNTESIS DE LOS SOPORTES

4.1.1 γ -Alúmina

El soporte convencional de γ -alúmina (γ -Al) se obtuvo a partir de la calcinación de Bohemita "Catapal B" durante 4 horas con una velocidad de calentamiento en una mufla de temperatura controlada^[35].

4.1.2 Nanotubos de titanato

Los nanotubos de titanato (TNT), fueron sintetizados mediante un tratamiento hidrotérmico alcalino a partir de TiO_2 anatasa, siguiendo el procedimiento establecido en la literatura^[30].

Los reactivos empleados para la síntesis de TNT fueron: TiO_2 comercial (Aldrich, PM=79.90 g/gmol), hidróxido de sodio (Distribuidora Química ALVI. Lentejas Q.P. Ensayo: 95 % mín. Carbonatos 3% máx.) y ácido clorhídrico (HCl, Baker 36.5-38%).

Se pesaron 10 g de polvo de TiO_2 comercial y fue depositado en un reactor autoclave. Posteriormente se agregó 150 ml de una solución de NaOH 10 M, y se mantuvo a una temperatura de 140°C por 20 horas.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Finalmente, el producto fue filtrado a vacío para después ser secado a temperatura ambiente durante un día, para su posterior secado a 120 °C por 6 horas.

En este trabajo se utilizó el nanopolvo de TiO₂ anatasa (NP) con un tamaño de partícula menor a 25 nm (Aldrich) a manera de soporte, para ser comparado con la titania comercial empleada para la síntesis del soporte de nanotubos de titanato.

4.2 SINTESIS DE CATALIZADORES DE NiMo

Una vez que se sintetizaron los soportes, se procedió a preparar el catalizador de NiMo por el método de impregnación incipiente, el cual consiste en incorporar una cantidad específica de metales en soluciones acuosas a los soportes de acuerdo con el volumen de impregnación del sólido.

Los catalizadores preparados para este trabajo presentan la siguiente composición nominal: 12% peso de MoO₃ y 3% peso de NiO.

Antes de impregnar los metales al soporte, es necesario conocer la cantidad máxima de líquido que puede depositarse sobre éste antes de que todos sus poros estén llenos, esta cantidad es denominada “volumen de impregnación”, y es una cantidad específica para cada soporte. Para conocer este valor, se agregó agua destilada gota a gota sobre el soporte, hasta que su superficie ha sido humedecida en su totalidad.

En la **Tabla 4.1** se presentan los volúmenes de impregnación para cada soporte.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 4.1. Volumen de impregnación de los soportes.

Soporte	Volumen de impregnación
γ -Al	0.8 ml/g
TNT	1.5 ml/g
NP	0.6 ml/g

Una vez calculados los volúmenes de impregnación para cada soporte, se procedió a preparar una disolución con los precursores heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (HMA Merck, 99% pureza) y nitrato de níquel $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Baker). Para cada soporte se emplearon diferentes cantidades de sales, ya que estas varían en función del volumen de impregnación.

Una vez preparadas las soluciones, se pesó un gramo de soporte y se agregó gota a gota la cantidad equivalente a su volumen de impregnación de la solución correspondiente a cada soporte.

Los sólidos impregnados, se dejaron secar a temperatura ambiente durante 12 horas para evaporar el solvente. Una vez transcurrido este tiempo, los catalizadores fueron calcinados con dos diferentes rampas de temperatura. En las **Tablas 4.2 y 4.3** se presentan las rampas de calentamiento empleadas para los catalizadores sintetizados.

Tabla 4.2. Programa de calcinación para catalizadores soportados sobre NP y γ -Al.

Rampa	Tiempo (h)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura final (°C)
1	6 h	1°C/min	100°C
2	4 h	3°C/min	500°C

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Tabla 4.3. Programas de calcinación para catalizadores soportados sobre TNT.

Rampa	Tiempo (h)	Velocidad de calentamiento (°C/min)	Temperatura final (°C)
1	6 h	1°C/min	100°C
2	2 h	1°C/min	350°C

Los catalizadores de NiMoAC fueron sintetizados de acuerdo con el procedimiento anteriormente descrito, con la diferencia de que el proceso de impregnación se realizó a un pH básico y las soluciones a impregnar contenían además ácido cítrico (AC. Merck 99.5% de pureza) como agente ligante de coordinación.

Para fines de este trabajo, los catalizadores preparados serán nombrados bajo la siguiente nomenclatura:

Tabla 4.4. Nomenclatura de los catalizadores preparados.

Catalizador	Nomenclatura
Catalizador NiMo soportado en nanotubos de titania adicionando con ácido cítrico.	NiMo/TNT AC
Catalizador NiMo soportado en nanotubos de titania sin ácido cítrico.	NiMo/TNT
Catalizador NiMo soportado en nanopolvo de titania adicionando con ácido cítrico.	NiMo/NP AC
Catalizador NiMo soportado en nanopolvo de titania sin ácido cítrico.	NiMo/NP
Catalizador NiMo soportado en γ -alúmina adicionado con ácido cítrico.	NiMo/ γ -Al AC
Catalizador NiMo soportado en γ -alúmina sin ácido cítrico.	NiMo/ γ -Al

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los cálculos necesarios para la preparación de las soluciones precursoras para la síntesis de los catalizadores se presentan en el **Anexo 1**.

4.3 CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas de caracterización son herramientas útiles para obtener más información acerca de la estructura, morfología, textura y propiedades texturales de los materiales sintetizados. Los catalizadores y los soportes preparados en este trabajo fueron analizados mediante las técnicas que se describen a continuación.

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

Este método se empleó para determinar las siguientes propiedades:

- Área específica; S_{BET} [m^2/g].
- Área de microporos; S_{μ} [m^2/g].
- Volumen total de poros; V_p [cm^3/g].
- Volumen de microporos; V_{μ} [cm^3/g].
- Diámetro de poro de adsorción [Å].
- Diámetro de poro de desorción [Å].

Esta técnica proporciona información sobre las características texturales de un material, basándose en la propiedad que presentan las moléculas de un gas para ser atraídas por la superficie de cualquier sólido y de algunos líquidos.

La adsorción física o fisisorción es un fenómeno donde se fijan las moléculas de una fase fluida (adsorbato) a la superficie de un sólido (adsorbente) mediante fuerzas de interacción tipo de Van der Waals. Este proceso se lleva a cabo a la temperatura del nitrógeno líquido (-196°C) y presiones bajas (menores a 1 atm) ^[13].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta técnica tiene como fundamento el concepto propuesto por Brunauer, Emmet y Teller (BET) para encontrar una relación entre el volumen del gas físicamente adsorbido y el área superficial total del adsorbente.

La fisisorción de N_2 , fue utilizada en este trabajo para determinar las características texturales de soportes y catalizadores sintetizados. Las mediciones se llevaron a cabo en el equipo ASAP 2020 de Micromeritics.

El procedimiento llevado a cabo consiste en dos etapas; previo al análisis, las muestras se deben degasificar durante un periodo de 5 horas a presión de vacío del orden de 10^{-4} torr, para eliminar cualquier traza de algún gas adsorbido en la superficie de la muestra.

Una vez degasificada, la muestra a analizar se sumerge en un baño de nitrógeno líquido, posteriormente, se introduce una corriente de N_2 gaseoso, y comienza a adsorberse sobre la superficie del material, dando paso a la medición de la isoterma de adsorción. Terminado el análisis, la presión se disminuye con el fin de desorber el gas del material.

La isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno, se construye a partir de los datos de volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa (P/P_0). La forma de la gráfica variará dependiendo del tamaño de los poros y la interacción entre el adsorbato y el adsorbente.

La forma de las isotermas depende de la textura porosa del sólido. Según la clasificación de la IUPAC, existen cinco tipos de isotermas (mostradas en la Figura 4.1) ^[13].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

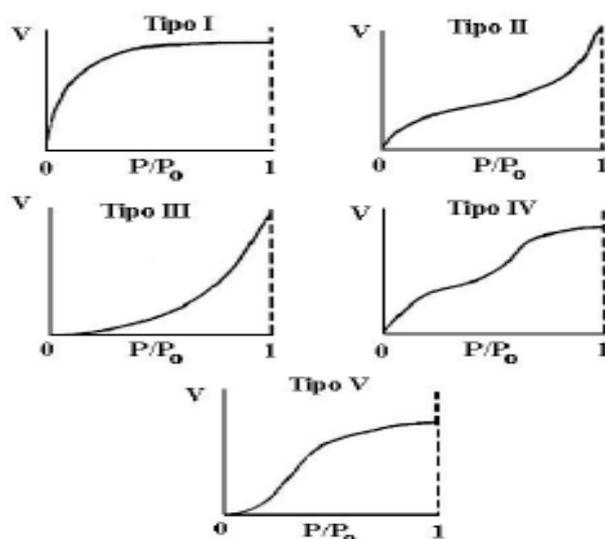


Figura 4.1. Isothermas de adsorción de N_2 ^[13].

- La isoterma tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas y es la que muestran los sólidos microporosos.
- La isoterma tipo II es característica de sólidos macroporosos o no porosos con fuertes interacciones con el adsorbato.
- La isoterma tipo III ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja.
- La isoterma tipo IV es característica de sólidos mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias y ocurre mediante un mecanismo de condensación capilar.
- La 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^[13].

La desorción del adsorbato se realiza a presiones menores que la condensación capilar, ésta se realiza después de la saturación, provocando un fenómeno conocido como histéresis, el cual se debe a la forma de los poros. La IUPAC reconoce cuatro tipos de histéresis. (Figura 4.2)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

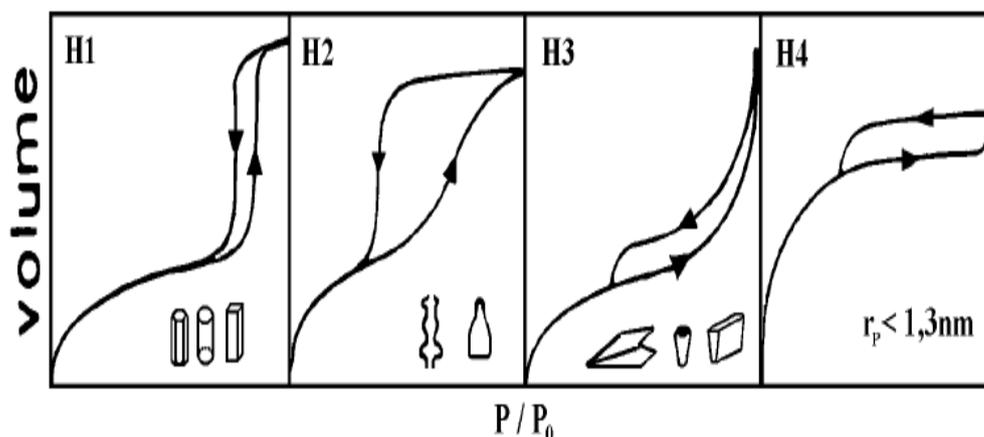


Figura 4.2. Tipos de histeresis comunes en isoterma de adsorción de N_2 ^[36].

- La histeresis tipo H1 es característica para sólidos con poros de tipo capilares de forma tubular, con aperturas en ambos extremos, y de capilares con forma de canales aglomerados compactos.
- La histeresis tipo H2 se presenta en sólidos con una distribución de poros de formas cilíndricas diferentes y no ordenadas.
- La histeresis tipo H3 es característica de materiales con poros en forma de cunetas, conos o placas paralelas.
- La histeresis tipo H4 se presenta en sólidos con cuyos poros presentan un radio menor que 1.3 nm,

El modelo empleado para determinar el valor del área superficial de los catalizadores, fue el modelo de multicapas adsorbidas sobre un sólido, propuesto por Brunauer-Emmet-Teller (BET).

Una interpretación cualitativa de las isoterma se puede lograr aplicando los principios físicos y los modelos del proceso de adsorción. Brunauer, Emmett y Teller suponen que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores y que la adsorción física es en varias capas (multicapas), es decir, que el calor de evaporación de las moléculas de una capa es igual a la energía de condensación del adsorbato sobre la capa precedente y que el calor de

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

adsorción de todas las capas restantes es igual al calor de licuefacción del adsorbato. En la isoterma de adsorción de un gas en equilibrio termodinámico existe un cierto número de moléculas de gas adsorbidas sobre la superficie del sólido; este número de moléculas puede convertirse a un volumen adsorbido a condiciones normales de presión y temperatura, empleando para ello la ecuación de los gases ideales. Si se fija la temperatura es posible variar la presión de equilibrio teniéndose un valor de volumen adsorbido para cada presión [37].

La Ecuación 4.1 describe la forma lineal de la ecuación de BET:

$$\frac{P/P_0}{V_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{C*V_m} + \frac{(C-1)}{C*V_m} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Dónde:

P = Presión del gas en equilibrio con las capas adsorbidas.

P_o = Presión de saturación del adsorbato.

V_a = Volumen de gas adsorbido a la presión P a condiciones STP

V_m = Volumen de gas requerido para formar la monocapa.

C = K₁/K = Constante que relaciona el equilibrio de adsorción de la formación de la primer capa adsorbida (K₁) con la constante de equilibrio (K).

La mayoría de las determinaciones de BET son realizadas a 77 K (-196 °C) en presencia de nitrógeno líquido. Como la adsorción es efectuada a una temperatura constante, es decir, a la temperatura de licuefacción del adsorbato, las curvas obtenidas experimentalmente son llamadas isotermas de adsorción, obteniendo el volumen de las monocapa mediante la Ecuación 4.2.

$$V_m = V_{STP} \frac{(1-P)}{P_0} \quad (\text{Ec. 4.2})$$

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Dónde:

V_m = Volumen de gas requerido para la formación de la monocapa [mL/g].

P = Presión absoluta de nitrógeno [mm Hg].

P_o = Presión de saturación [mm Hg].

V_{STP} = Volumen a condiciones estándar de presión y temperatura [mL/g].

Para calcular el área superficial a partir de las Ecuaciones 4.1 y 4.2 es necesario tener una curva de calibración con datos experimentales. Para valores de presión relativa (P/P_o) entre 0.05 y 0.35 se obtiene una recta; la pendiente y la ordenada al origen permiten calcular la superficie específica del sólido, según la Ecuación 4.3.

$$S_{BET} = \frac{V_m}{V} \times N_A \times \sigma \quad (\text{Ec. 4.3})$$

Dónde:

S_{BET} = Área superficial específica [m²/g].

N_A = Número de Avogadro (6.022x10²³ moléculas/mol).

V = Volumen molar del gas a condiciones STP [mL/mol].

V_m = Volumen de gas requerido para la formación de la monocapa [mL/g].

σ = Área ocupada por una molécula de nitrógeno adsorbida (16.2x10²⁰ m²/molécula).

La distribución de diámetro de poro de adsorción y desorción se realizó por el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH). La gráfica de $dV/d\log D$ en función de diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) o de desorción (D_{des}), proporciona la distribución de diámetro de poro correspondiente.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

4.3.2 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La microscopía electrónica de barrido (Scanning Electron Microscopy, SEM por sus siglas en inglés) es un método de análisis que emplea un rayo de electrones de alta energía que generan diferentes señales al entrar en contacto con la superficie de un sólido. Las señales procedentes de la interacción de los electrones con el sólido, revelan información acerca de la morfología externa (textura) y composición química del sólido ^[38].

Esta técnica resulta especialmente útil en un análisis cualitativo de la composición química de los catalizadores sintetizados. La composición química de los materiales sintetizados en el presente trabajo fue determinada con un microscopio de barrido marca JEOL 5900 LV equipado con un aditamento OXFORD ISIS para análisis químico.

4.3.3 Difracción de rayos X de polvos (DRX)

Esta técnica resulta útil para determinar la estructura cristalina de un material, ya que cada sólido cristalino presenta un patrón de difracción característico que puede ser usado para caracterizarlo.

El fenómeno de difracción ocurre cuando una onda encuentra una serie de obstáculos separados regularmente, que son capaces de dispersar la onda y se encuentran separados por distancias comparables en magnitud a la longitud de onda.

Los rayos X son una forma de radiación electromagnética que tiene elevada energía y corta longitud de onda; del orden de los espacios interatómicos de los sólidos ^[39]. Cuando un haz de rayos X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en su trayecto (Figura 4.3)

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

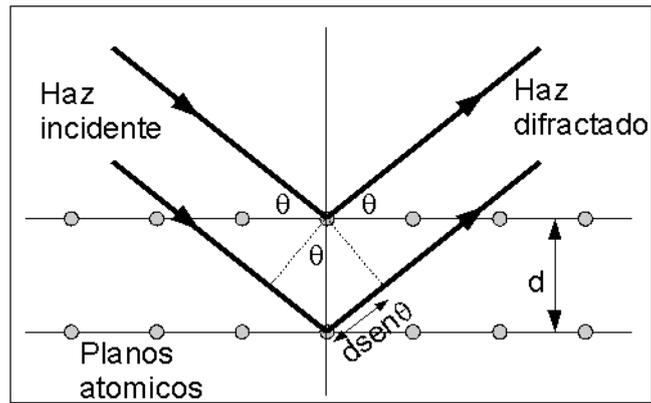


Figura 4.3. Difracción de rayos X por dos planos ^[40].

Dentro de una estructura cristalina se encuentran diferentes planos que proporcionan señales en un análisis de difracción, la forma más común de designar planos en una estructura cristalina es mediante los índices de Miller. Para una superficie tridimensional, se requiere de tres índices para delimitar un plano, estos se designan como h , k y l . Los índices de Miller son enteros positivos, negativos o cero ^[40]. En la Figura 4.4 se presentan algunos índices de Miller:

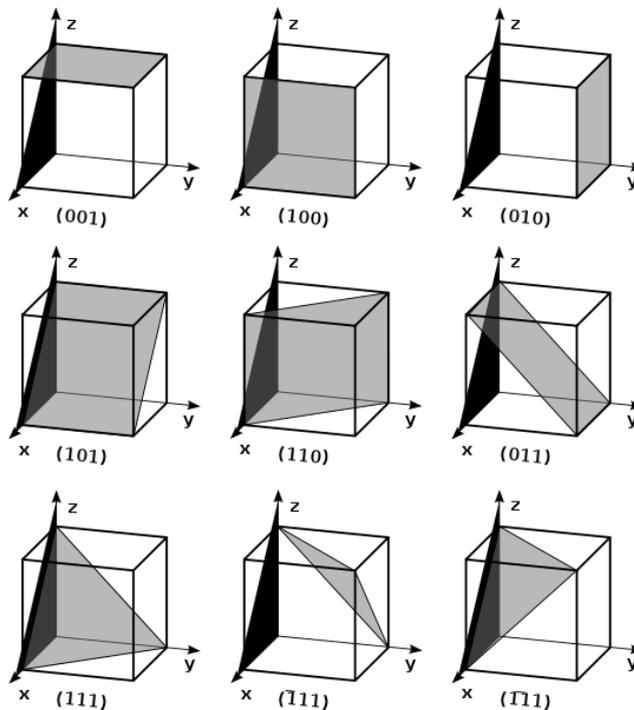


Figura 4.4. Planos representativos de algunos Índices de Miller ^[50].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

W.L. Bragg visualizó la difracción de rayos X en términos de reflexiones provenientes de los planos de un cristal, dando como resultado una relación conocida como la “Ley de Bragg”. (Ecuación 4.10)

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin\theta \quad (\text{Ec. 4.4})$$

Dónde:

θ = Ángulo entre el plano de átomos y el haz incidente.

n = Orden de difracción (1, 2,3...).

d_{hkl} = Espacio entre dos planos de átomos definidos con los índices de Miller.

λ = Longitud de onda del haz (Å).

La identificación de especies cristalinas a partir de los difractogramas se lleva a cabo por una comparación del patrón de difracción obtenido con una base de datos de difractogramas de diferentes compuestos conocido como JCPDS (Joint Committe of Powder Diffraction Standars), contra el que se comparan los datos experimentales (distancia entre planos e intensidad relativa con las tarjetas).

Para la caracterización de los materiales por esta técnica, cada muestra fue pulverizada e insertada en un porta muestras. La determinación se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en escala de 2 θ con una velocidad de 1° (2 θ)/min.

4.3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

Esta técnica permite caracterizar los soportes y los catalizadores, con el propósito de obtener información acerca de la coordinación de las especies presentes.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

El fundamento físico de éste método de caracterización involucra la absorción de radiación ultravioleta-visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 nm ^[41]. La luz visible o UV es absorbida por los electrones de valencia, estos son promovidos a estados excitados (de energía mayor). Al absorber radiación electromagnética de una frecuencia adecuada, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. Las diferencias entre energías varían entre los diferentes orbitales moleculares ^[41].

La reflectancia difusa depende de la proyección de un rayo enfocado proveniente de un espectrómetro en una muestra donde es reflejado, dispersado y transmitido a través de un material muestra. La luz difusa que no fue absorbida por la muestra es recolectada en un accesorio y dirigida a un detector óptico. Solo la parte del rayo que es disperso dentro de una muestra y regresa a la superficie es considerada como reflectancia difusa.

