



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

Hidrogenación de tolueno con catalizador

$\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Efecto de la carga de Mo

Tesis

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

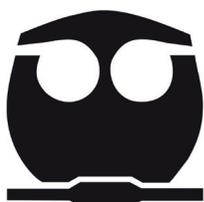
PRESENTA:

Edgar Ariel Sánchez Lara

Director de tesis:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

Ciudad Universitaria, CD.MX, enero 2018





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. Jorge Fernando Ramírez Solís

VOCAL: Dr. Luis Cedeño Caero

SECRETARIO: Dr. Rogelio Cuevas García

1er. SUPLENTE: Dra. Aida Gutiérrez Alejandre

2° SUPLENTE: M. en C. Héctor Javier Martínez Grimaldo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

**UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS (UNICAT), LABORATORIO 225,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E. FACULTAD DE QUÍMICA UNAM**

ASESOR DEL TEMA:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

SUSTENTANTE:

Edgar Ariel Sánchez Lara



Agradecimientos

Al proyecto DGAPA PAPIIT IN113015 por el apoyo económico brindado en la elaboración de esta tesis.



Índice

	Pág.
Resumen	6
Capítulo 1. Antecedentes	8
1.1. Problemas ambientales	9
1.2. Hidrodesulfuración	10
1.3. Catalizador NiMo	11
1.4. Sitios de hidrogenación	13
Hipótesis	17
Objetivo General	17
Objetivos Particulares	17
Capítulo 2. Desarrollo experimental	18
2.1. Síntesis de soporte	18
2.2. Síntesis de catalizadores	19
2.3. Sistema de Reacción	20
2.4. Evaluación catalítica	20
2.5. Propiedades texturales	22
2.6. Microscopia electrónica de barrido SEM y de transmisión TEM	22
Capítulo 3. Resultados y discusión	23
3.1. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores	23
3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)	25
3.3. Microscopia electrónica de transmisión (TEM)	26
3.4. Actividad catalítica	33
3.5. Correlación estructura-actividad	35
Conclusiones	38
Bibliografía	39



Apéndices	42
Apéndice A: preparación de soporte	42
Apéndice B: preparación de catalizadores	43
Apéndice C: tratamiento de datos del SEM-EDS	45
Apéndice D: modelo geométrico del estudio de TEM	46
Apéndice E: curvas de calibración	52
Apéndice F: determinación de coeficientes cinéticos globales	53
Apéndice G: microscopia electrónica	56



Resumen

Debido a la disminución en niveles de azufre permitidos en los combustibles de transporte y a la reducción de las reservas de petróleo ligero con bajos niveles de contaminantes, es necesario entender los factores que pueden llevar a una mayor efectividad de los catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración con alimentaciones provenientes de petróleos pesados con alto nivel de contaminantes.

La reacción de hidrodesulfuración se lleva a cabo mediante dos rutas de reacción: desulfuración directa y/o prehidrogenación-desulfuración, siendo esta última la ruta de reacción principal para moléculas refractarias, como el 4,6-dimetildibenzotiofeno, presentes en crudos pesados.

Los catalizadores utilizados comúnmente en la hidrodesulfuración son sulfuros de molibdeno promovidos con níquel o cobalto. La capacidad del catalizador para alcanzar niveles bajos de azufre, se asocia a sitios coordinativamente insaturados, responsables de la desulfuración directa, y a la presencia de sitios capaces de hidrogenar, los cuales se sitúan en la capa superior del cristal cerca de los bordes, y se han denominado sitios Brim, de acuerdo con lo propuesto por Topsøe y Col. Otra teoría es la propuesta por R. Chianelli, la cual dice que los sitios responsables de la hidrogenación se encuentran en los bordes de la tapa superior e inferior de los cristales de MoS_2 , mientras que los sitios de desulfuración directa se encuentran en los bordes laterales de los cristales, incluida la tapa superior e inferior.

Resultados obtenidos previamente en la hidrogenación de naftaleno, indican que la actividad de la primera reacción (naftaleno a tetralina) es proporcional a la cantidad de sitios titulados con NO en el catalizador sulfurado, indicando que esta reacción puede llevarse a cabo en los sitios coordinativamente insaturados(CUS), que se presentan normalmente en los bordes de los cristales de MoS_2 . La actividad en la hidrogenación de tetralina a decalinas, que es



una hidrogenación más difícil que la de naftaleno a tetralina, fue proporcional a la población de átomos de borde en la tapa superior de los cristales de MoS_2 , los cuales se tomaron como proporcionales a la población de sitios Brim. Estos resultados indican que no todas las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en los sitios Brim y que el sitio en el que ocurre la hidrogenación depende de las características y reactividad de la molécula que se hidrogena.

En este trabajo, con el fin de establecer qué sitios son responsables de la hidrogenación de moléculas mono-aromáticas como el tolueno, las cuales son poco reactivas, se evaluaron en la hidrogenación de esta molécula catalizadores con diferentes cargas de molibdeno, promovidos con níquel, soportados en alúmina recubierta con 2.6% de sílice.

Las diferentes cargas de molibdeno repercuten en la longitud y el apilamiento de los cristales de MoS_2 y por ende cambian la relación de sitios de borde a sitios en el borde superior del cristal de MoS_2 . La estimación del número de átomos en el borde superior de los cristales de MoS_2 de cada catalizador preparado, permitió analizar si existe una correlación entre la actividad de hidrogenación del tolueno y la población de átomos de molibdeno en los sitios de borde superior, que se consideran aquí proporcionales a los sitios Brim del modelo de Topsøe. Los resultados de este estudio muestran que efectivamente existe una relación de proporcionalidad entre la constante cinética de hidrogenación de tolueno y la cantidad de átomos de molibdeno en el borde superior de los cristales de MoS_2 . La población de sitios CUS se supuso proporcional a los átomos de borde en los cristales de MoS_2 , la cuantificación exacta de dichos sitios se consideró fuera del alcance de esta tesis y será objeto de un trabajo posterior.



Capítulo 1. Antecedentes

El hombre ha intensificado sus actividades productivas como consecuencia de una población mundial que crece aceleradamente, la cual presenta patrones de consumo cada vez más demandantes. Resultado de ello, la energía y los materiales necesarios para la producción de bienes y servicios han crecido significativamente [1].

Al igual que para la mayoría de los países, el desarrollo económico de México es influenciado de forma decisiva por el sector energético, en el cual el consumo y la producción de energía es dominado por las fuentes de energía no renovables. De acuerdo con cifras de la Secretaría Nacional de Energía (SENER), la energía producida en el mundo, así como en México se genera principalmente por el petróleo, como se muestra en la fig. 1.1.