Los espectros de reflectancia difusa de Mo tetraédrico, se encuentran presentes en una longitud de onda entre 260 y 280 nm, mientras que el Mo octaédrico, presenta una banda de absorción entre 300 y 320 nm ^[42]. Adicionalmente, ambas especies presentan una segunda banda de absorción aproximadamente en 220 nm.

A partir de los espectros de reflectancia difusa, es posible determinar un parámetro conocido como “Energía de Borde” (E_g), el cual está relacionado con la dispersión de las especies de óxido presentes en la superficie del catalizador. Para obtener el valor de la energía de borde se construye la gráfica $[FR_{\infty}hv]^2$ vs hv .

Los espectros de reflectancia difusa se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-Vis.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

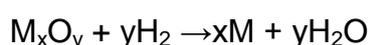
4.3.5 Reducción a Temperatura Programada (TPR)

La técnica TPR (Temperature Programmed Reduction, por sus siglas en ingles), es ampliamente utilizada en la caracterización de sólidos, ya que brinda información acerca de la coordinación y la dispersión de los óxidos de las especies metálicas presentes en el catalizador.

La técnica TPR proporciona información cuantitativa acerca de la reductibilidad de los óxidos presentes en la superficie, así como la heterogeneidad de la reductibilidad de estos óxidos.

Esta técnica se lleva a cabo en presencia de una mezcla de gases reductores (típicamente se emplea una solución del 3 al 17% de hidrógeno diluido en argón o nitrógeno) que fluye sobre la muestra. Un detector de conductividad térmica (TCD) se usa para medir cambios en la conductividad térmica de la corriente gaseosa. La señal que proporciona el TCD es convertida a concentración activa del gas usando un sistema de calibración (propio para cada instrumento de medición). Al integrar el área bajo la curva de concentración vs tiempo (o temperatura), se obtiene el volumen total de gas (H₂) consumido.

La **Figura 4.4** muestra un perfil de reducción para una reacción donde M_xO_y es un óxido metálico.



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

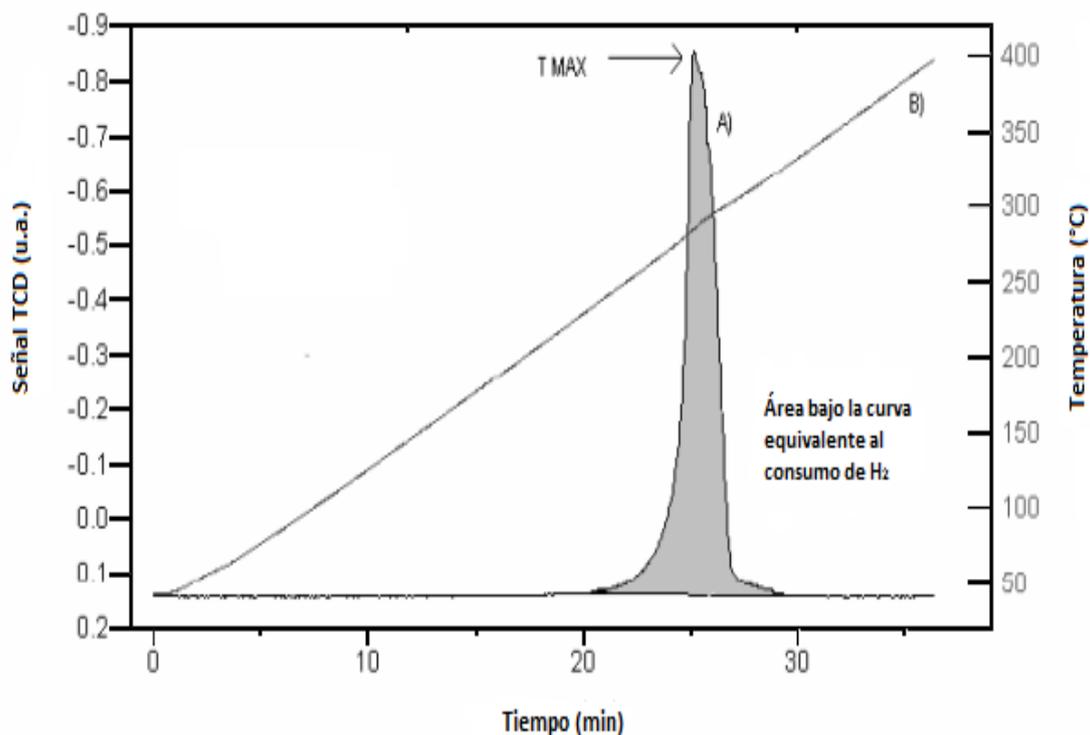


Figura 4.3. Perfil de reducción para un óxido metálico. El pico “A” muestra la señal de TCD como función del tiempo. El punto “B” muestra la temperatura como función del tiempo durante un calentamiento de temperatura ambiente hasta 400°C.

En los catalizadores sintetizados para este trabajo, se depositaron óxidos de molibdeno (MoO_3) y níquel (NiO).

La especie Mo^{6+} presenta dos etapas de reducción:



Por su parte, la especie Ni^{2+} , presenta una sola etapa de reducción:



Mediante el empleo de esta técnica, se puede conocer la cantidad de hidrogeno consumido durante las reacciones de reducción, a partir de este dato se estimó el grado de reducción (α), que es una relación entre el consumo de

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

hidrógeno experimental y el consumo de hidrógeno teórico ^[43], como se representa mediante la Ecuación 4.5.

$$\alpha = \frac{\text{consumo experimental de } H_2}{\text{consumo teórico de } H_2} \quad (\text{Ec. 4.5})$$

El cálculo del consumo teórico de hidrógeno se muestra en el **Anexo 4**.

Previo a la realización de este análisis, se eliminó cualquier traza de agua contenida en las muestras, los catalizadores soportados sobre γ -Al y NP, fueron calentados a 400°C durante un tiempo de 3 horas, con una velocidad de calentamiento de 10°C/min, mientras que los catalizadores soportados sobre TNT fueron secados a 400°C durante 1 hora a una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La muestra fue depositada en un reactor especial de cuarzo, y se circuló una corriente de 10 mL/min de la mezcla H₂-Ar (10% vol. De H₂). Posteriormente, se inició el calentamiento desde temperatura ambiente hasta 1000°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min.

Los termogramas de reducción presentados en este trabajo fueron obtenidos en un equipo Autochem II 2920, equipado con un detector de conductividad térmica marca Micromeritics.

4.3.6 Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

La microscopía electrónica de transmisión (Transmission Electron Microscopy, por sus siglas en inglés) se realiza en un microscopio que emplea una serie de lentes electromagnéticas para manipular un rayo de electrones generado a un alto potencial eléctrico (pueden ser voltajes desde 100 hasta 1250 kV) en un filamento calentado eléctricamente ^[44].

La calidad de la imagen generada depende de la longitud de onda de los electrones. Cuando un rayo de electrones penetra una muestra, los patrones de difracción revelan la estructura de la muestra observada. Analizando la imagen y el patrón de difracción, se obtiene información útil acerca de la estructura y morfología de los materiales ^[45].

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Esta técnica fue empleada para realizar una caracterización de la estructura y morfología de los soportes preparados.

Una aplicación adicional, es la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM (por sus siglas en inglés High Resolution Transmission Electron Microscopy), que brinda información de la estructura local de un material y sus irregularidades en escala atómica ^[46].

Con esta técnica, es posible apreciar la morfología de la fase activa en la superficie de los catalizadores; es decir, el tamaño y apilamiento de los cristales de MoS₂. La importancia de la morfología de la fase sulfurada radica en la influencia que ejerce sobre la actividad y la selectividad de los catalizadores ^[47].

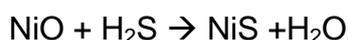
El equipo empleado para observar la morfología de los materiales preparados fue un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010, con un voltaje de aceleración de 200 kV, y una resolución de punto de 1.9 Å.

4.4 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para efectuar la evaluación de la actividad catalítica, los catalizadores se sometieron a un proceso de activación, el cual consistió en sulfurarlos con una corriente de H₂S/H₂ (15% en volumen de H₂S) con el objetivo de formar las especies catalíticamente activas: NiMoS.

Se colocó 0.15 g de los catalizadores preparados en un reactor de vidrio en forma de “U”. Se sometió a un flujo de 20 mL/min de N₂ durante 20 min, con calentamiento constante hasta alcanzar una temperatura de 150°C. Posteriormente, se hizo pasar un flujo de 15 mL/min de una mezcla de H₂S/H₂ (15% en vol. de H₂S) hasta alcanzar una temperatura de 400°C y manteniéndola durante 4 h; al finalizar este tiempo y disminuir la temperatura a 150°C, se suministró el flujo de N₂ nuevamente.

Las reacciones que se llevan a cabo en la activación de los catalizadores son las siguientes:



PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL



La actividad catalítica de los materiales elaborados, fue evaluada mediante la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en presencia de los diferentes catalizadores activados. La reacción se llevó a cabo en un reactor por lotes, en el cual se colocó 40 mL de una solución de 4,6-DMDBT (500 ppm de S) en hexadecano. La reacción se llevó a cabo a una temperatura de 300°C, en una atmósfera de H₂ a 700 psi de presión y con agitación constante. La reacción se llevó a cabo durante 8 horas, tomando una muestra del reactor cada hora, para poder analizar el avance de la reacción con un cromatógrafo de gases, por medio de este fue posible cuantificar la concentración de los reactantes y los productos.

La conversión de los productos, fue calculada con la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{[4,6\text{-DMDBT}]_0 - [4,6\text{-DMDBT}]_t}{[4,6\text{-DMDBT}]_0} \times 100 \quad (\text{Ec. 4.6})$$

Dónde: t = tiempo en el que se realizó el muestreo (0 ≤ t ≤ 8)

Las muestras recolectadas durante las 8 horas de reacción fueron analizadas con el equipo Aligent 6890 con inyección automática y columna capilar HP-1, con un detector de FID. Con los datos obtenidos del cromatógrafo, se construyeron las curvas de conversión en función del tiempo para el 4,6-DMDBT, así como las distribuciones de productos obtenidos, con la finalidad de comparar la actividad catalítica y selectividad de cada catalizador.

5. RESULTADOS

En la presente sección, se muestran los resultados obtenidos con las técnicas de caracterización previamente mencionadas para soportes y catalizadores NiMo. También se muestran los resultados de actividad y selectividad, obtenidos para cada catalizador en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

5.1 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Con el empleo de esta técnica, fue posible obtener información acerca de la composición química de los catalizadores sintetizados en este trabajo (**Tabla 5.1**). Se analizó la composición de los catalizadores, para confirmar que la composición real de los catalizadores es congruente con la composición nominal establecida del 12% en peso MoO₃ y 3% en peso de NiO.

Tabla 5.1. Composición química de los catalizadores.

Catalizador	% en peso de TiO ₂	% en peso de Al ₂ O ₃	% en peso de MoO ₃	% en peso de NiO
NiMo/TNT AC	84.98	---	12.52	2.50
NiMo/TNT	84.34	---	12.81	2.86
NiMo/NP AC	86.17	---	11.53	2.30
NiMo/NP	85.52	---	11.75	2.72
NiMo/γ-Al AC	---	84.70	11.35	3.04
NiMo/γ-Al	---	82.65	13.03	3.14

A partir de los resultados obtenidos en la tabla anterior, se puede concluir que el método empleado para la síntesis de los catalizadores resulta eficiente, ya que los valores reales de la fase activa y promotor se encuentran cercanos y en un rango aceptable a los valores establecidos.

5.2 FISISORCIÓN DE N₂

Mediante esta técnica se obtuvieron las características texturales de los soportes, así como de los catalizadores NiMo: área superficial (S_g), volumen total de poros (V_p), diámetro de poro de adsorción (D_{ads}) y desorción (D_{des}). Estos resultados se muestran en la **Tabla 5.2**.

En las **Figuras 5.1 y 5.2** se presentan las isotermas de adsorción-desorción de N₂ a -196°C para los materiales soportados sobre TNT y NP, respectivamente. La forma que presentan estas corresponde a isotermas tipo IV según la clasificación de la IUPAC, pertenecientes a materiales mesoporosos con interacciones fuertes con el adsorbato. Cabe mencionar que dichas isotermas presentan el fenómeno de histéresis, la cual es del tipo H3, indicando que los poros presentes tienen formas irregulares, formando placas paralelas o redes con tamaños de poro no uniforme ^[36].

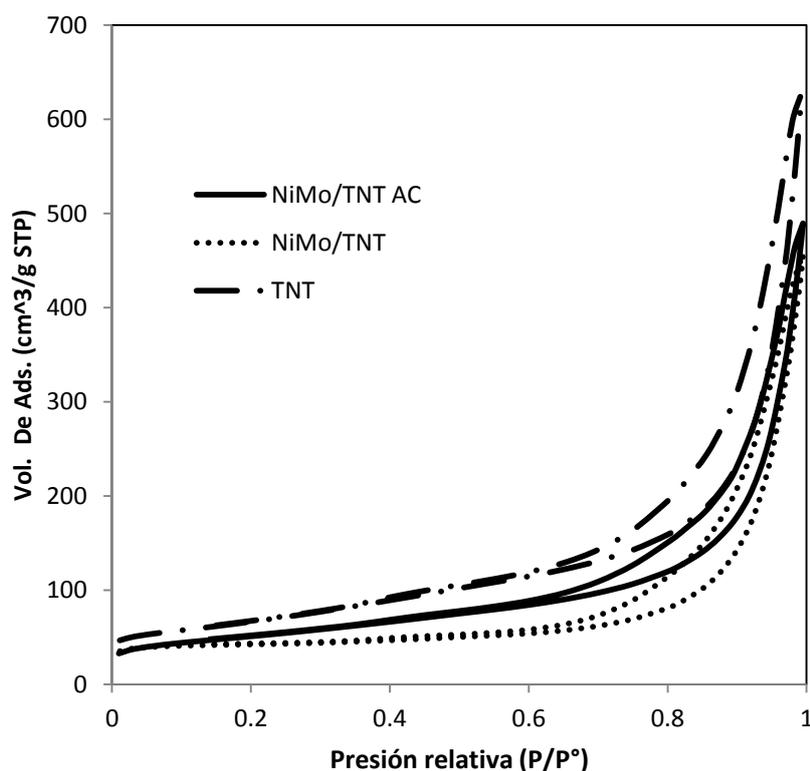


Figura 5.1. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para los materiales soportados sobre TNT.

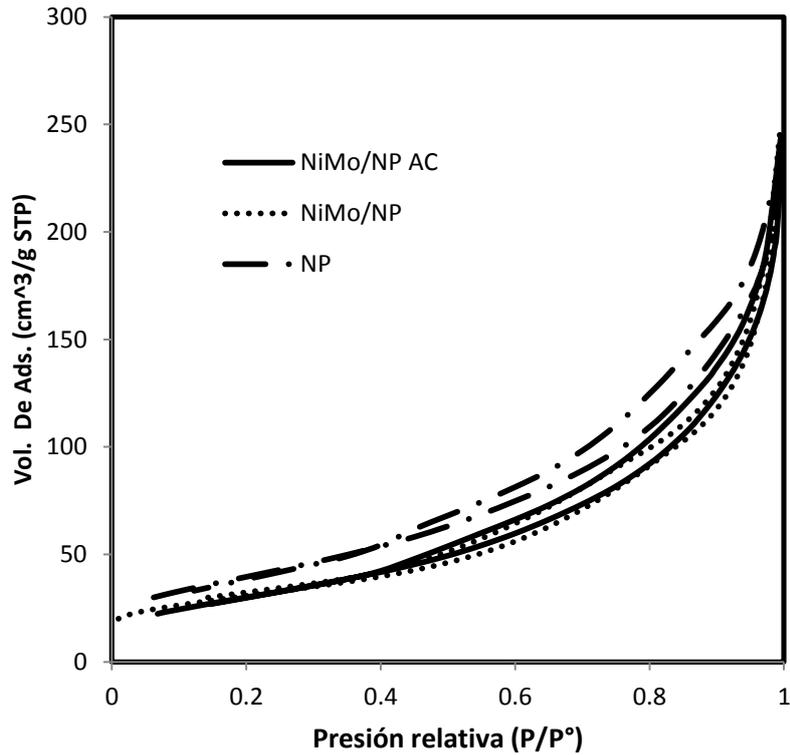


Figura 5.2. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para los materiales soportados sobre NP.

Las isothermas en la **Figura 5.3**, corresponden a los materiales soportados sobre γ -Al, estas presentan la forma característica de la isoterma tipo IV, indicando que se trata de materiales mesoporosos. Estas isothermas también presentan el fenómeno de histéresis, en este caso, correspondiente al tipo H2 ^[42], indicando que los poros dentro de la γ -Al no tienen una forma definida ^[36].

Las isothermas de los catalizadores presentan la misma forma característica que la de sus respectivos soportes, lo que indica que la adición de metales (Mo y Ni) fue homogénea. No se modificó la forma de los poros dentro de los soportes.

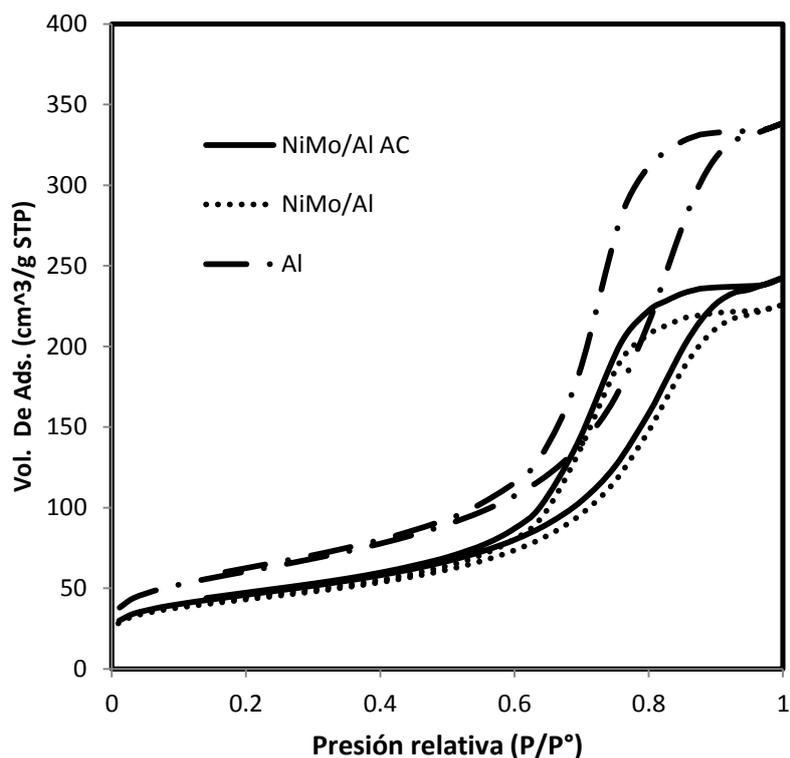


Figura 5.3. Isotherma de adsorción-desorción de N₂ para los materiales soportados sobre γ -Al.

5.2.2 Propiedades texturales

En la **Tabla 5.2** se muestran las propiedades texturales obtenidas de los soportes y sus respectivos catalizadores.

De estas propiedades, la de mayor relevancia es el área superficial específica (S_{BET}), ya que brinda información acerca del área de la superficie total disponible por gramo de soporte donde podrán ser depositadas las especies metálicas activas catalíticamente.

De los datos obtenidos para los soportes, se puede apreciar que el que presenta el valor de área superficial mayor es el TNT ($236 \text{ m}^2/\text{g}$), seguido por γ -Al ($216 \text{ m}^2/\text{g}$) y finalmente NP ($144 \text{ m}^2/\text{g}$).

Tabla 5.2. Propiedades texturales de soportes y catalizadores.

Material	S_{BET} [m ² /g]	V_p [cm ³ /g]	D_{ads} [Å]	D_{des} [Å]
TNT	236	0.686	30 , 447	30, 232
NiMo/TNT AC	182	0.526	29,439	29,232
NiMo/TNT	143	0.519	330	160
γ -Al	216	0.523	109	73
NiMo/ γ -Al AC	163	0.375	91	72
NiMo/ γ -Al	152	0.349	91	72
NP	144	0.320	120, 1230	82, 537
NiMo/NP AC	111	0.292	120, 1032	94, 529
NiMo/NP	110	0.269	63, 462	47, 469

Al momento de realizar la impregnación de la fase activa, promotor y agente ligante, el área superficial de los soportes disminuye, ya que los metales y aditivos se introducen en los poros, provocando su taponamiento. Para saturar completamente los poros de los soportes se requeriría al menos, agregar 6 veces la cantidad de metales impregnados.