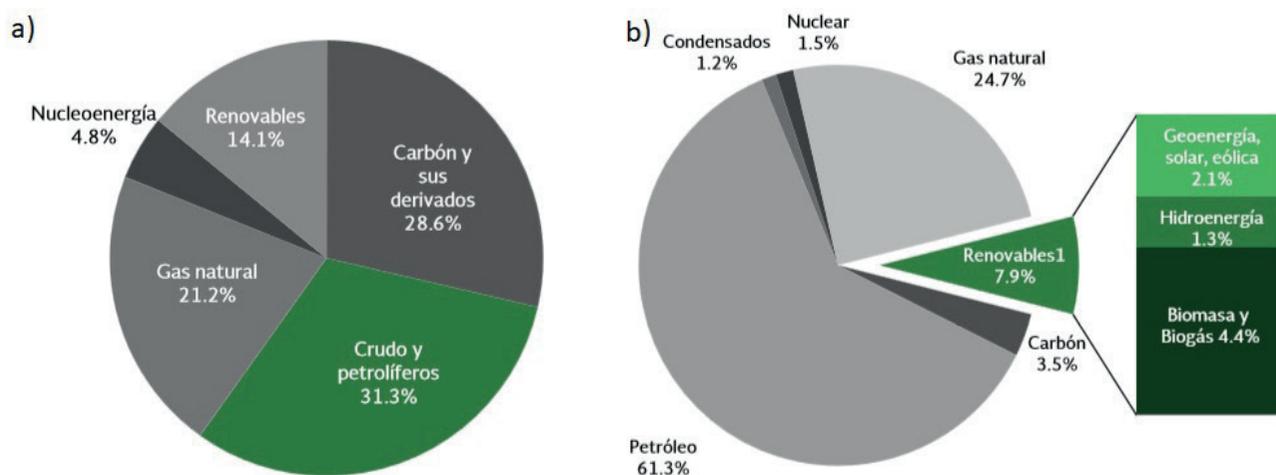


Fig. 1.1: Fuentes de producción de energía primaria en el mundo 2015

a) Mundial, b) en México [2]

Los datos de la fig. 1.1 muestran la importancia del petróleo frente a otras fuentes de energía, y por ende de los combustibles derivados del petróleo.



Debido a la demanda energética y a la declinación de la producción de la mayoría de los yacimientos de petróleo convencionales, la industria energética en muchos lugares del mundo ha centrado su atención la explotación de petróleo pesado [3].

El petróleo pesado se define como petróleo con 22.3°API o gravedad. De acuerdo a cifras reportadas por Pemex en el 2015, aproximadamente el 60% de las reservas nacionales equivalen a crudo pesado, 30% a crudo ligero y 10% crudo súper ligero [4].

Entre los principales contaminantes presentes en el petróleo y en el diésel se encuentran los compuestos de azufre, dichos compuestos presentan una mayor concentración en el petróleo pesado que en el petróleo ligero [1], y ya que la materia prima disponible para la producción de los combustibles es en su mayoría crudos pesados, se ha vuelto indispensable comprender los factores que ayudan a eliminar las moléculas de azufre de los combustibles provenientes del petróleo.

1.1. Problemas ambientales

La quema de combustibles con azufre tales como combustóleo y diésel, son una de las principales fuentes de óxidos de azufre (SO_x).

Por sí solos los SO_x originados por la combustión de diésel pueden provocar severos daños a la salud de la población al ser inhalados, los órganos más afectados por la presencia de estos contaminantes en el aire son los ojos y los pulmones, el daño puede ser tal que una exposición de largo plazo con SO_x es relacionada con un incremento en la mortalidad por cáncer de pulmón y desarrollo de asma [5].

Por lo mencionado anteriormente los gobiernos de diferentes países han promulgado leyes que regulan el nivel de azufre en combustibles fósiles. En México la NOM-016-CRE-2016 establece los límites permitidos de azufre en el diésel (tabla 1.1).



Tabla 1.1: Niveles de azufre permitidos en diésel [6]

	Pemex Premium	Pemex magna	Diésel
partes por millón de azufre	30	30	15

1.2. Hidrodesulfuración

Para alcanzar los niveles de azufre requeridos por la norma mexicana se llevan a cabo reacciones de hidrodesulfuración, las cuales consisten en la adición de hidrógeno en presencia de un catalizador a la mezcla de hidrocarburos que se desea hidrodesulfurar, para producir las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, con el fin de saturar los compuestos aromáticos y remover el azufre.

Un ejemplo de reacción de hidrodesulfuración se muestra en la Fig. 1.2:

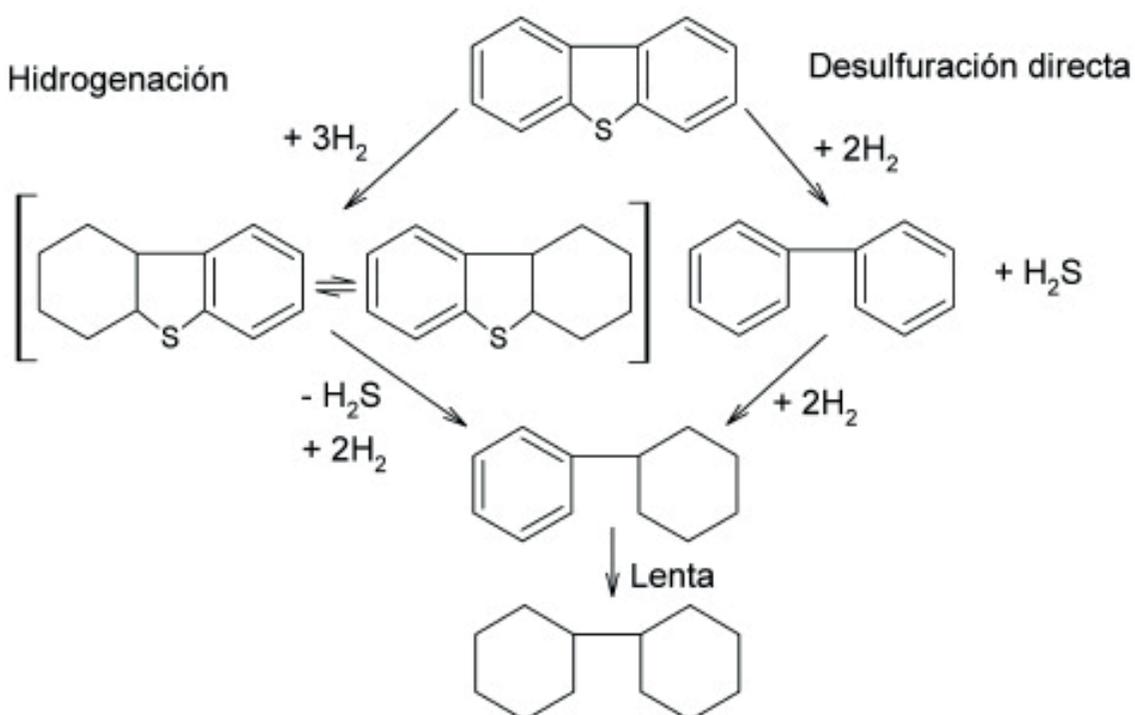


Fig. 1.2: Esquema de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno



La materia prima para producir diésel contiene una mezcla de una amplia variedad de compuestos de azufre, que se pueden clasificar en dos grupos: benzotiofenos con sustituyentes de alquilo; y dibenzotiofenos con sustituyentes de alquilo, siendo las moléculas del segundo grupo las más difíciles de hidrogenar.

Como se puede observar en la fig. 1.2., existen dos rutas de reacción posibles para retirar azufre de las moléculas que lo contienen, la desulfuración directa y la pre hidrogenación-desulfuración, siendo esta última la principal ruta de reacción de las moléculas estéricamente impedidas, como el 4,6-dmdbt [7].

Lo mencionado anteriormente indica que es necesario conocer qué características del catalizador favorecen la reacción de hidrogenación de las moléculas con anillos aromáticos, para lograr el nivel de azufre requerido por la norma.

1.3. Catalizador NiMo

Los catalizadores de sulfuros de metales de transición juegan un papel muy importante en la industria del petróleo [8]. En presencia de presiones elevadas de hidrogeno son capaces de retirar átomos de nitrógeno, azufre, y oxígeno. Los sulfuros de metales como molibdeno y tungsteno son los más utilizados, siendo el níquel el promotor más eficaz para las reacciones de hidrogenación y el molibdeno el metal base más utilizado para la hidrodeshulfuración [7].

El cristal de MoS_2 sin promotor puede tener diferentes morfologías, se ha comprobado [9] que la geometría triangular predomina en presencia de concentraciones altas de azufre durante la activación ($\text{H}_2\text{S}:\text{H}_2=500$), mientras que en concentraciones bajas predomina una geometría hexagonal. Como se muestra en la Fig. 1.3.

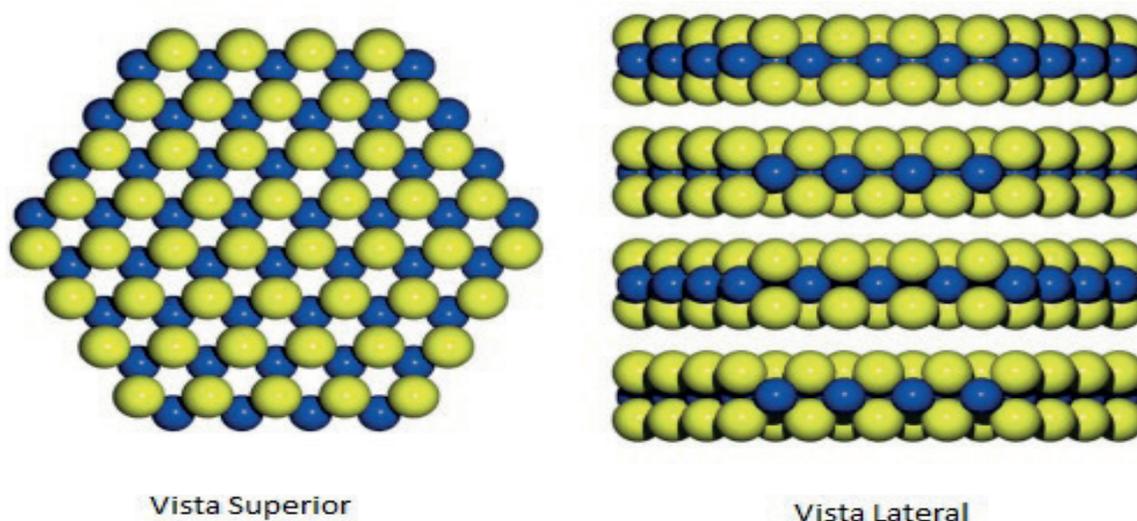


Fig. 1.3: Esquema del cristal de sulfuro de molibdeno, donde los átomos de azufre se representan de color amarillo y los de molibdeno de color azul

Los promotores como el níquel disminuyen la cantidad de cristales de forma triangular, truncándolos a hexágonos o en algunos casos logran geometrías tipo dodecaedro [10] (fig. 1.4). De acuerdo a Topsøe [11] la actividad del catalizador se asocia con la presencia de conglomerados de Ni-Mo-S, los cuales tienen átomos del promotor (Ni) localizados en los bodes de cada capa de cristal.

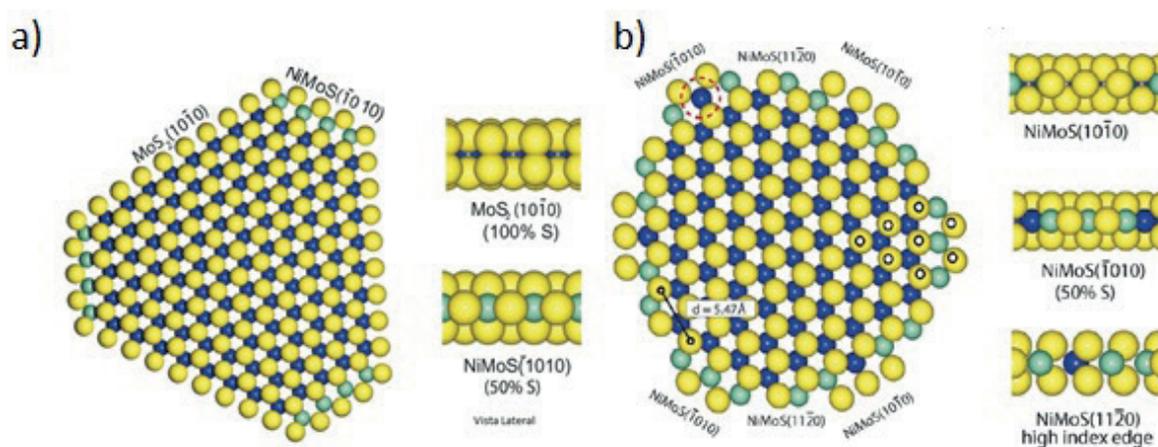


Fig. 1.4: Esquema del cristal de sulfuro de molibdeno promovido con níquel, donde los átomos de azufre se representan de color amarillo, los de molibdeno de color azul oscuro y los de níquel de azul claro. a) Truncamiento hexagonal b) Truncamiento dodecaedro



Dependiendo del método de preparación, temperatura de activación, la interacción con el soporte y cantidad de promotor, los cristales de MoS_2 pueden ser de una sola capa, o multicapas [8].

Un aspecto importante en la preparación del catalizador es la selección del soporte, ya que esta tendrá un gran impacto en el desempeño catalítico por la interacción que presenta el metal con el soporte, la cual se verá reflejada en la dispersión de la fase activa, y en el nivel de sulfuración de la misma. Aquellos soportes con alta interacción evitarán una sulfuración completa, por la fuerza de los enlaces entre molibdeno y el óxido del soporte, normalmente alúmina, lo que afectará la capacidad hidrogenante del catalizador.

Una de las técnicas para disminuir la interacción entre el metal y el soporte de alúmina consiste en injertar sílice a dicho soporte, lo que disminuye la población de aluminio en coordinación tetraédrica en la alúmina anclando la sílice en estos sitios, evitando así la presencia de enlaces fuertes de Al-O-Mo [15].

Los cristales de MoS_2 son catalogados en dos tipos, el tipo I es aquel en el que el Mo al no ser completamente sulfurado sigue enlazado con átomos de oxígeno provenientes del soporte, este tipo predomina en los cristales de MoS_2 que son de una sola capa. En cambio, en los cristales de MoS_2 del tipo II el oxígeno enlazado al soporte es completamente reemplazado por azufre.

1.4. Sitios de hidrogenación

El modelo “rim-edge” de Daage y Chianelli [12], propone que los átomos de molibdeno localizados en el borde superior e inferior del cristal de MoS_2 , llamados sitios rim, son activos para la reacción de hidrogenación e hidrosulfuración, y que los sitios “edge” localizados en los bordes laterales intermedios del cristal, son exclusivos para la ruptura de enlaces C-S, una ilustración del modelo rim-edge se muestra en la fig. 1.5.