Analizando los datos obtenidos para los catalizadores, se puede observar que el área superficial, el volumen y el diámetro de los poros de los catalizadores a los que se agregó AC son mayores que los catalizadores sin AC. Este comportamiento puede deberse a que el AC mejora la dispersión de las especies metálicas depositadas sobre la superficie del soporte.

La distribución de tamaño de poros para los catalizadores soportados sobre TNT se presenta en la **Figura 5.4**. Se puede apreciar que el soporte presenta una distribución de poro bimodal, presentando una distribución de poros con tamaños cercanos a 30 Å, correspondientes a los poros presentes en el interior de los tubos, y una segunda distribución, con tamaño mayor a 300 Å, correspondiente a los espacios existentes entre los nanotubos ^[50]. De forma

RESULTADOS

similar, el catalizador adicionado con AC, presenta dos distribuciones de tamaños de poro, atribuibles a los poros previamente mencionados. Se puede apreciar, que en el catalizador NiMo/TNT únicamente se presenta una sola distribución de tamaño de poros. Esto puede ser debido a que durante la impregnación del soporte con las especies metálicas, el interior de los nanotubos fue saturado hasta el punto de ser taponado totalmente, de esta forma se puede comprobar que la adición de AC mejora la dispersión de las especies metálicas depositadas sobre la superficie del soporte.

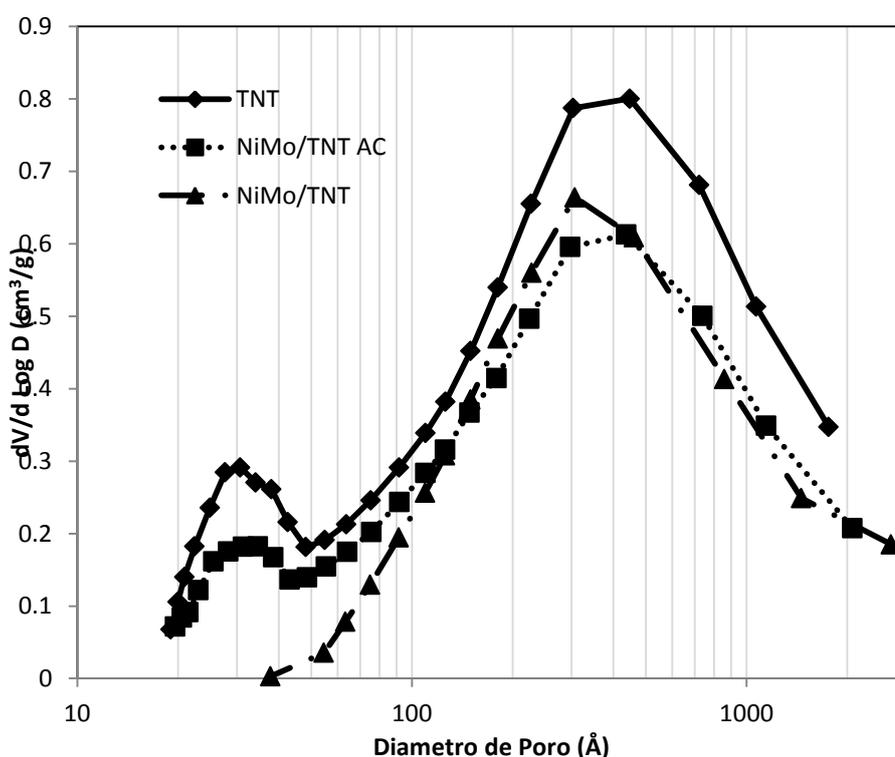


Figura 5.4. Distribución de diámetro de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre TNT.

En la **Figura 5.5** se presentan las distribuciones de tamaño de poro para los materiales soportados sobre NP. El nanopolvo de titania presenta una distribución heterogénea de tamaños de partícula y separaciones entre ellas, por lo que el instrumento de medición detecta como poros, al espacio entre partículas.

Los poros de las partículas de TiO_2 en el soporte de NP, se encuentran entre los 20 y 300 Å, con una alta concentración de partículas con tamaño de poros

alrededor de 100 Å, también se aprecia la existencia de espacios entre partículas de NP con tamaños entre 400 y 1000 Å.

El catalizador NiMo/NP AC conserva prácticamente la misma distribución de tamaño de poro y espacio entre partículas que el soporte, a diferencia del catalizador NiMo/NP, que presenta una aglomeración de las partículas, ya que no se presentan espacios intraparticulares. Se aprecia la existencia de poros de aproximadamente 100 Å.

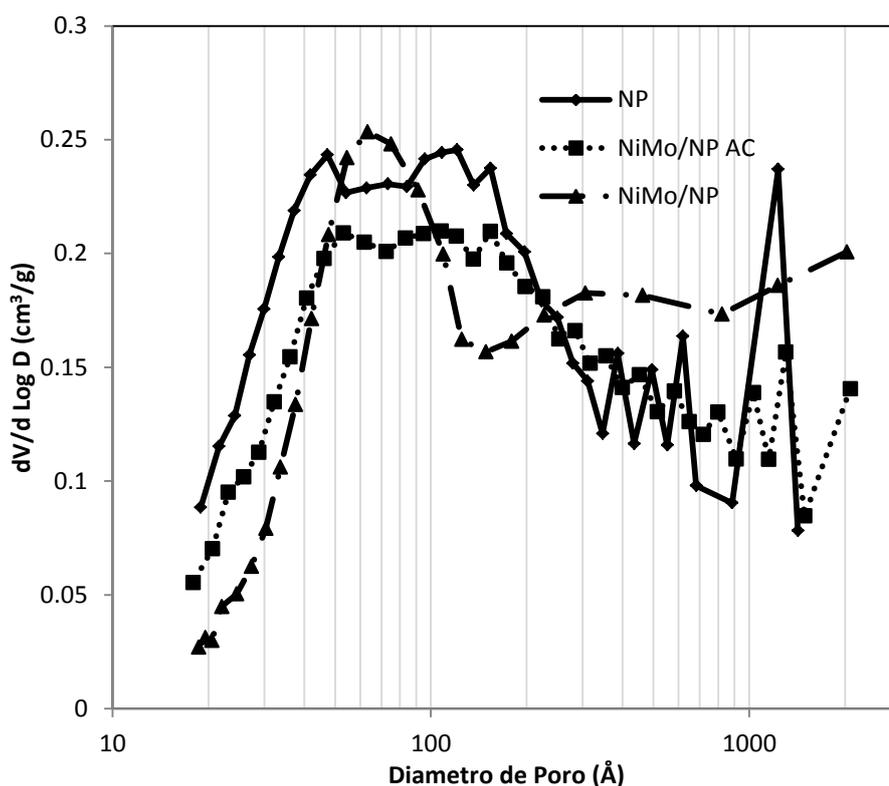


Figura 5.5. Distribución de diámetro de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre NP.

Finalmente, en la **Figura. 5.6** se presenta la distribución de diámetro de poros para los materiales soportados sobre γ -Al, la distribución de los poros en la γ -Al es ancha, sin embargo, tiene un máximo bien definido alrededor de 100 Å. En el caso de los catalizadores, al impregnar las especies metálicas, prácticamente no se ve afectada la distribución de los poros, se aprecia el pico ancho con el máximo en la posición similar al del soporte.

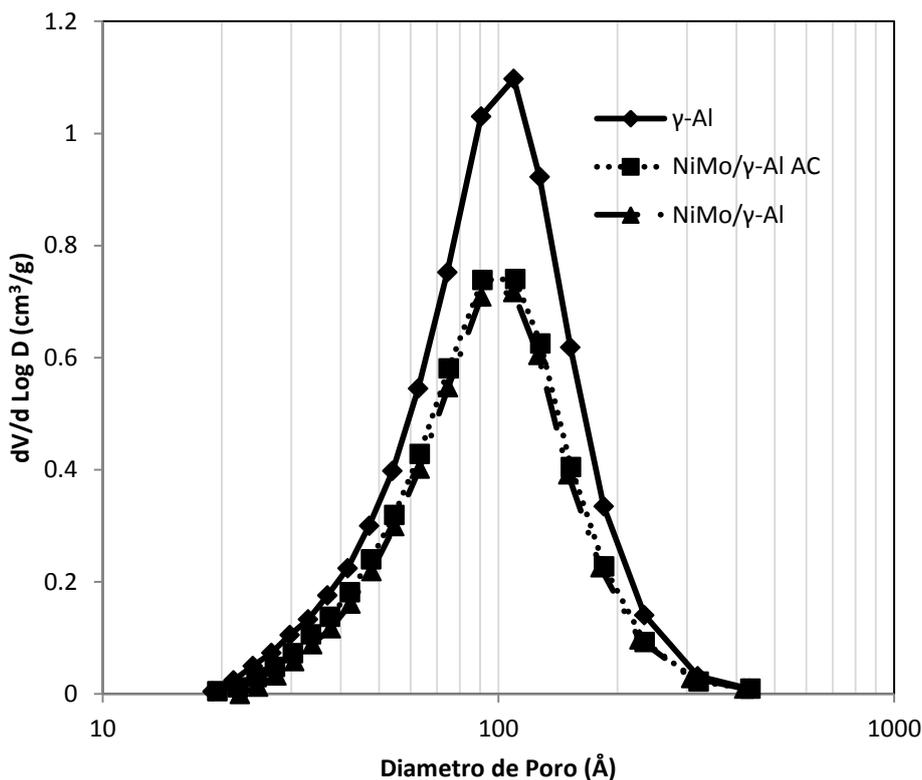


Figura 5.6. Distribución de tamaño de poro de adsorción para los catalizadores soportados sobre γ -Al.

5.3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los catalizadores de NiMo soportados sobre diferentes materiales fueron sometidos a un análisis de difracción de rayos X (DRX) de polvos para determinar la presencia de especies cristalinas en los catalizadores y soportes (TiO_2 , NiO, MoO_3) y conocer si se encuentran dispersas adecuadamente.

Las señales características de las fases cristalinas presentes en los difractogramas de las **Figuras 5.7, 5.8 y 5.9**, corresponden a las especies:

- ▼ Trititanato de Sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
- ◆ Trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)
- ✦ TiO_2 anatasa
- ▼ γ - Al_2O_3
- ★ Molibdato de Níquel (NiMoO_4)

En la **Figura 5.7**, se muestran los difractogramas para los materiales soportados sobre TNT. Este soporte muestra señales pertenecientes a la

RESULTADOS

especie trititanato protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) predominantemente (Tarjeta 47-0561, **Anexo 2**). Señales correspondientes a esta misma especie aparecen en el catalizador NiMo/TNT AC, indicando que no se generan aglomeraciones de cristales de las especies metálicas adicionadas.

Por su parte, el catalizador NiMo/TNT presenta algunos picos adicionales, atribuibles a la formación de un aglomerado cristalino de la especie molibdato de níquel (NiMoO_4), con número de tarjeta JCPDS 33-0948 (**Anexo 2**).

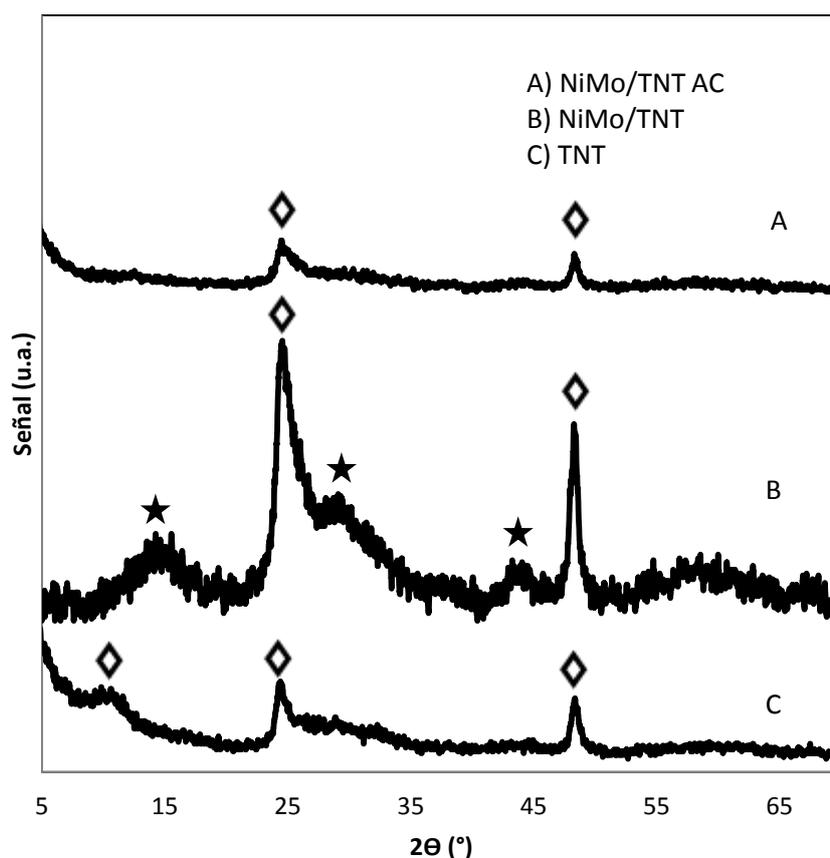


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre TNT.

En la **Figura 5.8**, se presentan los difractogramas correspondientes para los materiales soportados sobre NP. En los difractogramas correspondientes al soporte NP y catalizador NiMo/NP AC, se observan las señales correspondientes a la especie TiO_2 en fase anatasa (Tarjeta JCPDS 21-1272, **Anexo 2**), componente principal del catalizador.

RESULTADOS

El catalizador NiMo/NP presenta señales muy débiles características del compuesto molibdato de níquel, indicando la presencia de especies metálicas aglomeradas en la superficie del soporte.

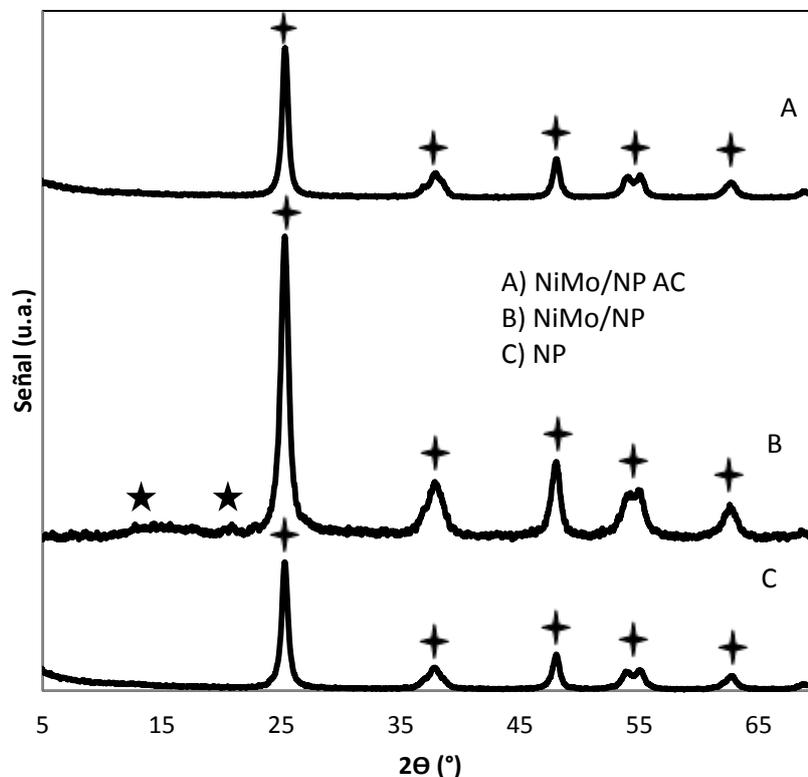


Figura 5.8. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre NP.

En la **Figura 5.9** se encuentran los difractogramas correspondientes para los materiales soportados sobre γ -Al. El soporte presenta las señales características de los materiales compuestos por γ -Al₂O₃ (Tarjeta JCPDS 29-0063, **Anexo 2**). Como se puede apreciar, los catalizadores no presentan alguna señal correspondiente a un óxido metálico de molibdeno en alguna de sus fases cristalinas o la especie de NiMoO₄, esto nos indica que todas las especies metálicas depositadas sobre el soporte han sido dispersadas de manera eficiente sobre la superficie del catalizador.

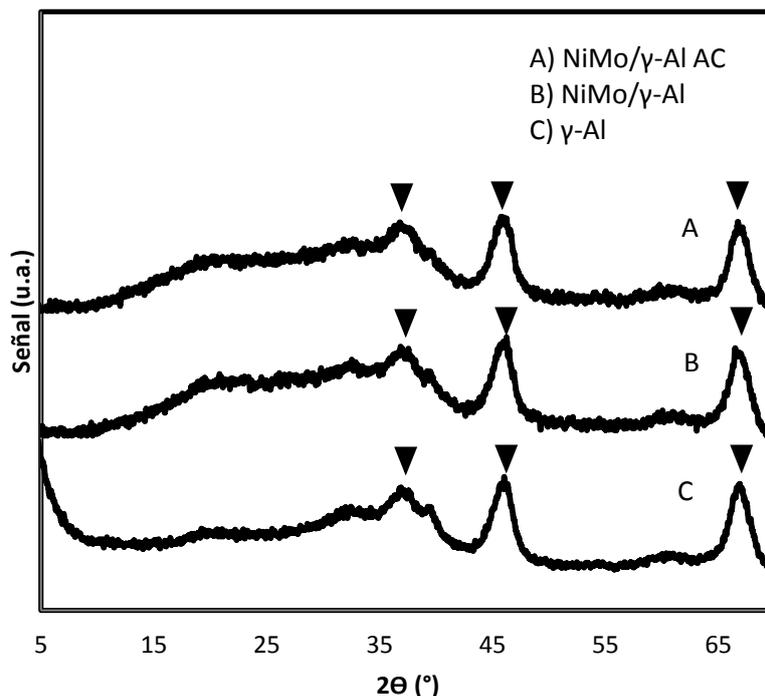


Figura 5.9. Difractogramas de rayos X para los materiales soportados sobre γ -Al.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa fueron utilizados para obtener información sobre la coordinación y dispersión de las especies oxidadas de Mo (tetraédricas y octaédricas) presentes en los catalizadores.

A cada especie oxidada le corresponde una banda específica de absorción, para el caso del Mo^{6+} , las señales de absorción en la región UV-vis se presentan en las longitudes de onda siguientes ^[51]:

- 220 nm. Corresponde a ambas especies de Mo^{6+} tetraédrico y octaédrico.
- 250 a 280 nm. Corresponde a especies tetraédricas de Mo^{6+} .
- 300 a 330 nm. Corresponde a especies octaédricas de Mo^{6+} .

En la **Figura 5.10**, se presentan los espectros de reflectancia difusa correspondientes a los catalizadores preparados sobre TNT. El espectro correspondiente al catalizador NiMo/TNT AC, presenta una banda intensa de absorción entre 210 y 310 nm, indicando la existencia de una mezcla entre especies octaédricas y tetraédricas de Mo. Por su parte, el catalizador

RESULTADOS

NiMo/TNT presenta una banda de absorción entre 300-310 nm, indicando la existencia de especies octaédricas de Mo. En esta figura también se puede apreciar, que el catalizador NiMo/TNT AC, presenta una intensidad de señal mayor comparada con la del catalizador sintetizado sin el agente ligante.

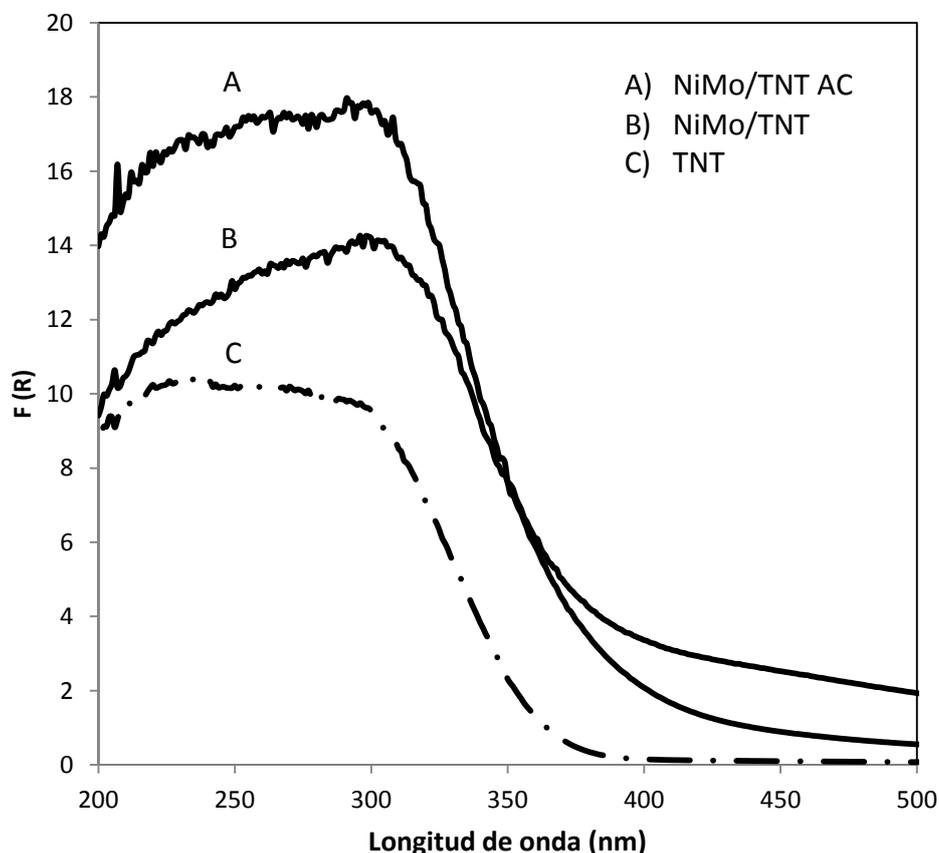


Figura 5.10. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en TNT.