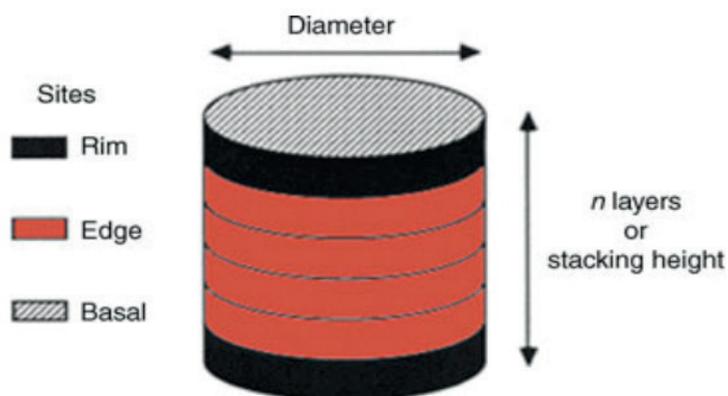


Fig. 1.5: Modelo “rim-edge”, propuesto por R. Chianelli [8]

La proporción relativa de sitios rim respecto a los sitios edge se puede calcular con la siguiente expresión: $[r/(r+e)]=2/n$ donde “r” es el número de sitios rim, “e” el número de sitios edge, y “n” el número de capas en el cristal. Sirve como parámetro para saber la predominancia de sitios, que, según el modelo, favorecen la hidrogenación.

Otro modelo ampliamente aceptado es el propuesto por Topsøe [7], en el cual a través de estudios de microscopia de tunelaje, encontraron zonas en el catalizador que presentan carácter metálico, a las que llamaron sitios Brim, los cuales están ubicados en la capa superior del cristal cerca de los bordes (Fig. 1.6).

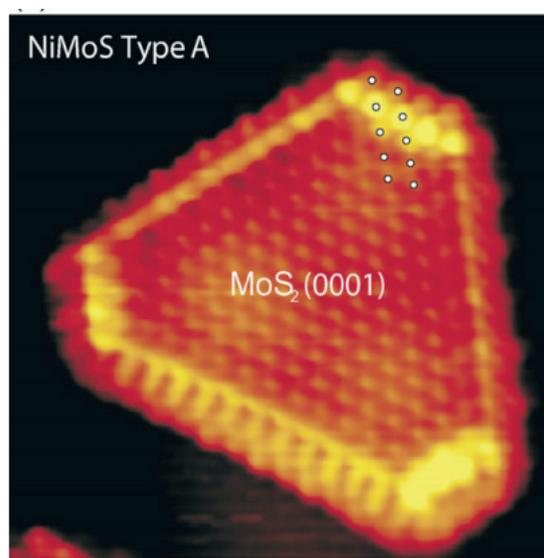


Fig. 1.6: Imagen STM de un cristal de Ni-Mo-S, donde la parte iluminada es el sitio Brim [7]



La actividad hidrogenante de los sitios propuestos por Chianelli y Topsøe, ha sido investigada en la hidrogenación de moléculas aromáticas como el naftaleno [13].

Se ha demostrado que no todas las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en los sitios Brim y que el sitio en el que ocurre la hidrogenación depende de las características y reactividad de la molécula que se hidrogena.

Es necesario conocer más sobre el comportamiento de los sitios de hidrogenación para moléculas aromáticas difíciles de hidrogenar, con el fin de lograr el desarrollo de un catalizador eficiente para la HDS. En este trabajo se utilizará una molécula mono aromática (tolueno) para probar la capacidad hidrogenante de un catalizador de HDS NiMo/SiO₂-Al₂O₃.

Como se ha demostrado en diferentes trabajos de investigación [14,15] las moléculas mono aromáticas son menos reactivas que las moléculas con más de un anillo en su estructura. Las estructuras resonantes de una molécula poli aromática muestran que las posibles localizaciones de los dobles enlaces provocan que no todos los anillos de la molécula cuenten con tres enlaces dobles [16], disminuyendo la estabilidad y aumentando la reactividad de estas moléculas respecto de las mono aromáticas.

Por otro lado, Fang M. y Quartaro J. [14, 17] demostraron que el aumento de sustituyentes metilos en el anillo aromático disminuye la rapidez de hidrogenación de moléculas mono aromáticas. Una posible explicación es el impedimento estérico de los grupos metilos para que la molécula se adsorba a la superficie del catalizador, otra hipótesis es que debido a la mayor densidad electrónica del anillo en moléculas con mayor número de sustituyentes metilos, la fuerza de adsorción del compuesto aromático a la superficie del catalizador aumenta por la transferencia electrónica del ciclo aromático al orbital d desocupado del metal en el catalizador [17], razón por la cual la cinética de la reacción es más lenta conforme se aumentan grupos metilos.



Otra razón por la cual el tolueno sirve de modelo para la hidrogenación de anillos mono aromáticos es que el producto de su hidrogenación, metil ciclohexano, presenta poca posibilidad de isomerización [18], evitando así reacciones secundarias.



Hipótesis

Al aumentar la carga de molibdeno en catalizadores de níquel molibdeno, el número de capas y longitud de los cristales de MoS_2 crecerá, cambiando la proporción de sitios Brim/CUS, lo que permitirá determinar mediante experimentos de actividad catalítica y un modelo geométrico propuesto, que sitios son los responsables de la hidrogenación de moléculas pocos reactivas.

Objetivo General

Analizar el efecto de la carga de Mo en la longitud y apilamiento en catalizadores NiMo y cómo afecta esto a la función hidrogenante del catalizador analizada con la reacción de hidrogenación de tolueno.

Objetivos Particulares

- Sintetizar un soporte de alúmina injertada con sílice.
- Preparar catalizadores con: 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado, mediante la impregnación del soporte.
- Caracterizar los catalizadores sintetizados por medio de fisisorción de nitrógeno, SEM y TEM.
- Evaluar actividad hidrogenante de los catalizadores preparados en la hidrogenación de tolueno.
- Definir influencia de la carga de molibdeno en el apilamiento y longitud de los cristales, así como los efectos que esto causa en la actividad.



Capítulo 2. Desarrollo experimental

2.1. Síntesis de soporte

Se adicionó sílice a la superficie de la alúmina para disminuir la interacción metal- soporte , y así mejorar la sulfurabilidad de la fase activa [19,20]. Para la síntesis del soporte de alúmina modificada con sílice se utilizaron partículas de alúmina molida marca Sasol. Como fuente de sílice se utilizó tetraetilortosilicato (TEOS) marca Aldrich. Los cálculos para conseguir el contenido de sílice deseado en el soporte se muestran en el Apéndice A.

El procedimiento para la preparación del soporte se muestra en la fig. 2.1:

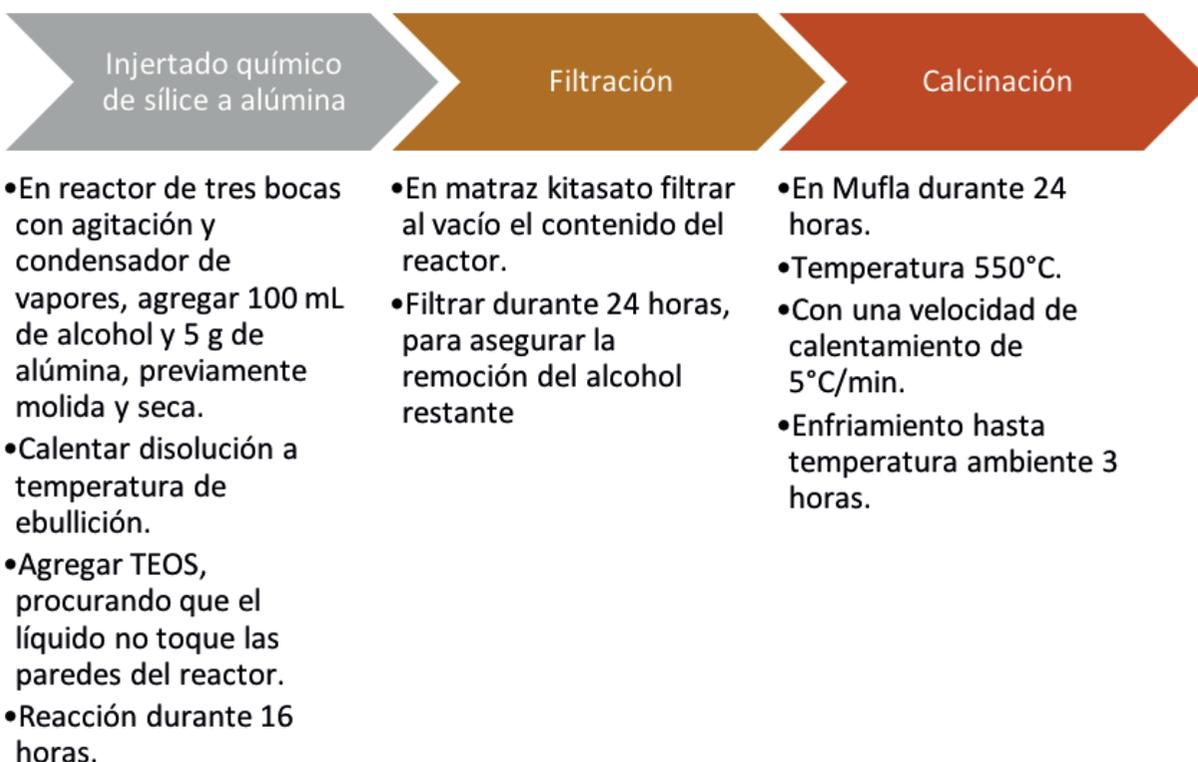


Fig. 2.1: Diagrama para la preparación de soporte

2.2. Síntesis de catalizadores

Se utilizó el método de impregnación por volumen de poro. Como fuente de níquel se utilizó nitrato de níquel hexahidratado y como fuente de molibdeno el heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA); la cantidad de níquel se calculó en función de la carga de molibdeno, guardando una relación atómica Ni/(Ni+Mo) en el catalizador igual a 0.3, los cálculos se presentan en el Apéndice B. El procedimiento para la preparación del catalizador se muestra en la fig. 2.2:

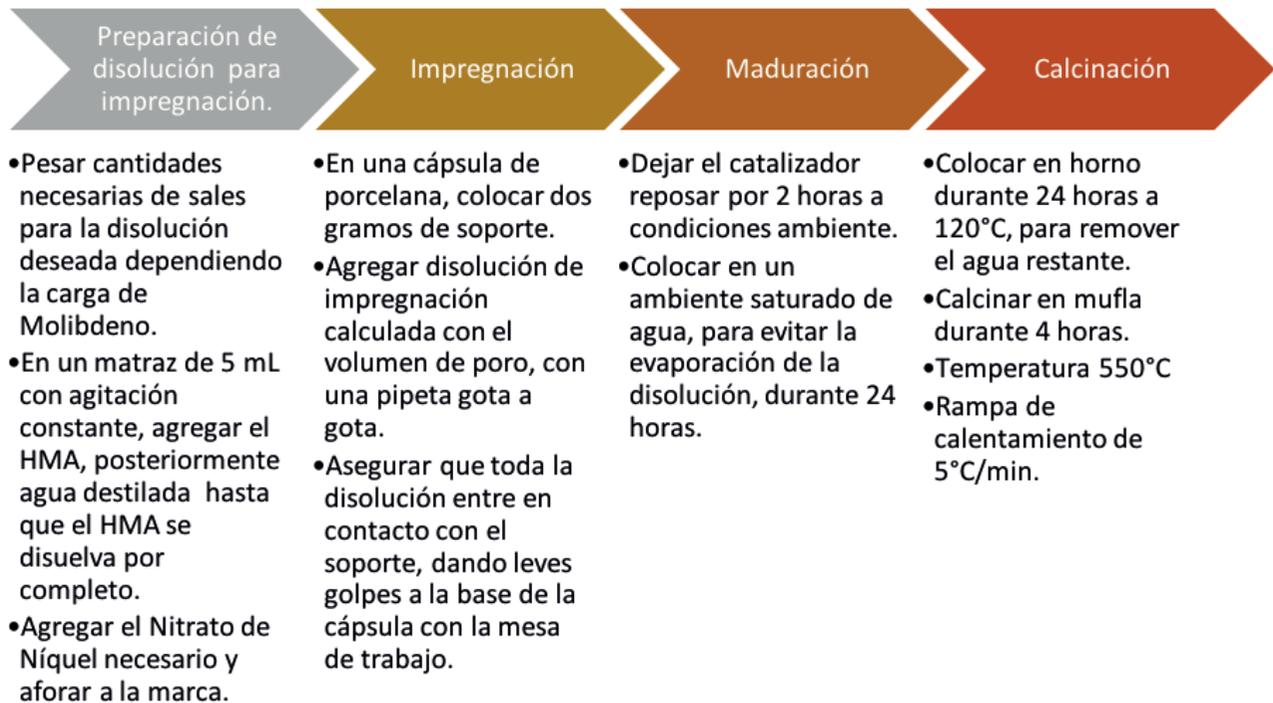


Fig. 2.2: Diagrama para la preparación de catalizador

Para calcular el volumen de poro se colocó una muestra de soporte en una cápsula de porcelana, y se agregó agua gota a gota, para determinar qué volumen saturaba por completo los poros de dicha muestra a presión atmosférica, el resultado obtenido fue 1.4 mL/g.



2.3. Sistema de Reacción

El tamaño de partícula utilizado fue de 0.007 pulgadas, tamaño en el cual se evitan problemas de transferencia de masa interna.

El sistema en el que se efectuó la reacción fue un reactor por lotes marca Parr con agitación constante de 1200 rpm.

Para conocer la concentración de los productos de reacción y así evaluar el desempeño del catalizador se utilizó un cromatógrafo de gases HP modelo 6890 series GC system, con detector de ionización de flama.

2.4. Evaluación catalítica

El desempeño de los catalizadores sintetizados se evaluó en la reacción de hidrogenación de tolueno a 1200 psi y 320°C durante 6 horas en un reactor por lotes tomando muestras a diferentes intervalos de tiempo; dichas muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases Hewlett Packard modelo 6890 series GC system, con detector de ionización de flama.

La carga al reactor fue de 40 mL de la disolución reaccionante con una concentración de 2% masa de tolueno en decano, correspondiente a 0.16 mol/L. En el transcurso de la reacción se dio seguimiento a la conversión de tolueno, la producción de intermediarios, metilciclohexadieno, metilciclohexeno, así como a la producción de metilciclohexano, utilizando las curvas de calibración previamente obtenidas para cada molécula.