Los espectros obtenidos para los materiales preparados sobre NP se muestran en la **Figura 5.11**. El espectro correspondiente al catalizador NiMo/NP AC, presenta una banda intensa de absorción entre 300-320 nm, indicando la presencia de especies octaédricas de Mo. Por su parte el catalizador NiMo/NP, presenta una banda de absorción entre 320-340 nm. Por su parte al agregar AC a estos catalizadores, la banda de absorción se desplaza hacia longitudes de ondas menores, indicando una mejor dispersión de las especies metálicas de Mo.

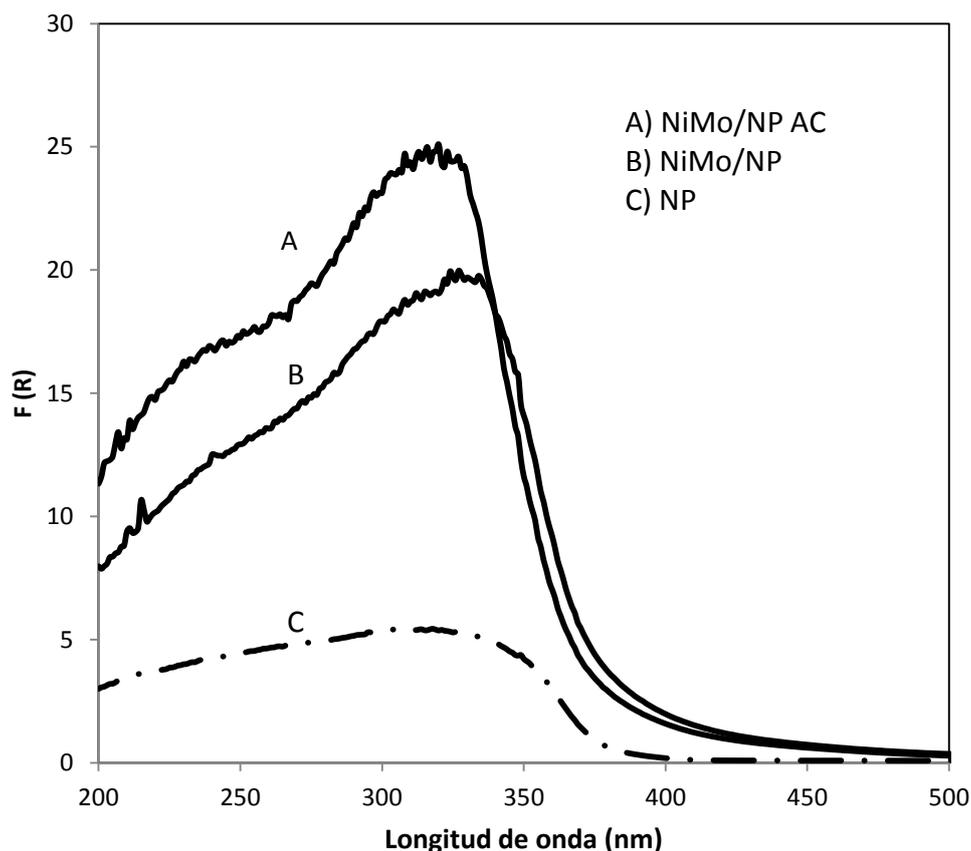


Figura 5.11. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en NP.

Finalmente, en la **Figura 5.12** se muestran los espectros correspondientes a los materiales soportados sobre γ -Al. En ambos catalizadores, se presenta una banda de absorción entre 220 -300 nm, indicando la existencia de especies octaédricas y tetraédricas de Mo. De forma similar a los espectros anteriores, el catalizador impregnado con AC presenta una mayor intensidad en su espectro, indicando una mejor dispersión de especies metálicas de Mo^{6+} en la superficie del soporte, además, la adición de AC no desplaza las bandas de absorción. Cabe mencionar, que el soporte γ -Al no presenta bandas de absorción en la región UV-Vis a diferencia de los materiales de titania.

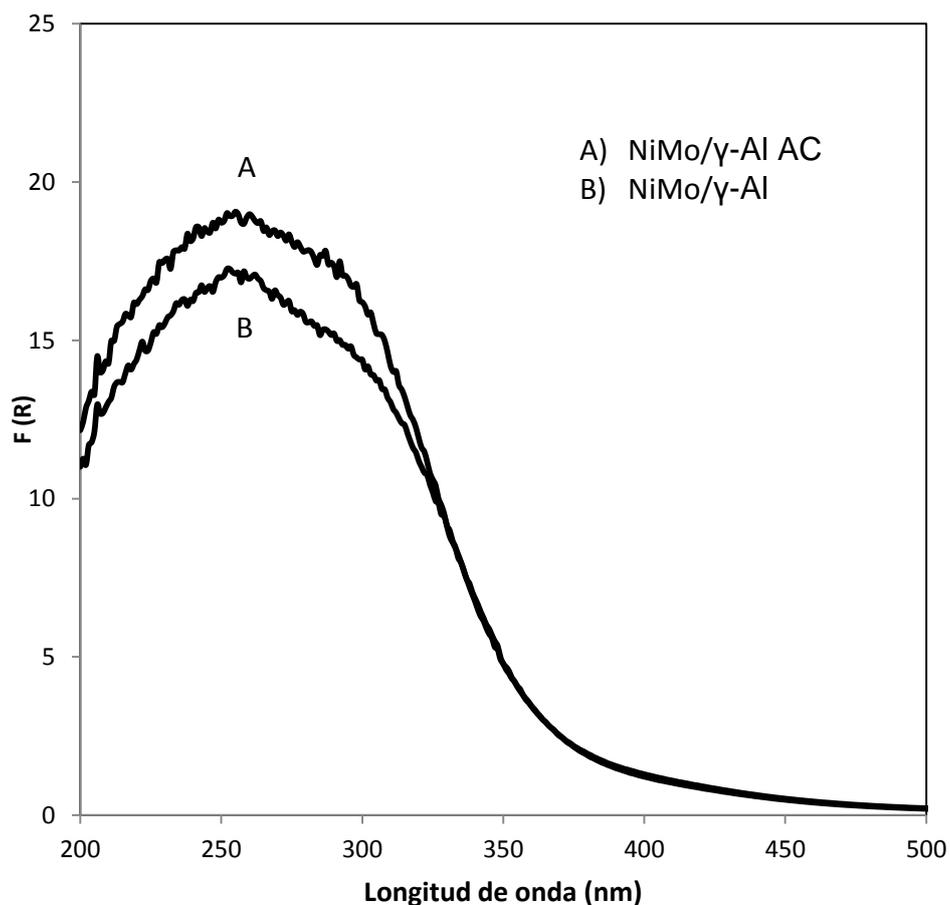


Figura 5.12. Espectros DRS UV-vis de los materiales soportados en γ -Al.

Como complemento a esta técnica, se calculó la energía de borde de absorción (E_g) a partir de los espectros mostrados en las figuras **5.10**, **5.11** y **5.12**, con el fin de conocer la dispersión de las especies metálicas presentes en los catalizadores. Valores mayores de energía de borde indican una mayor dispersión de especies oxidadas de Mo tetraédrico y octaédrico. En la **Tabla 5.3**, se presentan los valores de energía de borde calculadas para cada uno de los soportes y catalizadores (los cálculos están presentes en **Anexo 3**).

Tabla 5.3. Energías de borde de absorción (Eg) calculadas para soportes y catalizadores.

Soporte	Eg (eV)	Catalizador	Eg (eV)
TNT	3.37	NiMo/TNT AC	3.25
		NiMo/TNT	3.10
NP	3.34	NiMo/NP AC	3.31
		NiMo/NP	3.25
γ -Al	----	NiMo/ γ -Al AC	3.36
		NiMo/ γ -Al	3.34

Como se puede observar en la tabla anterior, se puede apreciar que los catalizadores a los que se agregó AC presentan un valor mayor de energía de borde que aquellos a los cuales no se les agregó agente ligante, confirmando que la incorporación de AC aumenta la dispersión de las especies oxidadas incorporadas en los catalizadores.

5.5 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

Con esta técnica se determinó el intervalo de temperatura en el cual se observan los perfiles de reducción de las especies oxidadas de molibdeno y níquel, presentes en los catalizadores.

Existen dos tipos de especies de Mo⁶⁺, la especie octaédrica tiene un intervalo de reducción entre 200-650°C y presenta una débil interacción con el soporte, mientras que la especie tetraédrica, presenta un intervalo de reducción entre 650-1000°C y presenta una fuerte interacción con el soporte.

Los termogramas de reducción para los materiales soportados sobre TNT se presentan en la **Figura 5.13**. El catalizador NiMo/TNT AC presenta tres picos de reducción, el primero con un máximo en 418°C y adicionalmente presenta

RESULTADOS

un hombro, atribuido a una mezcla de ambas de especies de Mo^{6+} , el segundo en 536°C y finalmente, el tercero en 790°C .

El primer y segundo pico están asociados a la reducción de Mo octaédrico (Mo^{6+} a Mo^{4+}), el tercer pico está asociado a la reducción de molibdeno tetraédrico. Por su parte el catalizador NiMo/TNT presenta dos picos de reducción, el primero, perteneciente a la especie octaédrica, en 423°C , y el segundo, en 742°C , correspondiente a la reducción de especies tetraédricas de Mo.

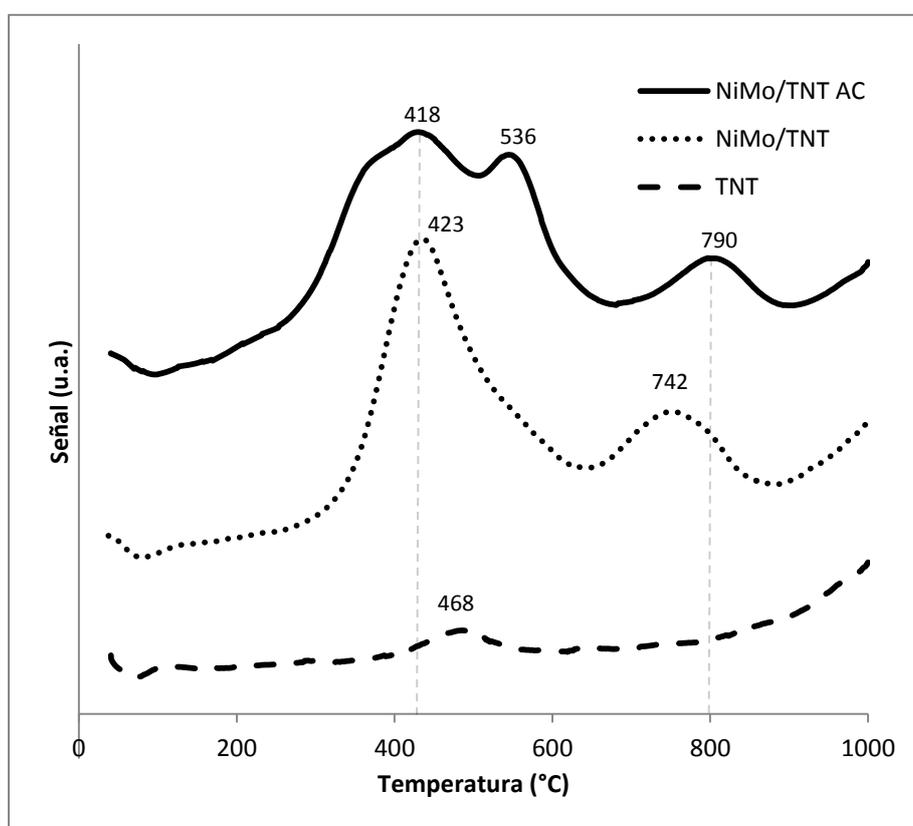


Figura 5.13. Termogramas de reducción de los materiales soportados en TNT.

En la **Figura 5.14**, se muestran los termogramas obtenidos para los materiales soportados en NP. El catalizador NiMo/NP AC también presenta tres picos de reducción, el primero con un máximo en 356°C , el segundo en 546°C y finalmente, el tercer pico en 718°C .

RESULTADOS

De manera similar a los catalizadores de NiMo/TNT, los dos primeros picos se atribuyen a la reducción de Mo octaédrico y el tercer pico corresponde a la etapa de reducción de molibdeno tetraédrico.

Por su parte el catalizador NiMo/NP presenta también tres picos de reducción, el primero y segundo, pertenecientes a la especie octaédrica en 401 y 546°C, respectivamente y el tercero, en 700°C, indicando la existencia de especies tetraédricas.

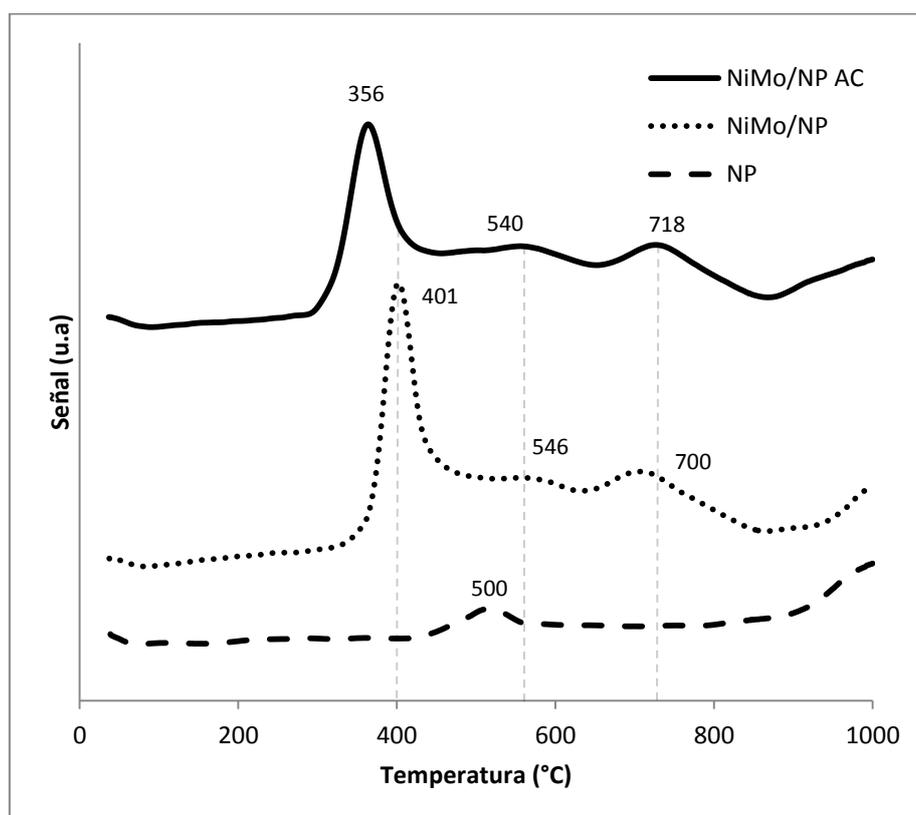


Figura 5.14. Termogramas de reducción de los materiales soportados en NP.

En la **Figura 5.15**, se muestran los termogramas obtenidos para los materiales soportados en γ -Al. De manera similar a los casos previos, los catalizadores soportados en γ -Al presentan tres picos, pertenecientes a las especies ya mencionadas. Sin embargo, en los catalizadores soportados en Al, la proporción de las especies tetraédricas de Mo es mucho mayor que en los catalizadores soportados en materiales de titania.

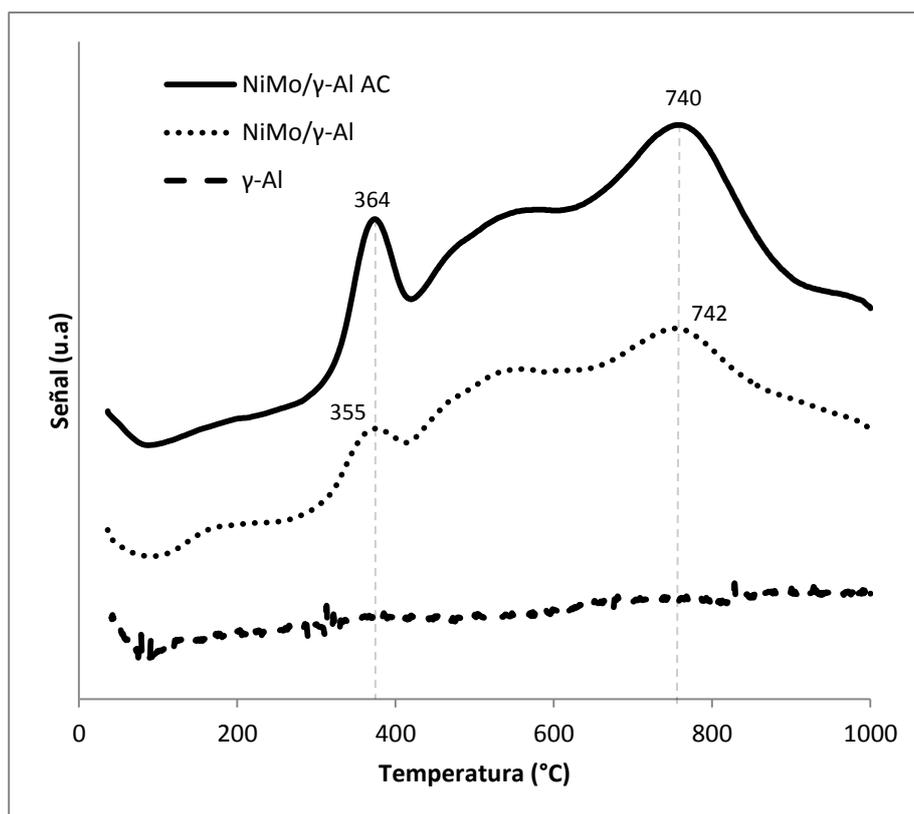


Figura 5.15. Termogramas de reducción de los materiales soportados en γ -Al.

Como complemento a esta técnica, en la **Tabla 5.4** se presenta el grado de reducción (α) calculado para los catalizadores. Este valor representa la fracción de especies de Mo reducidas en presencia de hidrógeno, tomando como referencia el consumo teórico de hidrogeno requerido para reducir completamente las especies presentes de Mo^{6+} y Ni^{2+} presentes en cada catalizador sintetizado (65.03 ml/g).

Los resultados obtenidos del grado de reducción de las especies metálicas, muestran una relación entre el consumo de H_2 experimental y el consumo de H_2 teórico (**Anexo 4**) requerido para la reducción completa de las especies metálicas.

Tabla 5.4. Consumo de H₂ y grado de reducción calculados para soportes y catalizadores.

Catalizador	Consumo H ₂ 200-650°C (ml/g)	Consumo H ₂ 650-1000°C (ml/g)	Consumo Total de H ₂ (ml/g)	Grado de reducción (α)
NiMo/TNT AC	43.81	22.86	66.67	0.74
NiMo/TNT	40.0	23.9	63.9	0.69
NiMo/NP AC	32.8	28.5	61.3	0.59
NiMo/NP	41.2	24.9	66.1	0.67
NiMo/γ-Al AC	21.8	30.2	51.8	0.72
NiMo/γ-Al	15.5	35.3	50.8	0.70
Soporte				
TNT	0.1	18.8	18.9	---
NP	1.9	20.9	22.8	---
γ-Al	0.1	5.2	5.3	---

5.6 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN (TEM)

Mediante esta técnica, se observó la forma y estructura presentes en los nanotubos de titanato (TNT) y en la **Figura 5.16** se muestra la correspondiente micrografía. A partir de la figura anterior, se puede apreciar que los nanotubos de titanato se encuentran separados, formando grupos desordenados y aglomerados. Además, se observa que los tubos tienen una forma alargada y cilíndrica, corroborando la obtención del material nanoestructurado.