Los catalizadores se sulfuraron previamente a la reacción, dicho proceso consiste en colocar 200 mg de catalizador en un reactor en forma de “U” con un plato poroso, a través del cual se hace circular un flujo de 20 mL/min de mezcla H_2S/H_2 al 15% volumen; dicho sistema se introduce a un horno con controlador de temperatura con la siguiente programación:



- De temperatura ambiente hasta 350°C con rampa de calentamiento de 1°C/min.
- A 350°C durante 4 horas.
- Enfriamiento hasta temperatura ambiente.

Es preferible que la disolución en el interior del reactor sea líquida para que las partículas catalíticas estén siempre en contacto con el reactivo en este caso tolueno, por lo que al cambiar la temperatura se debe de procurar que no se evapore la fase líquida presente en el interior del reactor. Por ello, se calcularon las moles presentes de hidrógeno, y la presión que éstos ejercían sobre la disolución de tolueno en decano.

Conociendo la presión ejercida por el hidrógeno se pudo utilizar el simulador de procesos Aspen Plus para construir el diagrama de fases correspondiente. (Fig. 2.3)

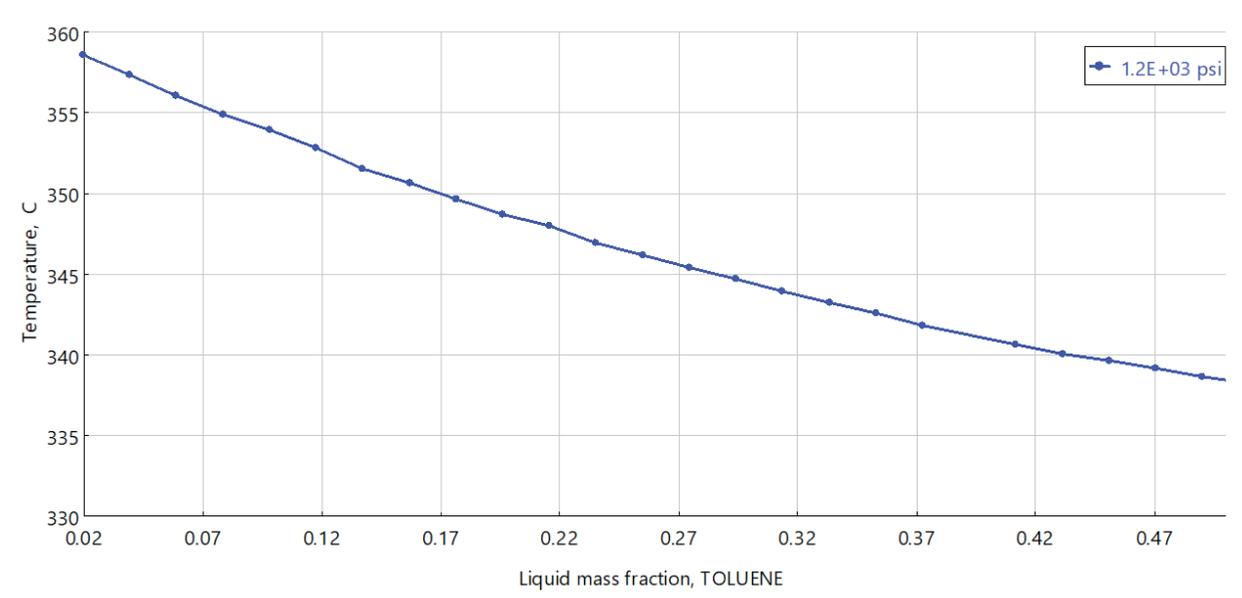


Fig. 2.3: Diagrama de fases para la mezcla tolueno decano

Las condiciones de temperatura, presión y composición, 320°C, 1200psia y fracción masa de 0.02 de tolueno, utilizadas en este trabajo se encuentran muy por debajo del punto de burbuja, tanto que no es posible visualizarlas en el diagrama, por lo que, de acuerdo al modelo utilizado, se puede esperar que la disolución en el reactor se encuentre en fase líquida.



2.5. Propiedades texturales

Para el análisis de propiedades texturales se utilizó un sistema de fisisorción de nitrógeno para la medición de área superficial “Micromeritics Tristar Surface Area and Porosity Analyzer”.

Antes de ingresar la muestra al equipo se realiza un pretratamiento en un equipo secundario el “Micromeritics Vac Prep 061, Sample Degas System”, para asegurar que los poros del catalizador se encontraran libres de humedad, para esto se conectó un porta muestras con aproximadamente 0.13g del sólido a analizar, a vacío de 0.05 mbar y se calentó a 270°C durante mínimo 12 horas.

Terminado el pretratamiento, el porta muestras se coloca en el Micromeritics TriStar Surface Area and porosity Analyzer y se inicia el programa de análisis.

2.6. Microscopia electrónica de barrido SEM y de transmisión TEM

Para determinar la composición del soporte y la de los catalizadores, se utilizó el análisis de microscopía electrónica de barrido SEM-EDS en un microscopio marca JEOL modelo JSM-5900-LV con aditamento EDS.

Con el objetivo de obtener el apilamiento y tamaño de los cristales presentes en los catalizadores sulfurados se utilizó la microscopia electrónica de transmisión (TEM). Para el estudio de TEM fue necesario sulfurar las muestras de catalizadores, con el procedimiento previamente mencionado, y posteriormente colocarlas en un recipiente con heptano, con el fin de evitar la oxidación de los cristales de MoS_2 , procurando que la microscopia se realizara inmediatamente después de la activación. El fundamento teórico de la técnica de caracterización se muestra en el apéndice G.



Capítulo 3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores

En este trabajo se utilizó alúmina adicionada con 2.6% peso de sílice como soporte para los catalizadores sintetizados, los cuales se nombrarán de la siguiente manera: NiMo seguido con el número de átomos por nanómetro cuadrado de molibdeno, es decir: NiMo 1.4, NiMo 2.1, NiMo 2.8 y NiMo 3.5.

Para conocer el área específica, el diámetro promedio y volumen promedio de poro del soporte y de los catalizadores oxidados se utilizó fisisorción de nitrógeno, los resultados se muestran en la tabla 3.1.

Tabla 3.1: Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores oxidados

	Área específica(m²/g)	Diámetro de Poro promedio(Å)	Volumen de poro promedio(cm³/g)
Soporte	222	89.00	0.56
NiMo1.4	216	86.97	0.51
NiMo 2.1	209	86.18	0.50
NiMo 2.8	206	71.35	0.49
NiMo 3.5	179	68.61	0.42

El área específica de cada muestra disminuye ligeramente con el aumento de la carga de molibdeno, debido al aumento del número de cristales de MoO₃ formados en la superficie del soporte. El mismo comportamiento se observa en el diámetro promedio de poro y en



el volumen promedio de poro. La fig. 3.1 muestra una distribución mono modal de diámetros de poro.

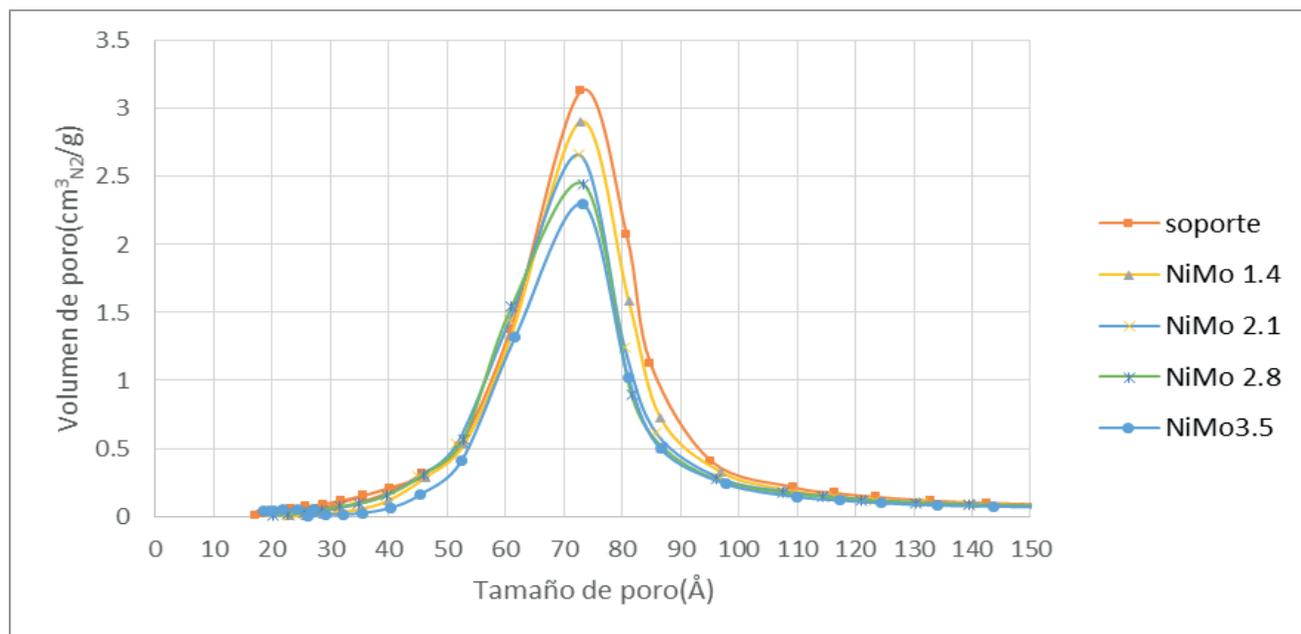


Fig. 3.1: Distribución de tamaño de poro de catalizadores NiMo

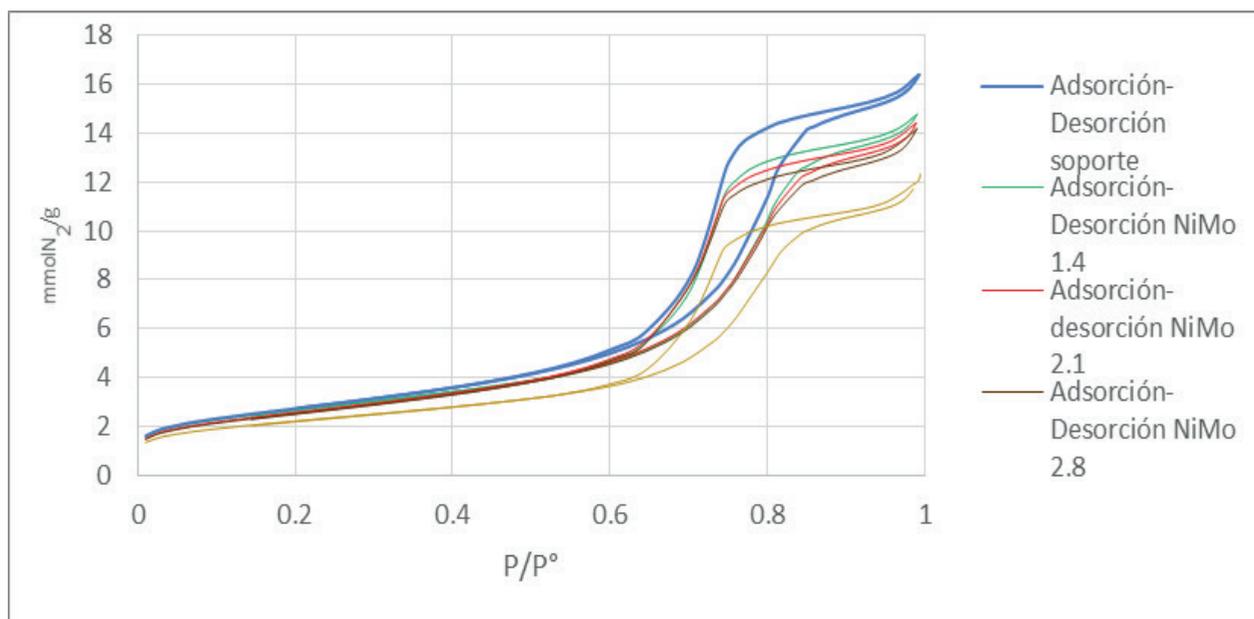


Fig. 3.2: Isotherma de adsorción-desorción de N_2 de soporte y catalizadores NiMo 1.4, 2.1, 2.8, 3.5

Las isothermas de la fig. 3.2 muestran que no existe un cambio considerable en el tipo de poro del soporte después del proceso de impregnación; el soporte, así como los cuatro catalizadores



presentan una isoterma del tipo IV, la cual corresponde a sólidos mesoporosos, lo que se puede corroborar con la distribución de diámetros promedios de poro, que se encuentran entre 60 y 80 angstroms (6 a 8 nm).

3.2. Microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS)

Se utilizó SEM-EDS para conocer la composición del soporte y de los diferentes catalizadores oxidados. Los resultados obtenidos se muestran en las tabla 3.2.

Tabla 3.2: Composición de soporte y catalizadores oxidados

	Porcentaje masa(%w/w)				
	O	Al	Si	Ni	Mo
Soporte	50.23	48.57	1.21	0.00	0.00
NiMo 1.4	48.29	44.32	1.16	0.01	4.93
NiMo 2.1	48.70	41.83	1.10	0.02	6.54
NiMo 2.8	45.60	41.29	1.05	0.03	9.15
NiMo 3.5	46.50	39.81	1.01	0.03	9.90

Utilizando el peso molecular del silicio y del óxido de silicio, así como el número de átomos de silicio presentes en la molécula de sílice, se pudo calcular el porcentaje en peso de sílice en el soporte, el resultado se muestra en la tabla 3.3:

Tabla 3.3: Porcentaje masa de sílice en el soporte

Fracción masa de silicio en soporte (g Si/gsop)	Mol de silicio por gramo de soporte (mol Si/gsop)	Mol de óxido de silicio por gramo de soporte (mol SiO ₂ /gsop)	Fracción masa de óxido de silicio en soporte (g SiO ₂ /gsop)	Porcentaje masa de óxido de silicio en soporte (%w/w SiO ₂)
0.0121	0.0004	0.0004	0.0258	2.6



En el caso de los catalizadores también es posible conocer la relación de átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado obtenida experimentalmente, para lo cual es necesario el peso molecular del molibdeno y el área específica de cada catalizador, los cálculos se muestran en el apéndice C, los resultados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4: Concentración superficial de molibdeno
en los catalizadores sintetizados

	Átomos de molibdeno por nanometro cuadrado experimental
NiMo 1.4	1.43
NiMo 2.1	1.96
NiMo 2.8	2.79
NiMo 3.5	3.47

En cuanto a las cargas de molibdeno por nanómetro cuadrado, el porcentaje de error fue despreciable en el NiMo 2.8 y NiMo 3.5, ya que no alcanzó el uno por ciento. El catalizador NiMo 2.1 presentó el mayor error que fue de seis por ciento, mientras que el NiMo 1.4 tuvo un error del dos por ciento. Se debe recordar que, aunque la relación átomos de molibdeno a el área superficial no se aleje de la buscada, no refleja la dispersión del metal en el catalizador, ni la calidad de sitios de hidrogenación en el cristal, dichas propiedades dependerán de la interacción del metal con el soporte, y del método de activación (sulfuración).