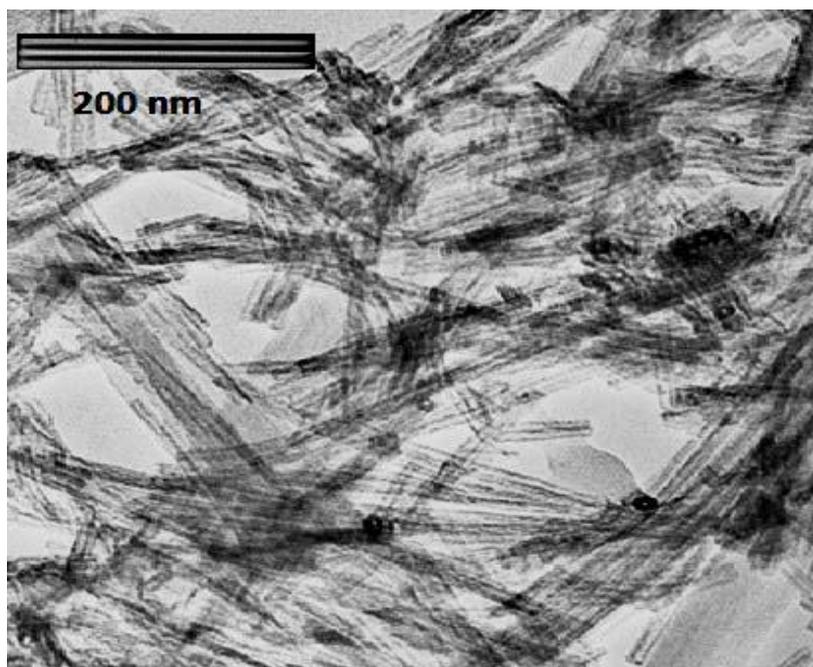


Figura 5.16. Morfología de los nanotubos de titanato (TNT).

5.7 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

Los catalizadores sulfurados fueron analizados mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, con la finalidad de observar la morfología de los sulfuros de molibdeno (MoS_2) presentes en cada catalizador y poder determinar el tamaño y apilamiento promedio de estos. Las flechas colocadas en cada micrografía muestran la ubicación de los sulfuros de molibdeno presentes en cada catalizador.

En la **Figura 5.17**, se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores sulfurados soportados sobre TNT. En estas micrografías se puede observar la morfología de los nanotubos de titanato, además se puede apreciar que el catalizador NiMo/TNT AC presenta sulfuros de menor tamaño y menor apilamiento comparado con el catalizador NiMo/TNT.

En la **Figura 5.18**, se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores sulfurados soportados sobre NP. En estas micrografías, se observa que los sulfuros correspondientes al catalizador con AC son de menor tamaño y presentan menor apilamiento que en el catalizador preparado son

RESULTADOS

AC. También se observó, que los sulfuros en estos catalizadores se encuentran más aglomerados mientras que en los catalizadores soportados sobre TNT se encuentran más dispersos.

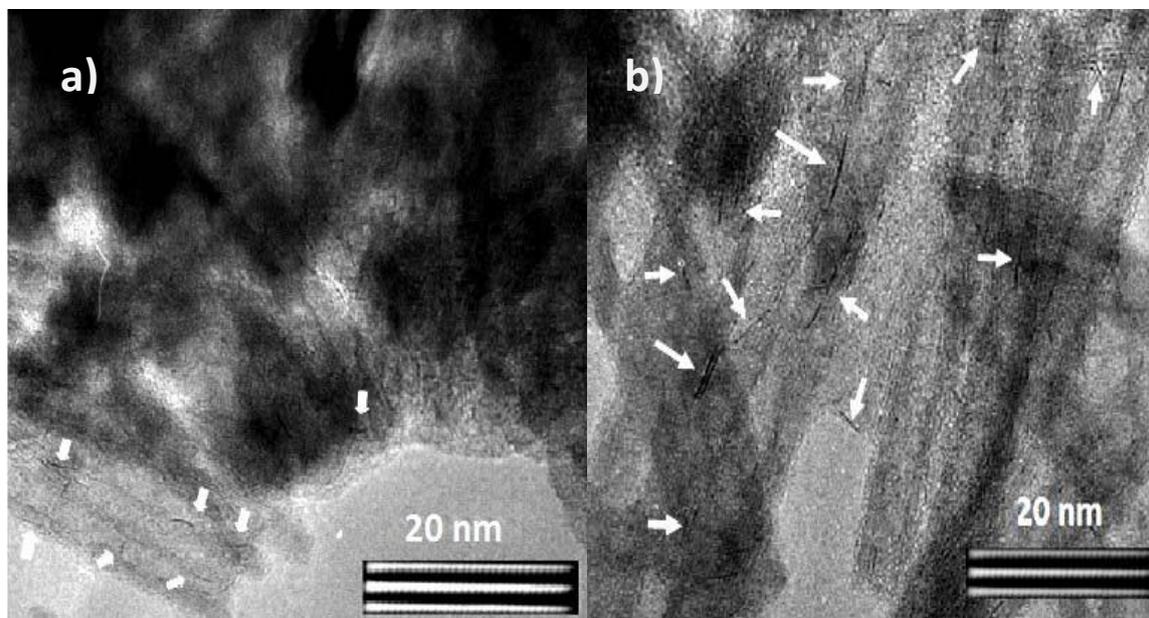


Figura 5.17. Micrograffías de los catalizadores sulfurados soportados sobre TNT: a) NiMo/TNT AC b) NiMo/TNT.

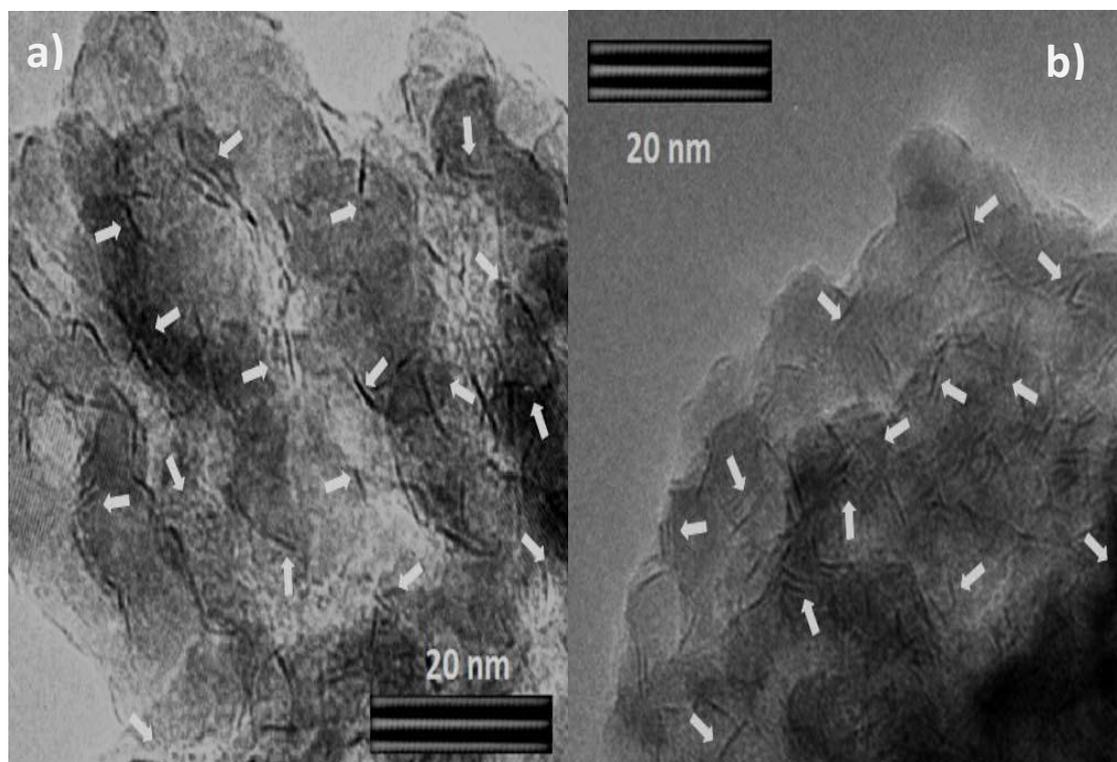


Figura 5.18. Micrograffías de los catalizadores sulfurados soportados sobre NP: a) NiMo/NP AC b) NiMo/NP.

RESULTADOS

En la **Figura 5.19**, se presentan las micrografías correspondientes a los catalizadores sulfurados soportados sobre γ -Al. En estas micrografías anteriores se aprecia la misma tendencia que en los catalizadores previamente analizados, con respecto a la longitud y apilamiento de los sulfuros cuando a los catalizadores se les adiciono el ácido cítrico. Particularmente en estos catalizadores, los sulfuros presentaron una mayor longitud y apilamiento que los catalizadores soportados sobre TNT.

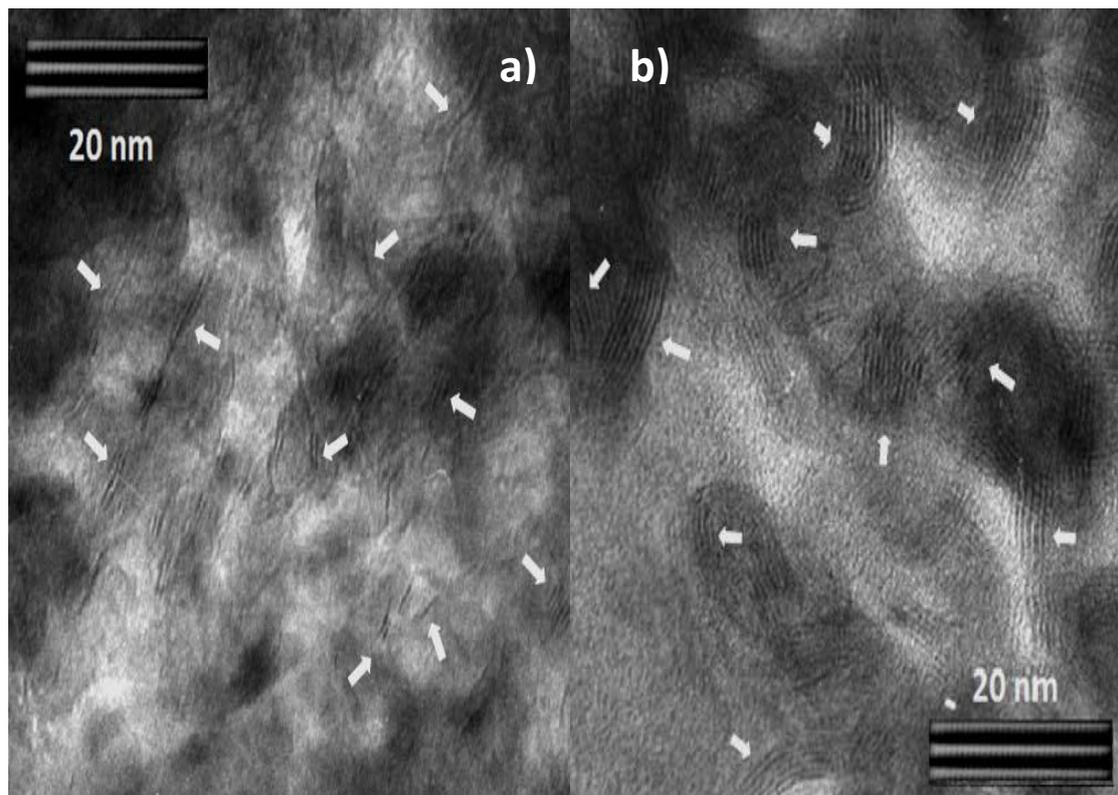


Figura 5.19. Micrografías de los catalizadores sulfurados soportados sobre γ -Al: a) NiMo/ γ -Al AC b) NiMo/ γ -Al.

A partir de las micrografías de HRTEM, se obtuvieron la longitud y apilamiento de los sulfuros de molibdeno presentes en la serie de catalizadores sintetizados. Con estos dos parámetros se construyeron distribuciones de longitud y apilamiento y dichas distribuciones se presentan en las **Figuras 5.20** y **5.21**, respectivamente.

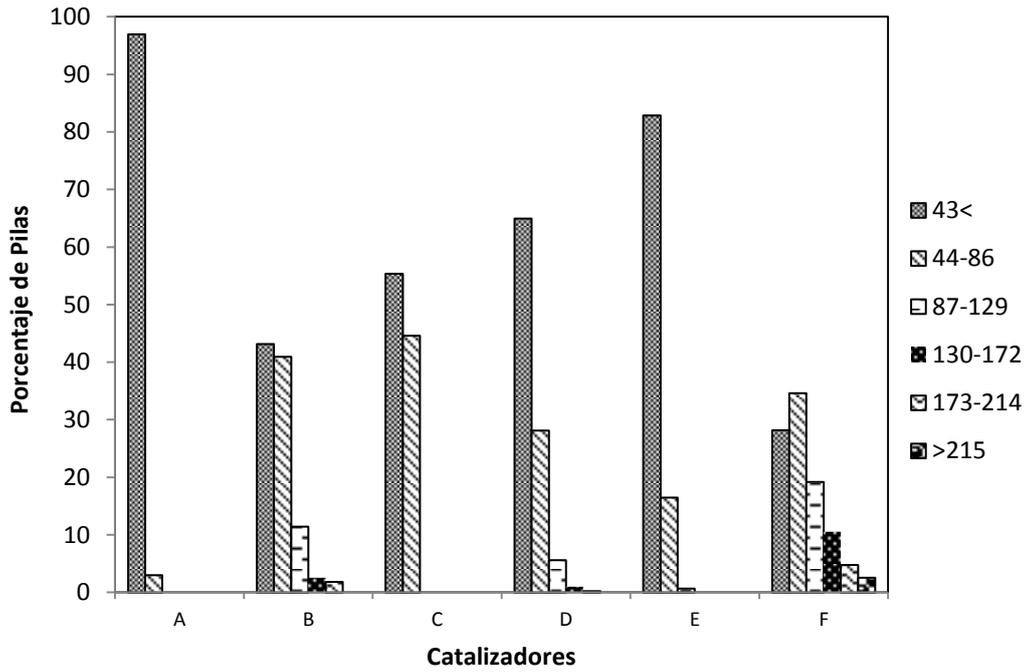


Figura 5.20. Distribución de tamaño de cristales de MoS₂ presentes en los catalizadores.

- | | | |
|----------------|---------------|--------------------------|
| A) NiMo/TNT AC | C) NiMo/NP AC | E) NiMo/ γ -Al AC |
| B) NiMo/TNT | D) NiMo/NP | F) NiMo/ γ -Al |

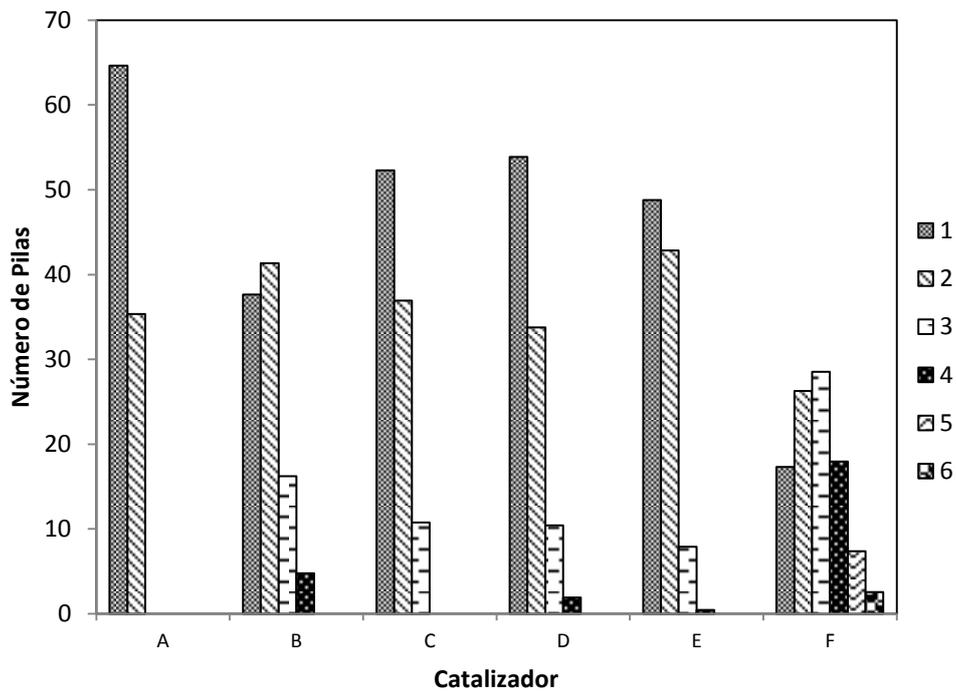


Figura 5.21. Distribución de cristales apilados de MoS₂ presentes en los catalizadores.

- | | | |
|----------------|---------------|--------------------------|
| A) NiMo/TNT AC | C) NiMo/NP AC | E) NiMo/ γ -Al AC |
| B) NiMo/TNT | D) NiMo/NP | F) NiMo/ γ -Al |

RESULTADOS

A partir de las figuras anteriores se puede apreciar de forma general, que los catalizadores preparados con AC presentan un menor tamaño de sulfuros y un menor apilamiento de estos.

En la **Tabla 5.5** se presentan las longitudes y apilamiento promedio de sulfuros presentes en los catalizadores. El catalizador que presenta la mayor longitud y apilamiento es el catalizador NiMo/ γ -Al, con un promedio de 2.8 pilas y una longitud de 84 Å, por el contrario el catalizador que presentó la menor longitud y apilamiento de los sulfuros fue el catalizador NiMo/TNT AC, presentando un promedio de 1.4 pilas y una longitud de 28.9 Å.

Tabla 5.5. Tamaño y número promedio de pilas de MoS₂ en los catalizadores.

Catalizador	Longitud (Å)	Pilas
NiMo/TNT AC	29	1.4
NiMo/TNT	59	1.9
NiMo/NP AC	40	1.6
NiMo/NP	44	1.6
NiMo/ γ -Al AC	34	1.6
NiMo/ γ -Al	84	2.8

De acuerdo a la tabla anterior, la mayoría de los catalizadores presentan poco apilamiento de sulfuros (promedio de 1.6 pilas), también se aprecia una disminución de la longitud de los sulfuros en los catalizadores que fueron preparados con AC.

5.8 EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Los catalizadores sintetizados de NiMo, fueron evaluados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En la **Tabla 5.6** se presentan los valores de conversión alcanzados durante la reacción, a la mitad del tiempo total de reacción (4 h) y el tiempo final de reacción (8h).

Tabla 5.6. Conversión de 4,6-DMDBT para los catalizadores.

Catalizador	Conversión (%)	
	4h	8h
NiMo/TNT AC	84	100
NiMo/TNT	96	100
NiMo/NP AC	28	65
NiMo/NP	21	34
NiMo/ γ -Al AC	57	80
NiMo/ γ -Al	50	69

En la **Figura 5.22**, se presentan las curvas de conversión de 4,6-DMDBT en forma comparativa para cada uno de los catalizadores preparados. A partir de la **Tabla 5.6** y la **Figura 5.22**, se pudo observar que el catalizador NiMo/TNT resultó ser el más activo de todos los materiales preparados, ya que se alcanzó la mayor conversión para el 4,6-DMDBT para 4 horas y junto con su homólogo adicionado con AC, se obtuvo máxima conversión a las 8 horas. Por el contrario, el catalizador NiMo/NP es el que presentó la menor actividad para la conversión de 4,6-DMDBT.

En general, podemos concluir que la adición de AC a los catalizadores, promueve una mayor conversión de 4,6-DMDBT, exceptuando el caso del soporte de TNT. Además, la actividad catalítica decrece de acuerdo al soporte utilizado, de la siguiente manera: TNT > γ -Al > NP.

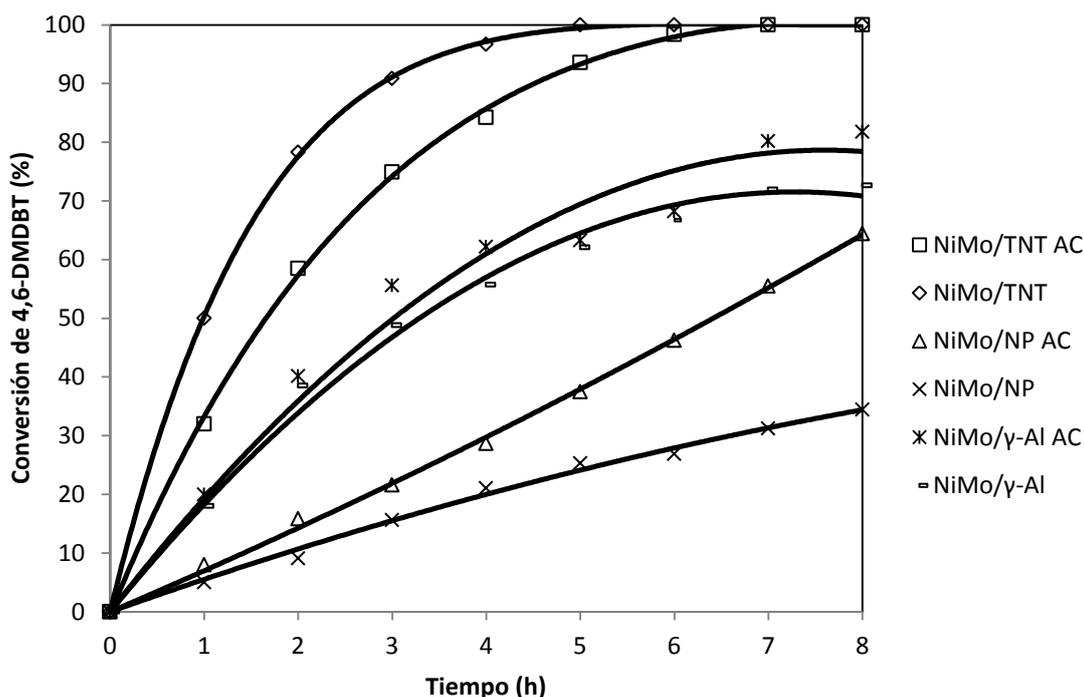


Figura 5.22. Curvas de conversión para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

5.9 RELACIÓN DE PRODUCTOS

En este apartado se presentan los resultados para la relación de los principales productos desulfurados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, los cuales son el dimetildifenilo (DMBF), obtenido por la ruta de desulfuración directa y el metilciclohexiltolueno (MCHT), obtenido mediante la ruta de hidrogenación. Dichos productos fueron monitoreados durante la reacción, vía cromatografía de gases.

El mecanismo de reacción de HDS se muestra en la **Figura 5.23**, mostrando los productos que fueron tomados en cuenta para determinar la selectividad de los catalizadores

RESULTADOS

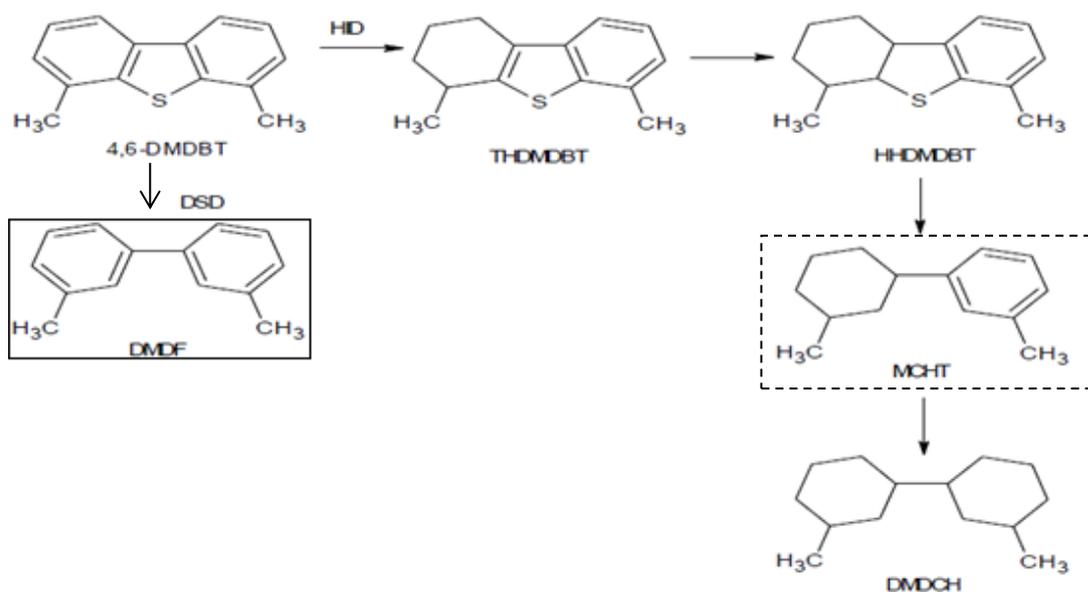


Figura 5.23. Esquema de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En la **Tabla 5.7**, se reportan los porcentajes de diferentes productos generados durante la reacción de HDS. Los valores son reportados para la conversión máxima de 4,6-DMDBT alcanzada por cada catalizador para fines comparativos.

Tabla 5.7. Composición de productos de 4,6-DMDBT.

Catalizador	Formación de producto (%)				
	DMBF	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCH
NiMo/TNT AC	8.0	14.2	6.6	52.2	19.0
NiMo/TNT	8.4	11.8	3.0	54.4	22.4
NiMo/NP AC	6.0	9.6	4.2	62.6	17.6
NiMo/NP*	34.9	0.0	0.0	59.6	5.5
NiMo/ γ -Al AC	11.8	9.6	2.0	64.2	12.4
NiMo/ γ -Al	10.2	9.8	0.0	60.4	19.6

*Conversión máxima de 34.4%

La **Tabla 5.8** muestra los resultados obtenidos para la selectividad de los catalizadores, para fines comparativos, la selectividad se calculó al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, mediante la normalización de los resultados, con el fin de obtener un punto comparativo adecuado. (Cálculos presentes en el **Anexo 5**).

Tabla 5.8. Selectividad de los catalizadores.

Catalizador	Selectividad
	MCHT/DMBF al 50% de conversión
NiMo/TNT AC	6.53
NiMo/TNT	6.48
NiMo/NP AC	10.43
NiMo/NP*	1.71
NiMo/ γ -Al AC	5.44
NiMo/ γ -Al	5.92

*Conversión máxima de 34.4%

5.10 DETERMINACIÓN DE LAS COEFICIENTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.

En este apartado se presentan los valores de los coeficientes de rapidez de reacción calculados a partir de los datos experimentales para cada uno de los catalizadores evaluados en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT. Para el cálculo de este parámetro, se supuso que la reacción de HDS es de primer orden para la molécula de 4,6-DMDBT, ya que es el modelo cinético que presentó un mejor ajuste de datos. Finalmente, las constantes fueron normalizadas por gramo de catalizador empleado.

RESULTADOS

De esta forma, la ecuación de rapidez para las reacciones realizadas queda de la siguiente manera:

$$r = k [4,6 - DMDBT]^1 [H_2]^0 = k [4,6 - DMDBT]^1$$

Los resultados de los coeficientes de rapidez calculados se muestran en la **Tabla 5.9**.

Tabla 5.9. Constantes de rapidez de reacción.

Catalizador	$k \times 10^5 \left(\frac{L}{g_{cat} s} \right)$
NiMo/TNT AC	3.36
NiMo/TNT	6.02
NiMo/NP AC	0.58
NiMo/NP	0.47
NiMo/ γ -Al AC	1.87
NiMo/ γ -Al	1.60

A partir de los resultados en la tabla anterior, se puede apreciar que el catalizador NiMo/TNT es el que presenta el coeficiente de rapidez de reacción más alto, por el contrario, el catalizador NiMo/NP presenta el valor de constante de rapidez de reacción más pequeño.

Se puede apreciar que la incorporación de AC promueve un aumento en la rapidez de reacción, únicamente, para los catalizadores soportados en γ -Al.

Este efecto resulta contrario para los catalizadores soportados sobre TNT y NP, ya que al adicionar ácido AC, el coeficiente de rapidez de reacción resultó menor.

También se puede notar que la rapidez de reacción aumentó al doble cuando no se adicionó AC al catalizador soportado sobre TNT.

RESULTADOS

Para efectos de este trabajo, el coeficiente de rapidez, fue calculado mediante el método de rapidez inicial de reacción, un ejemplo del cálculo realizado se presenta en el **Anexo 6**.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la presente sección se hará un análisis a profundidad de los resultados mostrados en el capítulo 5 del presente trabajo.

6.1 SOPORTES

Los nanotubos de titania (TNT) presentaron el mayor valor de área superficial y volumen de poros de la serie de soportes preparados con $236 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.686 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, seguido por la alúmina ($\gamma\text{-Al}$) con $216 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.523 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivamente, y finalmente el nanopolvo de titania (NP) con los menores valores, correspondientes a $144 \text{ m}^2/\text{g}$ y $0.320 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivamente.

El soporte TNT presenta dos máximos en distribución de diámetro de poro; el primero, correspondiente a la cavidad interna de los nanotubos ($\sim 30 \text{ \AA}$) y el segundo, relacionado al espacio presente entre los de tubos ($\sim 390 \text{ \AA}$). Por su parte, la $\gamma\text{-Al}$ tiene únicamente un máximo en distribución de poros, correspondiente a 72 \AA . Finalmente, los poros de las partículas de TiO_2 en el soporte de NP, se encuentran entre los 20 y 300 \AA , con una alta concentración de partículas con tamaño de poros alrededor de 100 \AA , también se aprecia la existencia de espacios entre partículas de NP con tamaños entre 400 y 1000 \AA . Ninguno de los soportes presentó microporos.

Las isothermas de adsorción de N_2 para los soportes TNT y NP corresponden a isothermas tipo IV, indicando que se trata de materiales mesoporosos con fuertes interacciones con el adsorbato. Ambas isothermas presentan un ciclo de histéresis tipo H3, indicando que los poros presentes en estos materiales, tienen formas irregulares. La isoterma correspondiente a $\gamma\text{-Al}$, también pertenece al tipo IV, indicando que se trata de un material mesoporoso. El ciclo de histéresis es de tipo H2, indicando que los poros dentro de la $\gamma\text{-Al}$ no tienen una forma definida^[36].

Los difractogramas de rayos X de polvos efectuados a los nanotubos, muestran la presencia de la especie de trititanato de protónico ($\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), indicando que

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

el precursor de titanía anatasa, reaccionó en su totalidad para formar los nanotubos de titanato. Tanto para NP como para γ -Al, el análisis de DRX, presentaron las señales características de las fases cristalinas correspondientes a las especies puras de TiO_2 en su fase anatasa y γ - Al_2O_3 , respectivamente.

Los valores de energía de borde (E_g) calculados a partir de las **Figuras 5.10, 5.11 y 5.12** para los soportes, se presentan en la **Tabla 5.3**, donde el valor de energía de borde (E_g) aumenta de la siguiente forma: NP (3.34 eV) < TNT (3.37 eV), sin embargo, estos valores son muy similares dentro del error experimental, lo que indicó que las especies de titanía en ambos materiales presentan características similares, a pesar de la diferencia en la morfología.

Referente a los termogramas de reducción a temperatura programada, el único soporte que presentó un perfil de reducción fue TNT, con un consumo muy bajo de H_2 (aproximadamente en 468°C), dicho consumo puede ser atribuido a la reducción de algunas especies de trititanato de sodio presentes en la estructura de los nanotubos.

6.2 EFECTO DE ADICIÓN DE ÁCIDO CÍTRICO

Durante la realización del presente trabajo, se sintetizaron dos lotes de catalizadores soportados en tres diferentes materiales, el primer lote fue sintetizado con la adición de ácido cítrico mientras que el segundo lote se sintetizó sin la adición de ácido cítrico. Esta modificación fue hecha con el fin de evaluar el efecto de la adición de ácido cítrico como agente ligante de coordinación, que puede formar complejos con Ni^{2+} en las soluciones de impregnación.

Los catalizadores fueron sometidos a un análisis químico vía SEM, en donde se obtuvo su composición química real, la cual fue muy cercana a los valores nominales del 12% peso de MoO_3 y 3% peso de NiO , indicando que el método de coimpregnación incipiente de la fase activa (MoO_3) y el promotor (NiO) utilizado resultó adecuado para la síntesis de los catalizadores.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Para la evaluación de las propiedades texturales, los catalizadores se sometieron a un análisis mediante fisisorción de N_2 . A partir de los datos mostrados en la **Tabla 5.2**, se puede apreciar que las propiedades texturales de los catalizadores (S_{BET} , V_p) disminuyeron al impregnar el soporte con la fase activa y el promotor. Esta misma tendencia se aprecia en los catalizadores a los que se agregó AC, aunque en éstos, la disminución de las propiedades texturales fue menor, lo que puede deberse a que las especies activas se encuentran mejor dispersas en la superficie de los soportes. Esta disminución en las propiedades texturales se puede atribuir a que al momento de realizar la incorporación de las especies metálicas sobre el soporte, los poros se tapan parcialmente, provocando un decremento en el volumen y tamaño de poro. De igual manera, la presencia de aglomeraciones de especies metálicas en la superficie de los catalizadores, puede provocar la disminución del área específica del material. Para el catalizador NiMo/TNT es apreciable la desaparición de los poros correspondientes a la cavidad interna de los nanotubos, una vez más, esta variación es atribuida al hecho de que las especies metálicas depositadas sobre la superficie del catalizador, al no encontrarse adecuadamente dispersas, cubren en su totalidad estos poros.

Las isothermas de adsorción de N_2 presentadas en las **Figuras 5.1 a 5.3**, muestran que las isothermas de los catalizadores preparados sobre TNT y NP conservan las formas de los soportes precursores, es decir, son isothermas tipo IV, indicando que se trata de materiales mesoporosos con fuertes interacciones con el adsorbato. Por su parte, las isothermas continúan presentando un ciclo de histéresis tipo H3, indicando que los poros presentes en estos catalizadores tienen formas irregulares, formando placas paralelas o redes con tamaños de poro no uniforme. Las isothermas para los catalizadores soportados en γ -Al, también conservan la forma de su precursor, presentando la forma de una isoterma tipo IV, con un ciclo de histéresis tipo H2 indicando que se trata de un material mesoporoso, con poros sin forma definida. Basados en esto, se puede concluir que la adición de las especies metálicas de Ni, Mo y el agente ligante AC, no alteró la morfología de los soportes.

El difractograma de rayos X de polvos correspondiente al catalizador NiMo/TNT AC mostrado en la **Figura 5.7** únicamente presenta dos señales

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

localizadas en 25 y 48° en la escala 2θ , señales correspondientes para la especie trititanato de sodio protónico, indicando que la adición de AC no altera de manera significativa la estructura de los nanotubos y promueve la dispersión eficiente de las especies metálicas sobre la superficie del catalizador, ya que no se aprecian señales correspondientes a aglomerados metálicos. Por su parte, el catalizador NiMo/TNT, presentó señales adicionales, correspondientes a la especie molibdato de níquel (NiMoO_4), indicando la aglomeración de especies de molibdeno sobre la superficie del catalizador.

El difractograma presente en la **Figura 5.8** correspondiente al catalizador NiMo/NP AC no presentó ninguna señal adicional a la característica de los materiales compuestos por TiO_2 anatasa, indicando que la adición de AC promueve la dispersión eficiente de las especies metálicas sobre la superficie de los catalizadores. El catalizador NiMo/NP también presentó señales muy débiles correspondientes a la especie molibdato de níquel, corroborando la existencia de especies de molibdeno aglomeradas sobre la superficie del catalizador. Finalmente, los difractogramas presentados en la **Figura 5.9**, correspondientes a materiales soportados en $\gamma\text{-Al}$, presentaron las señales características de la fase cristalina de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es decir, no hubo aglomeraciones de especies metálicas en la superficie de la Al.

Referente a los espectros de DRS, todos los catalizadores mostraron la presencia de una mezcla de especies Mo^{6+} en coordinación tetraédrica (~250 nm) y octaédrica de (señales entre 300-330 nm). Además, los catalizadores adicionados con AC presentaron una mayor intensidad en los espectros de absorción, confirmando la dispersión eficiente de especies tetraédricas y octaédricas de Mo^{6+} . Con los resultados obtenidos de esta técnica, se calculó la energía de borde de absorción (E_g), un parámetro útil para conocer la dispersión de las especies metálicas de Mo. Conforme el valor de E_g aumenta, es mayor la dispersión de las especies oxidadas. De acuerdo a este criterio, la dispersión de las especies de Mo en los catalizadores aumenta de la siguiente manera:

$$\text{NiMo/TNT (3.10 eV)} < \text{NiMo /TNT AC} \approx \text{NiMo/NP (3.25 eV)} < \text{NiMo/NP AC (3.31 eV)} < \text{NiMo}/\gamma\text{-Al (3.34 eV)} < \text{NiMo}/\gamma\text{-Al AC (3.36 eV)}$$

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

A partir de estos resultados, podemos observar que se mantiene una tendencia, los catalizadores preparados con agente ligante (AC) presentan una mayor dispersión de las especies de Ni y Mo, además, el catalizador que presenta la mayor dispersión de las especies oxidadas es NiMo/ γ -Al AC.

Los perfiles de reducción a temperatura programada para los catalizadores soportados sobre TNT se presentan en la **Figura 5.13**. El catalizador NiMo/TNT AC presenta tres picos de reducción, el primero con un máximo en 418°C, representa la primera etapa de reducción de molibdeno octaédrico (Mo^{6+} a Mo^{4+}), con una interacción débil con el soporte. El segundo pico a 536°C puede ser atribuido a la segunda etapa de reducción de especies cristalinas de molibdeno octaédrico y finalmente, el tercer máximo en 790 °C, corresponde a la reducción de especies de molibdeno tetraédrico, esta especie presenta una fuerte interacción con el soporte. Por su parte, el catalizador NiMo/TNT únicamente presenta dos picos de reducción, en 423°C, correspondiente a la reducción de molibdeno octaédrico, y un segundo pico en 742°C, correspondiente a la reducción de molibdeno tetraédrico. Ambos catalizadores presentan una proporción mayoritaria de las de especies octaédricas de molibdeno, esto puede ser apreciado en un mayor consumo de H_2 en el intervalo de reducción de esta especie (250-500°C).

Los termogramas de la **Figura 5.14**, correspondientes a los catalizadores soportados en NP, presentan tres picos de reducción, los cuales pueden ser atribuidos a las especies octaédricas y tetraédricas. Es de notar, que en el catalizador preparado en presencia de AC, existe un corrimiento de los dos primeros picos de reducción a temperaturas menores. Este corrimiento puede ser atribuido a la mejor dispersión de las especies de molibdeno octaédrico a causa de la adición de AC. Una vez más, se presenta la mayor proporción en la existencia de especies octaédricas de molibdeno en los catalizadores.

Finalmente, los termogramas para los catalizadores soportados en γ -Al, se muestran en la **Figura 5.15**, mostrando tres picos de reducción a 364, 667 y 740°C. En estos catalizadores, las especies que se encuentran en mayor proporción son de molibdeno tetraédrico. En estos catalizadores, la distribución de las especies de molibdeno es más homogénea, ya que no son apreciables corrimientos en los picos de reducción al adicionar AC.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los consumos de hidrógeno reportados en la **Tabla 5.5** brindan mayor información sobre la reductibilidad de las especies oxidadas presentes en los catalizadores. En el caso de los catalizadores soportados en TNT y NP, se muestra que el consumo de hidrógeno calculado en el intervalo de 200 a 650°C (relacionado con la reducción de Mo octaédrico) es superior al consumo calculado en el intervalo de 650-1000°C (asociado a la reducción de Mo tetraédrico). Es importante destacar que en estos materiales, la principal especie que se reduce en el primer intervalo de temperatura es el molibdeno octaédrico, que resulta ser más fácil de reducir, debido a una interacción con el soporte más débil, que el molibdeno tetraédrico. La presencia de la especie de molibdeno de fácil reducción es benéfica, ya que en este intervalo de temperatura, se lleva a cabo la activación de los catalizadores, por lo que se espera que en estos materiales se favorezca la formación de la especie catalíticamente activa MoS₂.

El grado de reducción (α) indica la proporción en que las especies oxidadas de Mo se reducen en los catalizadores. Este parámetro disminuye de la siguiente manera: NiMo/TNT AC (0.74) > NiMo/ γ -Al AC (0.72) > NiMo/ γ -Al (0.70) > NiMo/TNT (0.69) > NiMo/NP (0.67) > NiMo/NP AC (0.59). A partir de estos resultados, se puede esperar que el catalizador NiMo/TNT AC produzca la mayor cantidad de especies catalíticamente activas, siendo el catalizador que presentó la mayor actividad.

Los catalizadores sulfurados fueron analizados por HRTEM para conocer la morfología y presencia de las especies MoS₂ sobre la superficie de los catalizadores. Las micrografías para cada catalizador, se encuentran en las **Figuras 5.17-5.19**. A partir de estas figuras, se contabilizaron los sulfuros, su tamaño y apilamiento, con el fin de construir las gráficas presentes en las **Figuras 5.20 y 5.21**. El catalizador con la distribución de especies sulfuradas más homogénea fue NiMo/TNT AC, presentando la mayor parte de partículas de MoS₂ con tamaños menores de 43 Å y hasta dos pilas. Por otro lado, el catalizador que presenta la distribución de longitud y apilamiento de partículas de MoS₂ más heterogénea, fue el catalizador NiMo/ γ -Al, presentando sulfuros con longitudes desde 43 Å hasta mayores de 215 Å, y con apilamiento de hasta 6 pilas.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Los catalizadores preparados en presencia de AC muestran una tendencia a disminuir el tamaño de las moléculas sulfuradas, así mismo, se aprecia un comportamiento similar en cuanto el apilamiento.

En la **Tabla 5.7**, se muestra la longitud promedio (Å) y apilamiento presente en los catalizadores preparados. Con estos resultados se puede corroborar lo previamente analizado, la longitud de las partículas de MoS₂ disminuye de la siguiente forma: NiMo/ γ -Al (83.7 Å) > NiMo/ TNT (58.9 Å) > NiMo/NP (43.7 Å) > NiMo/NP AC (40.2 Å) > NiMo/ γ -Al AC (33.7 Å) > NiMo/TNT AC (28.9 Å). El apilamiento promedio de las partículas de MoS₂, disminuye de acuerdo a la siguiente manera: NiMo/ γ -Al (2.8 pilas) > NiMo/ TNT (1.9 pilas) > NiMo/NP (1.6 pilas) \approx NiMo/NP AC (1.6 pilas) \approx NiMo/ γ -Al AC (1.6 pilas) \approx NiMo/TNT AC (1.4 pilas). De esta manera, es más fácil apreciar el efecto en la disminución del tamaño de partículas sulfuradas y apilamiento generado a causa de la adición de AC a los catalizadores.

Los catalizadores sulfurados fueron sometidos a una reacción de HDS de 4,6-DMDBT, con el fin de comparar su actividad catalítica. En la **Figura 5.22** se presentan las curvas de reacción para los diferentes materiales. A partir de dicha figura, se puede observar que los catalizadores soportados sobre TNT presentan el mejor desempeño catalítico, alcanzando conversiones máximas de 4,6-DMDBT, siendo el catalizador NiMo/TNT el que presenta mayor actividad, alcanzando conversión más alta en un período de 5 horas. Por el contrario, los catalizadores que presentan la actividad más baja, son los soportados sobre NP, obteniendo las conversiones más bajas de toda la serie de catalizadores sintetizados. La adición de AC a los catalizadores provoca un aumento significativo en la actividad de los catalizadores, siendo una excepción en el caso de los catalizadores de NiMo/TNT.

Esta variación puede deberse al apilamiento de las especies activas de MoS₂ en la superficie del catalizador y la cantidad de sitios activos para hidrogenar y desulfurar la molécula de 4,6-DMDBT. Un menor apilamiento de MoS₂ se refleja en menor cantidad de sitios activos para hidrogenar, por lo cual la actividad del catalizador se ve afectada.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La alta conversión alcanzada en los catalizadores soportados sobre TNT puede atribuirse a diversos factores, entre ellos, fueron los catalizadores que presentaron las mejores propiedades texturales, la existencia de la fase activa MoS_2 con menor tamaño y apilamiento en toda la serie de catalizadores.

Los resultados de la actividad catalítica para cada catalizador sulfurado, pueden ser relacionados con el coeficiente de rapidez de reacción, dichos valores pueden ser encontrados en la **Tabla 5.9**. La rapidez de reacción disminuye de la siguiente forma: $\text{NiMo/TNT} > \text{NiMo/TNT AC} > \text{NiMo}/\gamma\text{-Al AC} > \text{NiMo}/\gamma\text{-Al} > \text{NiMo/NP AC} > \text{NiMo/NP}$. Con estos valores se corrobora que al agregar AC, aumenta la actividad de los catalizadores, a excepción del caso de los catalizadores de NiMo/TNT , cuyo caso resulta inverso.

Como una medida de la selectividad de los catalizadores, se calculó la relación de los principales productos formados por medio de la ruta HID y DSD a lo largo de la reacción, los resultados son mostrados en la **Tabla 5.7**. Los valores de selectividad fueron calculados a un 50% de conversión, con excepción del catalizador NiMo/NP que se calculó a una conversión menor ya que este catalizador no alcanzó el 50% de conversión. Todos los catalizadores preparados, presentan una mayor tendencia a hidrogenar las moléculas de 4,6-DMDBT que a desulfurarlas por la ruta de DSD. La habilidad hidrogenante de los catalizadores sintetizados aumenta de la siguiente manera: $\text{NiMo/NP AC} < \text{NiMo/TNT} < \text{NiMo/TNT AC} < \text{NiMo}/\gamma\text{-Al AC} < \text{NiMo}/\gamma\text{-Al} < \text{NiMo/NP}$.

7. CONCLUSIONES

Para fines de este trabajo se sintetizaron catalizadores de NiMo soportados sobre materiales nanoestructurados de titania, γ -Al₂O₃ y nanopolvo de titania anatasa empleando como precursor el heptamolibdato de amonio. El fin de esta investigación fue estudiar el efecto de la naturaleza del soporte y la adición de un agente ligante (ácido cítrico), sobre la actividad catalítica en una reacción de HDS profunda del 4,6-DMDBT.

A partir de los resultados encontrados por medio de las pruebas de caracterización y la evaluación de la actividad catalítica para los catalizadores y soportes preparados, se puede concluir lo siguiente:

- Los soportes TNT y γ -Al fueron sintetizados de manera correcta, con características estructurales y morfológicas acordes con las reportadas en la literatura. Estas propiedades fueron analizadas mediante fisiorción de N₂, SEM, TEM, DRX de polvos.
- El soporte TNT presenta las mejores propiedades texturales, ofreciendo el mayor área superficial de los soportes. Tomando en cuenta estos resultados, el soporte de TNT es el candidato a presentar los catalizadores más activos. Por el contrario, el soporte comercial NP es el que presenta las peores propiedades texturales.
- El método de coimpregnación incipiente empleado, resultó adecuado para la síntesis de los catalizadores, ya que la composición química de los catalizadores fue cercana a los valores de la carga nominal de la fase activa y promotor. La impregnación de la fase activa (MoO₃), promotor (NiO) y agente ligante (AC), no modifican las isothermas ni el tipo de poro de los soportes.
- La adición de AC en la preparación de los catalizadores aumenta la dispersión de especies metálicas de molibdeno sobre los soportes. Esto se corroboró con la técnica de DRX de polvos, donde no se observaron aglomeraciones de las especies de molibdeno.
- Con los resultados obtenidos de los análisis DRS y TPR, se encontró la existencia de especies tetraédricas y octaédricas de molibdeno en todos

CONCLUSIONES

los catalizadores preparados. Los materiales soportados sobre TNT y NP presentaron una proporción mayoritaria de especies octaédricas, favoreciendo la formación de la especie catalíticamente activa MoS₂.

- La técnica de HRTEM permitió conocer a fondo la morfología y distribución de las especies sulfuradas de MoS₂ en los catalizadores. Los sulfuros de molibdeno fueron contabilizados y caracterizados mediante su longitud y apilamiento, dos propiedades fundamentales para el desempeño catalítico de los materiales preparados.
- El catalizador que mostró la mayor dispersión de las especies activas (menor longitud de partícula y apilamiento) fue NiMo/TNT, presentando la mayor conversión para la molécula 4,6-DMDBT.
- Los catalizadores más activos fueron los preparados sobre el soporte de TNT, alcanzando conversiones máximas (100%) en un período de 8 horas, presentando una alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación.

8. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **W.A. Brock, M.S. Taylor.** "Economic growth and the environment: a review of theory and empirics". En NBER Working Paper 10854, National Bureau of Economic Research, Cambridge MA. 2004
- [2] **S. Shafiee, E. Topal.** Energy Policy. Vol 37, pp 189-191. 2009.
- [3] **Norma Mexicana.** NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2006.
- [4] **R. Shafi, G.J. Hutchings.** Catal. Today. 59 (2000). 423
- [5] **R. A. Dubois.** Introducción a la refinación del petróleo, Editorial Universitaria de Buenos Aires, 2002
- [6] **D.R. Del Rosal.** Estudio de Factibilidad Técnico-Económico de la Ampliación del Sistema Nacional de Refinación. s.l. : Academia de Ingeniería, A.C., 2002.
- [7] **J.G. Speight, B. Özüm.** Editorial Marcel Dekke. Petroleum refining processes. Nueva York : Editorial Marcel Dekker, 2002.
- [8] **H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth.** Hydrotreating catalysis science and technology, Springer, Germany, 1996.
- [9] **V. M. Passini, L. Passini.** Hidrotratamiento de nafta y diésel en Refinería Bahía Blanca: atendiendo a los futuros límites de azufre, Petrobras. Argentina, Editorial Petrotecnia, 2010
- [10] **H.G. James.** Petroleum Refining Technology and Economics 5ª edición Editorial CRC Press Boca Ratón Florida. 2007.
- [11] **D.J. Monticello.** Riding the fossil fuel biodesulfurization wave, Chem. Tech., 28, 38-45 (1998)
- [12] **V. Vanrysselberghe, R. Le Gall, G. F. Froment,** Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998), 1235-1242.
- [13] **H. S. Fogler,** Elementos de Ingeniería de las reacciones Químicas, Pearson Educación, México, pp 646 (2001)
- [14] **T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriya, K. Hagiwara.** Catal. Today, 111 (2006), pp 188-193
- [15] **E. Morgado Jr, J.L. Zotin, M.A. de Abreu, D. de Oliveira Rosas, P.M. Jardim, B.A. Marinkovic.** Appl. Catal. A: General, 357 (2009), pp 142 – 149.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [16] **A.L. Farragher, P. Cosee**, Proc. 5th Int. Congress on Catalysis, (J.W. Hightower, Ed.), Elsevier, Amsterdam, 1301 (1973).
- [17] **R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuiver**, J. Catal. 23, 228 (1971).
- [18] **F.J. Gil-Llabias, A.M. Escudéy-Castro, A. López Agudo, J.L. García Fierro**. J. Catal. 90, 323-328 (1984).
- [19] **B. Delmon**, Bull. Soc. Chim. Belg. 88, 979 (1979).
- [20] **P. Ratnasamy, S. Sivasanker**, Catal. Rev. Sci, Eng. 22, 401 (1980)
- [21] **N.Y. Tøpsoe, H. Tøpsoe**. J. Catal. 84, 386 (1983).
- [22] **M. Daage, R.R. Chianelly**. J. Catal., vol. 149, (1994), pp 414-427.
- [23] **F. Luck**, Bull. Soc. Chim. Belg. 100, 781 (1991).
- [24] **M. Breysse, J.L. Portefaix and M. Vrinat**, Catal. Today 10, 489 (1991)
- [25] **M. G. Almanza-Núñez, A. Almendárez-Camarillo, G. M. Martínez-González, J. F. Louvier-Hernandez y J. C. Fierro-González**, Ide@s CONCYTEG, 6 (72), pp. 693-713.
- [26] **R. J. Candal, J. Rodríguez, G. Colón, S. Gelover, E. Vigil, A. Jiménez y M. A. Blesa**, Eliminación de Contaminantes por Fotocatálisis Heterogénea", M. A. Blesa Ed. CYTED. pp 143-161.
- [27] **S. Iijima**, "Nature" 354 (1991), 56-58.
- [28] **J.H. Jung, H. Lovayashi, K.J.C. Van Bommel, S. Shinkai, T. Shimizu**. "Chem. Mater". 14, 1445, 2002
- [29] **B.D. Yao, Y.F. Chan, X.Y. Zhang, W.F. Zhang, Z.Y. Yang, N. Wang**. "Applied Physics Letters", 82, 2, 281-283, (2003).
- [30] **T. Kasuga, M. Hiaramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara**. "Adv. Mater." Vol 11, pp 1307-1311 (1999)
- [31] **S.I Capula**. Síntesis, caracterización y evaluación de la actividad catalítica de nanopartículas Pt-Ir sobre nanotubos de titanía. Tesis para obtener el grado de maestro en ciencias con especialidad en ingeniería metalúrgica. ESIQIE, IPN. 2007.
- [32] **A.J. van Dillen, R.J.A.M. Terörde, D.J. Lensveld, J.W. Geus, K. P. de Jong**. J. Catal., vol. 216 (2203), pp 257-264
- [33] **L. Coullier V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet**. J. Catal., 197 (2001).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [34] **B. Ibeh, S. Zhang, J. M. Hill.** Appl. Catalysis. 368 (2009), 127-131.
- [35] **S. Kim, Y. Lee, K. Jun, J.Park, H.S. Potdar.** "Synthesis of thermo-stable high surface area alumina powder from sol-gel derived boehmite", Materials Chemistry and Physics, 104 (2007) 56-61.
- [36] **G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli.** Catal. Today, 41 (1998) 207.
- [37] **S. Brunaur, P.H. Emmet, E. Teller.** J. Am. Chem. Soc., 60 (1938) 309.
- [38] **J. Goldstein.** Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis. Kluwer Academic/Plenum Publishers, (2003) 689 p.
- [39] **L.H. Azaroff.** Elements of X-Ray Crystallography. McGraw-Hill Book Company. New York. 1968.
- [40] **J.B. Cohen.** Diffraction Methods in Material Science. The McMillan and Co. New York. 1966.
- [41] **F.C. Jentoft.** Diffuse Reflectance IR and UV-vis Spectroscopy Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft. 2004.
- [42] **T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcua.** Catal. Today, 98 (2004) pp 141-150.
- [43] **L. Cordero, F. Llambias, A. López.** Appl. Catalysis, 74 (1991) 125-136
- [44] **W. Neumann, R. Hillebrand, P. Werner.** Electron Microscopy in Solid State Physics; Elsevier, Amsterdam, 1987, pp 97-142.
- [45] **F. Phillipp, R. Höschen, M. Osaki, M. Rühle.** Electron Microscopy, 1994, Vol 1, Proceed. 13th International Congress on Electron Microscopy. Les Editions de Physics Les Ulis, Paris, France, 1994, pp 231-232.
- [46] **L. Medici, R. Prins.** J. Catal., Vol. 163 (1996), pp 38-49.
- [47] **R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins.** J. Catal., Col. 199 (2001), pp 318-327.
- [48] **C. Lee, C. Wang, M. Lyu, L. Juang, S. Liu, S. Hung.** J. Colloid Interface Sci., vol. 316 (2007), pp 562-569.
- [49] **C. Lee, C. Wang, M. Lyu, L. Juang, M. Lyu, S. Hung., S. Liu.** Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects., vol. 317 (2008), pp 164-173.
- [50] **X. Sun, Y. Li.** Chem. Eur., vol. 9 (2003), pp 2229-2238.
- [51] **R.S. Weber.** J. Catal. 151 (1995) 470-474.

9. ANEXOS

ANEXO 1

PREPARACIÓN DE CATALIZADORES DE NiMo.

Cálculos para la impregnación simultánea de Ni y Mo.

Para la síntesis del catalizador, se empleará un gramo de soporte con las siguientes características:

85% peso de soporte

12% peso de MoO₃

3% peso de NiO

Para la fase activa de MoO₃ se empleará como precursor heptamolibdato de amonio (HMA) y como agente ligante, se agregará Ácido cítrico



$$\frac{0.12 \text{ g de MoO}_3}{0.85 \text{ g de soporte}} \times 1 \text{ g de soporte} = 0.141 \text{ g de MoO}_3$$

$$0.141 \text{ g de MoO}_3 \left| \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{144 \text{ g de MoO}_3} \right| \left| \frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ mol de MoO}_3} \right| \left| \frac{1236 \text{ g de HMA}}{1 \text{ mol de HMA}} \right| = 0.173 \text{ g de HMA}$$

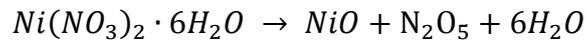
Se empleará un volumen de impregnación específico para cada uno de los soportes, en la **Tabla 4.1** se presentan los valores.

Para este ejemplo, se empleará como soporte TNT:

$$m_{\text{HMA}} = \frac{0.173 \text{ g de HMA}}{1.5 \text{ ml de solución}} = 0.115 \frac{\text{g de HMA}}{\text{ml de solución}}$$

$$0.115 \frac{\text{g de HMA}}{\text{ml de solución}} \times 25 \text{ ml de solución} = 2.88 \text{ gramos de HMA}$$

Para la fase activa de NiO se empleará como precursor $Ni(NO_3)_2$ y como agente ligante, se agregará Ácido cítrico



$$\frac{0.03 \text{ g de NiO}}{0.85 \text{ g de soporte}} \times 1 \text{ g de soporte} = 0.035 \text{ g de NiO}$$

$$0.035 \text{ g de NiO} \left| \frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g de NiO}} \right| \left| \frac{1 \text{ mol de NiO}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2} \right| \left| \frac{291 \text{ g de Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2} \right| = 0.137 \text{ g de Ni(NO}_3)_2$$

Se empleará un volumen de impregnación de 1.5 ml de solución.

$$m_{Ni(NO_3)_2} = \frac{0.137 \text{ g de Ni(NO}_3)_2}{1.5 \text{ ml de solución}} = 0.091 \frac{\text{g de Ni(NO}_3)_2}{\text{ml de solución}}$$

$$0.091 \frac{\text{g de Ni(NO}_3)_2}{\text{ml de solución}} \times 25 \text{ ml de solución} = 2.28 \text{ gramos de Ni(NO}_3)_2$$

ANEXO 2

TARJETAS JCPDS.

En este anexo, se presentan las tarjetas del JCPDS empleadas en este trabajo para identificar las especies metálicas presentes en los catalizadores con ayuda de los difractogramas de polvos de rayos X.

1. Tarjeta JCPDS 29-0063, correspondiente a la especie Alúmina (γ -Al₂O₃).

29-0063		Wavelength= 1.5418				
γ -Al ₂ O ₃		2 θ	Int	h	k	l
Aluminum Oxide		19.596	35b	1	1	1
		31.962	45b	2	2	0
		37.635	65b	3	1	1
		39.524	40b	2	2	2
		45.827	80b	4	0	0
		60.511	10b	5	1	1
		66.822	100b	4	4	0
Rad.: CuK α	λ : 1.5418	Filter:	d-sp:			
Cut off:	Int.:	I/Icor.:				
Ref: Rooksby, X-Ray Identification and Crystal Structures of Clay, 264 (1951)						
Sys.: Cubic		S.G.: Fd $\bar{3}$ m (227)				
a: 7.924	b:	c:	A:	C:		
α :	β :	γ :	Z: 10.9	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.709	Dm:	SS/FOM: F γ = 8(0.092 . 9)				
Al2 Mg O4 type. * Revised from 4.33. PSC: cF54.50. See original PDF card for Graphical diffractometer trace. Mwt: 101.96. Volume[CD]: 497.55.						
 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4						

2. Tarjeta JCPDS 47-0561, perteneciente a la especie trititanato de hidrógeno (H₂Ti₃O₇).

47-0561		Wavelength= 1.5418					i				
H ₂ Ti ₃ O ₇		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
Hydrogen Titanium Oxide		9.817	7	0	0	1	41.025	3	6	0	$\bar{3}$
		11.243	100	2	0	0	43.953	24	2	0	4
		13.395	4	2	0	$\bar{1}$	46.574	8	1	1	$\bar{4}$
		16.385	48	2	0	1	46.574	8	7	1	$\bar{1}$
		19.684	7	0	0	2	48.416	11	1	1	4
		20.704	1	2	0	2	48.416	0	2	0	0
		22.625	3	4	0	0					
		24.386	25	1	1	0					
		24.660	10	2	0	2					
		25.977	2	1	1	$\bar{1}$					
		26.447	4	4	0	1					
		26.936	3	4	0	$\bar{2}$					
		29.281	7	3	1	0					
		29.780	40	0	0	3					
		32.080	5	3	1	1					
		33.563	3	3	1	$\bar{2}$					
		33.956	9	2	0	3					
		36.070	19	6	0	$\bar{2}$					
		37.635	4	6	0	1					
		37.964	4	1	1	$\bar{3}$					
		39.705	2	5	1	$\bar{2}$					
		39.705	1	1	1	3					
		40.073	4	0	0	4					
Prepared by solid state reaction. PSC: mC48. To replace 41-192. Mwt: 257.71. Volume[CD]: 541.12.											
 © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved PCPDFWIN v. 2.4											

3. Tarjeta JCPDS 31-1329, perteneciente a la especie trititanato de sodio ($\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$)

31-1329		Wavelength= 1.54056				
Na ₂ Ti ₃ O ₇	2 θ	Int	h	k	l	2 θ
Sodium Titanium Oxide	9.875	7	1	0	0	39.455
	10.523	100	0	0	1	39.599
	12.932	4	$\bar{1}$	0	1	40.021
	15.841	30	1	0	1	40.301
	19.846	7	2	0	0	41.543
	21.192	2	0	0	2	41.825
	21.498	5	$\bar{1}$	0	2	42.930
	24.353	2	2	0	1	43.101
	25.172	1	1	0	2	43.826
	25.696	35	0	1	1	43.915
	26.017	5	$\bar{2}$	0	2	46.383
	28.382	18	1	1	1	47.123
	29.705	7	$\bar{3}$	0	1	47.253
	29.940	20	3	0	0	47.807
	30.840	6	$\bar{2}$	1	0	48.901
	31.294	7	$\bar{2}$	1	1	49.070
	31.738	8	0	1	2	49.902
	31.948	12	$\bar{1}$	1	2	50.225
	32.042	7	2	0	2	50.344
	33.165	5	$\bar{3}$	0	2	50.679
	33.862	8	3	0	1	51.688
	33.995	9	2	1	1	52.770
	34.222	16	$\bar{2}$	0	3	52.948
	34.631	7	1	1	2	53.478
	35.264	6	$\bar{2}$	1	2	54.528
	35.495	6	1	0	3	54.878
	38.133	3	$\bar{3}$	1	1	55.067
	38.336	4	$\bar{3}$	1	0	55.809
Rad.: CuK α	λ : 1.54056	Filter: Mono	d-sp:			
Cut off:	Int.: Diffract.	I/lor.:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 16, 69 (1979)						
Sys.: Monoclinic	S.G.: P2 ₁ /m (11)					
a: 9.1279	b: 3.8032	c: 8.5621	A: 2.4001	C: 2.2513		
α :	β : 101.60	γ :	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 3.441	Dm:	SS/FOM: F ₃₀ = 95(.0087 . 36)				
Color: Colorless						
Pattern at 25 C. The sample was prepared by dry heating Na ₂ C ₂ O ₄ + TiO ₂ (anatase) at 1250 C. Since Na evaporated, NaOH plus moisture was added to make a paste. The sample was then heated for 45 minutes at 1000 C and then reheated for 17 hours at 950 C after correcting with TiO ₂ . Tungsten used as an internal stand. PSC: mP24. To replace 14-85. Plus 2 reflections to 1.3347. Mwt: 301.68. Volume[CD]: 291.16.						
2 θ	Int	h	k	l		
57.120	2	$\bar{5}$	1	2		
57.279	3	$\bar{3}$	2	1		
57.439	5	$\bar{3}$	2	0		
57.699	2	4	0	3		
58.367	1	$\bar{1}$	2	3		
59.127	5	$\bar{1}$	1	5		
59.968	6	$\bar{2}$	1	5		
60.119	6	5	1	1		
60.919	4	1	2	3		
61.688	2	$\bar{6}$	0	2		
62.101	1	4	0	5		
62.249	1	6	0	0		
62.920	4	2	0	5		
63.106	6	4	1	3		
64.626	6	$\bar{6}$	0	3		
65.406	2	$\bar{1}$	0	6		
66.137	5	5	1	4		
66.870	14	0	0	6		
66.929	14	4	2	1		
67.449	1	6	1	0		
68.089	6	2	1	5		
68.818	2	1	2	4		
69.540	1	3	0	5		



4. Tarjeta JCPDS 21-1272, perteneciente a la especie titania anatasa (TiO₂).

21-1272		Wavelength= 1.54056					
TiO ₂	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int
Titanium Oxide	25.281	100	1	0	1	118.434	4
	36.946	10	1	0	3	120.099	2
	37.80	20	0	0	4	121.720	<2
Anatase. syn	38.575	10	1	1	2	122.331	2
Rad.: λ : Filter: d-sp:	48.049	35	2	0	0	131.029	2
	53.890	20	1	0	5	135.991	<2
Cut off: Int.: I/ICor.: 3.3	55.060	20	2	1	1	137.384	4
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 7, 82 (1969)	62.119	4	2	1	3	143.879	2
	62.688	14	2	0	4	150.028	4
	68.760	6	1	1	6	152.622	2
	70.309	6	2	2	0		
Sys.: Tetragonal S.G.: I4 ₁ /amd (141)	74.029	<2	1	0	7		
a: 3.7852 b: c: 9.5139 A: C: 2.5134	75.029	10	2	1	5		
α : β : γ : Z: 4 mp:	76.017	4	3	0	1		
Ref: Ibid.	80.725	<2	0	0	8		
	82.136	2	3	0	3		
	82.659	6	2	2	4		
	83.147	4	3	1	2		
	93.217	2	2	1	7		
Dx: 3.893 Dm: SS/FOM: F ₃₀ = 74(.0116 . 35)	94.178	4	3	0	5		
Color: Colorless	95.139	4	3	2	1		
Pattern taken at 25 C. Sample obtained from National Lead Co.,	98.315	2	1	0	9		
South Amboy, New Jersey, USA. Anatase and another polymorph,	99.801	2	2	0	8		
brookite (orthorhombic), are converted to rutile (tetragonal) by	101.218	2	3	2	3		
heating above 700 C. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G.,	107.444	4	3	1	6		
North Dakota State Univ. Fargo, North Dakota, USA, ICDD	108.959	4	4	0	0		
Grant-in-Aid (1990). Agrees well with experimental and calculated	112.836	<2	3	0	7		
patterns. O ₂ Ti type. PSC: t112. Validated by calculated pattern.	113.857	2	3	2	5		
See ICSD 9852 (PDF 71-1166). Mwt. 79.90. Volume[CD]: 136.31.	114.904	2	4	1	1		

ICDD © 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

5. Tarjeta JCPDS 86-0362, perteneciente a la especie molibdato de níquel
(NiMoO₄)

86-0362		Wavelength= 1.54060						C						
NiMoO4		2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l			
Nickel Molybdenum Oxide														
Rad.: CuK α 1	λ : 1.54060	Filter:	d-sp: Calculated											
Cut off: 17.7		Int.: Calculated	1/lor.: 3.17											
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12+, (1997)														
Ref: Wiesmann, M et al., J. Magn. Mater., 150, L1 (1995)														
Sys.: Monoclinic			S.G.: P2/c (13)											
a: 4.55(2)	b: 5.8253(3)	c: 4.838(2)	A: 0.8088	C: 0.8600										
α :	β : 89.480(2)	γ :	Z: 2	mp:										
Ref: Ibid.														
Dx: 5.864		Dm:												
Peak height intensity. C.D. Cell: a=4.838, b=5.625, c=4.550, β =90.52, a/b=0.8600, c/b=0.8088, S.G.=P2/a(13). PSC: mP12. No R value given. At least one TF missing. Mwt: 218.64. Volume[CD]: 123.82.														
2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
66.819		3	1	1	89.708	11	1	5	0					
67.392	4	2	3	1										
67.635	8	2	3	1										
69.558	61	0	4	1										
70.169	4	1	2	3										
70.486	9	3	2	0										
70.486		1	2	3										
72.968	8	1	4	1										
73.085	13	1	4	1										
73.316	17	3	0	2										
73.316		3	2	1										
73.578	11	2	1	3										
73.716	14	3	2	1										
74.278	7	2	1	3										
75.546	11	3	1	2										
76.240	12	3	1	2										
76.452	8	2	3	2										
76.913	4	2	3	2										
78.104	2	0	3	3										
78.630	1	0	4	2										
79.122	14	0	0	4										
80.201	10	2	4	0										
80.201		2	2	3										
80.883	9	2	2	3										
81.272	2	1	3	3										
81.272		0	1	4										
81.574	32	3	3	0										
81.574		1	3	3										
81.850	21	1	4	2										
82.120	7	1	4	2										
82.120		3	2	2										
82.224	7	1	0	4										
82.799	5	3	2	2										
82.998	27	2	4	1										
83.224	41	2	4	1										
84.388	7	3	3	1										
84.388		1	1	4										
84.670	4	3	3	1										
84.838	6	1	1	4										
85.253	24	4	0	0										
86.420	2	0	5	0										
87.406	1	4	1	0										
87.782	10	0	2	4										
89.327	1	0	5	1										

ICDD © 2003 JCPDS—International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

ANEXO 3 CÁLCULO DE LA ENERGÍA DE BORDE (Eg).

La energía de borde se calculó de acuerdo al procedimiento reportado por Weber y col ^[56].

Con el espectro UV-Vis de los catalizadores se elaboró una gráfica de E(eV) en función de $(F(R)hv)^2$.

Dónde:

h = Constante de Planck $4.13566743 \times 10^{-15}$ eV

$$v = \frac{c}{\lambda}$$

λ = Longitud de onda (nm)

c = Velocidad de la luz 299792000 m/s

Como ejemplo, se propone el uso de la gráfica del catalizador NiMo/TNT AC para calcular la energía de borde (**Figura 8.1**).

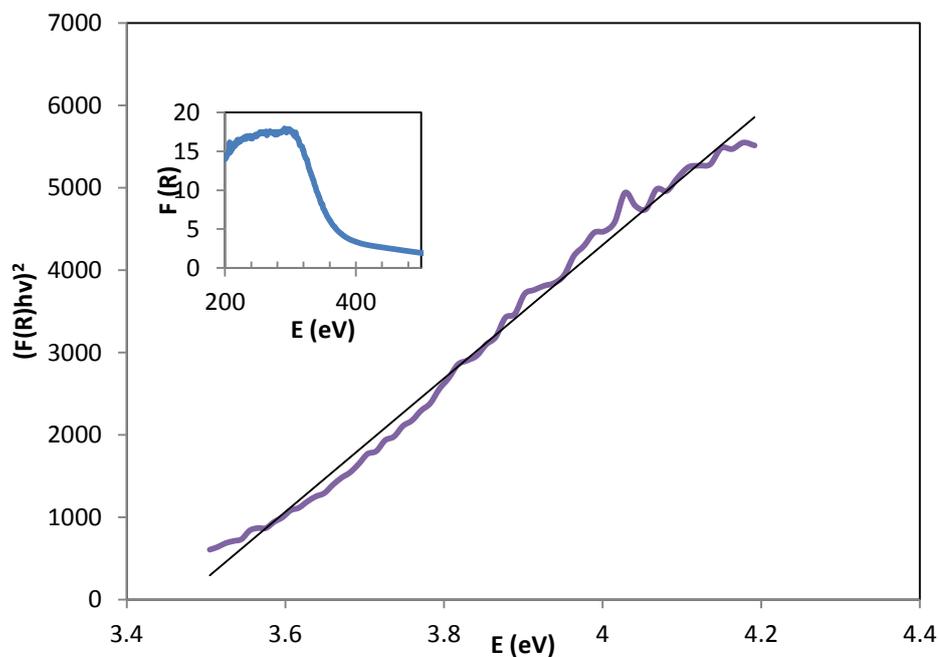


Figura 9.1. E(eV) en función de $(F(R)hv)^2$ para el catalizador NiMo/TNT AC.

De la nueva gráfica se tomó la parte que corresponde a una línea recta, y se realizó una regresión lineal para obtener la ecuación de la recta correspondiente. Con esta ecuación se despejó el valor de la energía de borde cuando $(F(R)h\nu)^2$ tiene un valor igual a cero (**Figura 9.2**).

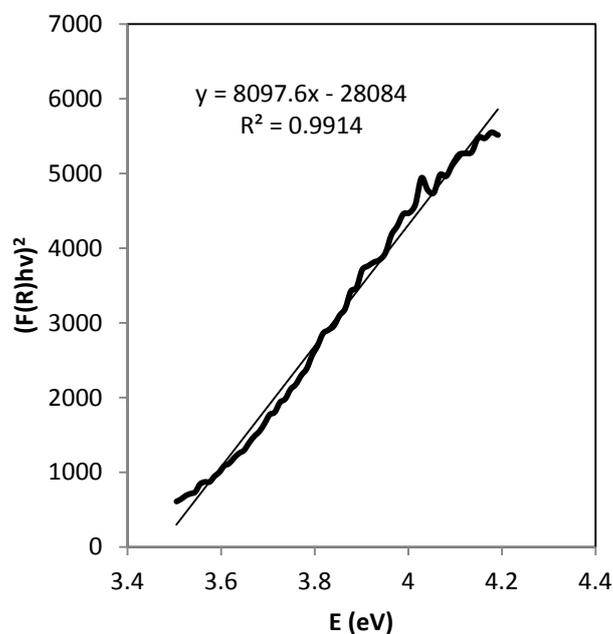


Figura 9.2. Cálculo de la energía de borde para el catalizador NiMo/TNT AC.

$$E_g = \frac{28084}{8097.6} = 3.27 \text{ eV}$$

El mismo procedimiento fue aplicado para todas las muestras analizadas. En la **Tabla 5.4**, se presentan los valores de energía de borde calculadas para cada uno de los soportes y catalizadores.

ANEXO 4**CÁLCULO DE GRADO DE REDUCCIÓN Y CONSUMO DE H₂.**

En esta sección se presentan los cálculos necesarios para obtener el consumo teórico de H₂ y el grado de reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores preparados para este trabajo.

Las reacciones de reducción que se llevan a cabo en presencia de H₂, se describieron en la sección 4.3.3, a partir de ellas se puede demostrar, que para reducir completamente las especies presentes de Mo⁶⁺ a Mo⁰ se requieren 3 moles de H₂, para el caso de la reducción de las especies de Ni²⁺ a Ni⁰, únicamente se requiere una mol de H₂.

La composición nominal de los catalizadores es de 12% MoO₃ y 3% NiO, a partir de estas cifras, se puede calcular la cantidad estequiométrica requerida de H₂, para llevar a cabo la reducción de estas especies:

$$8.34 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3 \left| \frac{3 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol MoO}_3} \right| = 2.50 \times 10^{-3} \text{ mol H}_2$$

$$4.02 \times 10^{-4} \text{ mol NiO} \left| \frac{1 \text{ mol H}_2}{1 \text{ mol NiO}} \right| = 4.02 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2$$

Por lo tanto, el consumo total de hidrógeno teórico es:

$$29.03 \times 10^{-4} \text{ mol H}_2 \left| \frac{22,400 \text{ mL H}_2}{1 \text{ mol H}_2} \right| = 65.03 \text{ mL H}_2$$

Para conocer la cantidad real de hidrógeno consumido para cada catalizador, es necesario calcular el área bajo la curva de cada una de los termogramas de reducción. Dicha área representa el consumo experimental de H₂ debido a la reducción de óxido de molibdeno y níquel presentes en los catalizadores.

Finalmente, el grado de reducción se obtiene mediante la siguiente ecuación (**ecuación 9.1**):

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2 \text{ experimental del catalizador} - \text{Consumo de } H_2 \text{ experimental del soporte}}{\text{Consumo de } H_2 \text{ teórico}}$$

(Ec. 9.1)

Este procedimiento fue elaborado para cada uno de los catalizadores preparados en este trabajo.

Los soportes que presentaron un perfil de reducción fueron TNT y NP.

ANEXO 5 CÁLCULO DE SELECTIVIDAD.

La selectividad para la reacción de HDS fue calculada al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, se tomó en cuenta la molécula de Dimetildifenilo (DMBF) como producto de la ruta de DSD, y al Metilcicohexiltolueno (MCHT) como producto de la ruta HID.

Para obtener la relación de productos al 50% de conversión, se grafican los productos involucrados en la reacción, posteriormente se traza una línea vertical a las abscisas en el valor de área correspondiente al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, posteriormente se leen los valores de área de los productos de la reacción (**Figura 9.3**).

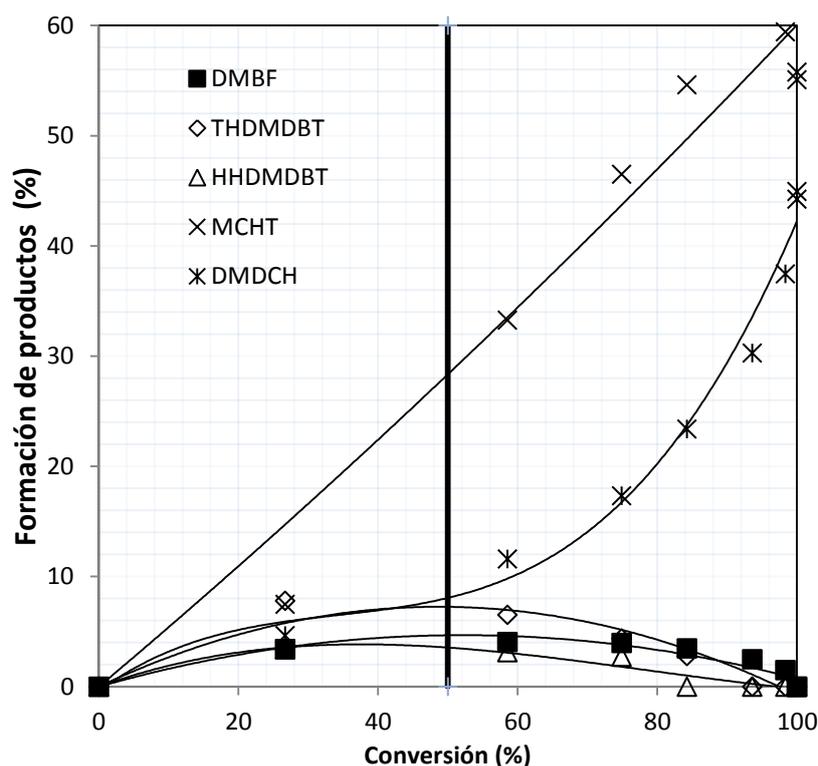


Figura 9.3. Cálculo de la selectividad para el catalizador NiMo/TNT AC.

De manera similar, la selectividad de los catalizadores para la reacción de HDS fue calculada al 50% de conversión de 4,6-DMDBT, se tomo en cuenta la molécula de dimetildifenilo (DMBF) como producto de la ruta de DSD, y al

metilciclohexiltolueno (MCHT) como producto de la ruta HID. El cálculo se realizó de acuerdo a la siguiente relación (Ecuación 9.2).

$$Selectividad = \frac{\% \text{ producto HID}}{\% \text{ producto DSD}} \quad (\text{Ec. 9.2})$$

ANEXO 6

CÁLCULO DE LOS COEFICIENTES DE RAPIDEZ DE REACCIÓN.

Para el cálculo de los coeficientes de reacción, se utilizó la forma integral de la ecuación de rapidez para una reacción de primer orden (**Ecuación 9.3**).

$$-\ln \frac{C_A}{C_{A0}} = kt \quad (\text{Ec. 9.3})$$

Sin embargo, para emplear los datos de conversión obtenidos experimentalmente, la **Ec. 9.4**, puede expresarse en función de la conversión (Ecuación A.4). Utilizando $C_A = C_{A0}(1-x)$.

$$-\ln(1-x) = kt \quad (\text{Ec. 9.4})$$

Los datos de conversión en función del tiempo de reacción, hasta el tiempo 4 h se grafican para cada compuesto azufrado, como se muestra en la **Figura 9.4**, para el catalizador NiMo/TNT AC. La pendiente de cada línea recta, corresponde al valor del coeficiente de reacción para el compuesto 4,6-DMDBT.

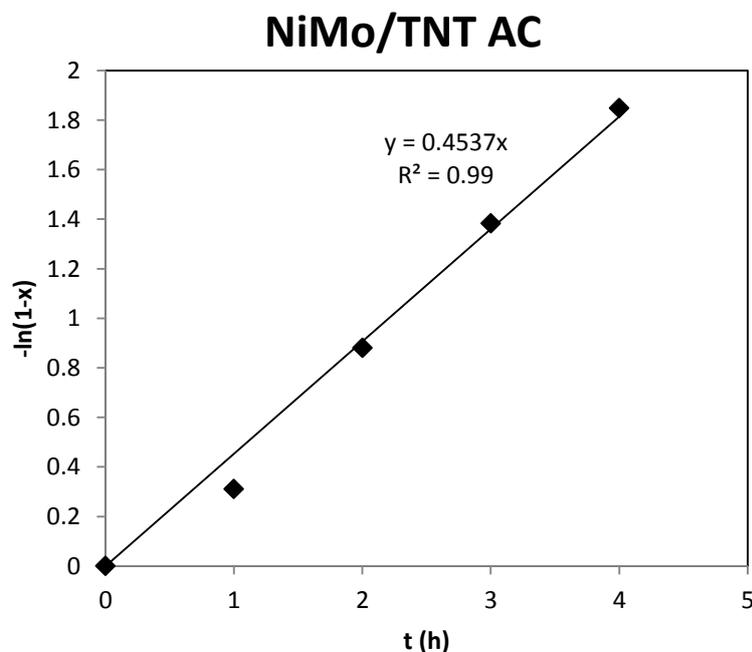


Figura 9.4. Gráfico correspondiente a cinética de pseudo-primer orden para el catalizador NiMo/TNT AC.

Posteriormente, el valor del coeficiente de rapidez de reacción, debe ser normalizado, tomando como consideración las condiciones de reacción bajo las cuales se llevó la reacción de HDS: 40 mL de mezcla en hexadecano y 0.15 g de catalizador.

Con los datos de la pendiente obtenidos de la gráfica anterior y el factor de normalización se obtiene finalmente el valor del coeficiente de rapidez para cada catalizador ocupado en la reacción de HDS simultánea de DBT y 4,6-DMDBT (**Ec. 9.5**)

$$k_n = k * f \quad \text{(Ec. 9.5)}$$

Dónde:

k_n = coeficiente de rapidez de reacción normalizado [L/s g_{cat}]

k = coeficiente de rapidez de reacción (pendiente obtenida de la gráfica) [1/h]

f = factor de normalización [0.2667 L/g cat]