3.3. Microscopía electrónica de transmisión (TEM)

Determinar la influencia de la estructura de los cristales de MoS_2 en la capacidad hidrogenante de los catalizadores de NiMo es uno de los principales objetivos del presente trabajo. Se utilizó TEM para conocer la longitud y el número de capas (apilamiento) de los cristales.



Para medir los cristales de MoS_2 se utilizó el software “Digital Micrograph versión 3.2” con el cual se pudo medir la longitud de cada cristal en nanómetros.

En las micrografías, las líneas de color gris oscuro representan cristales de MoS_2 , aquellas que se encuentren paralelas con una distancia aproximada de 0.6 nanómetros son cristales de MoS_2 de más de una capa.

Imágenes representativas de las micrografías de los cuatro catalizadores se muestran en la fig. 3.3.

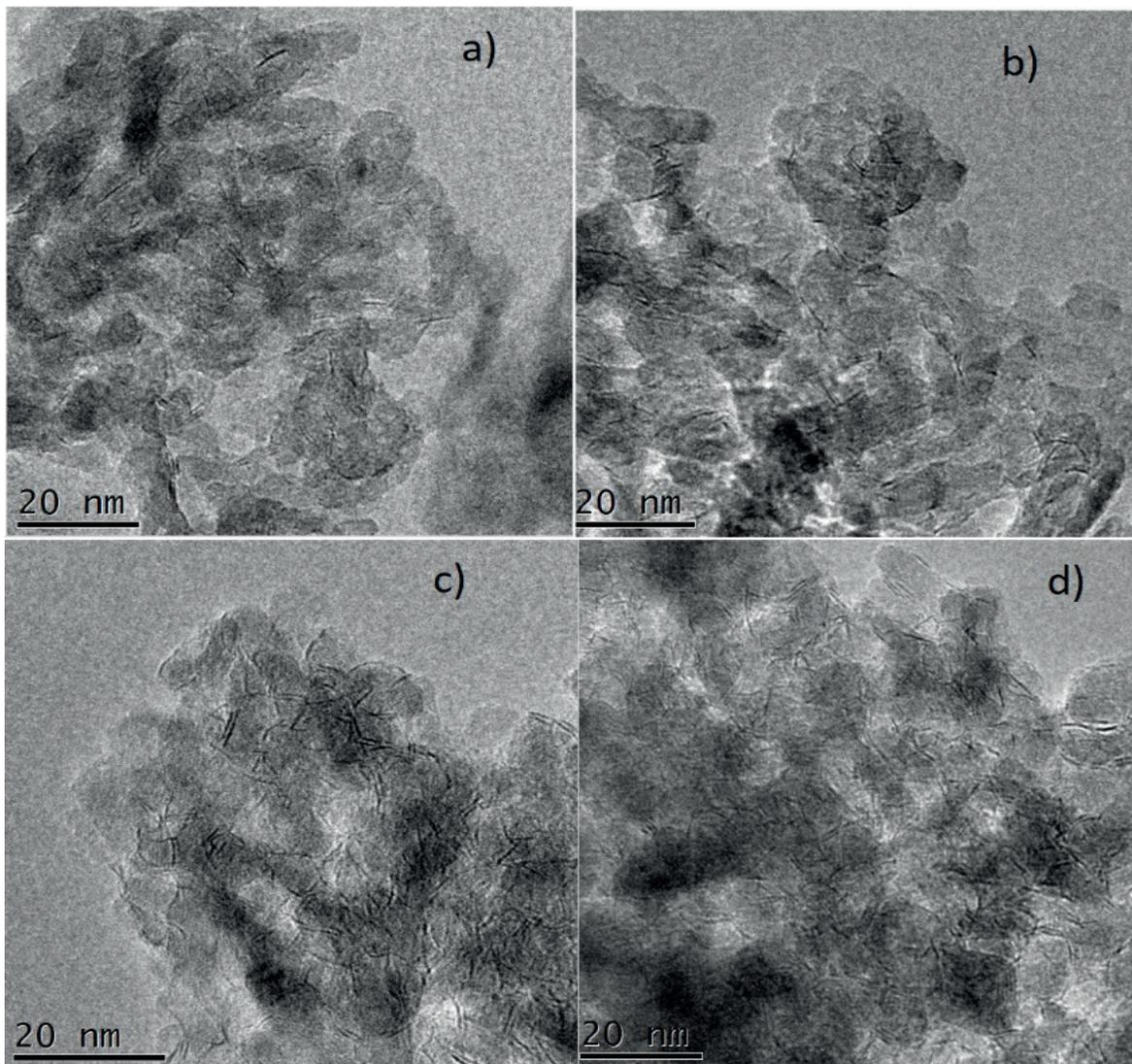


Fig. 3.3: Micrografías HRTEM de catalizadores sulfurados. a) NiMo 1.4, b) NiMo 2.1, c) NiMo 2.8 d) NiMo 3.5



En las imágenes mostradas se puede observar cualitativamente el aumento de líneas paralelas, lo que indica que el apilamiento de los cristales fue incrementando con la carga de molibdeno.

Micrografías del catalizador NiMo 3.5 mostraron algunas zonas de alta aglomeración de cristales de MoS₂ como la que se muestra en la fig. 3.4.

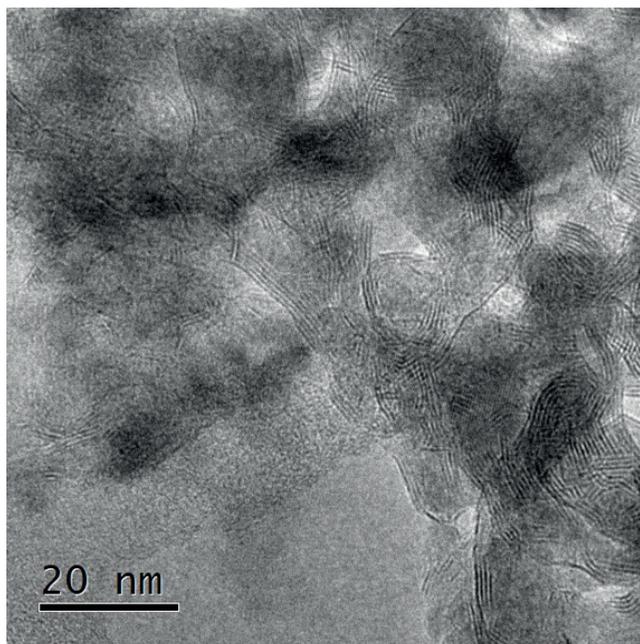


Fig. 3.4: Micrografía de zona de alta aglomeración en el NiMo 3.5

Las zonas mostradas en la fig. 3.4 no fueron consideradas para el análisis estadístico, ya que no es posible medir con exactitud los cristales que aparecen en este tipo de zonas.

El análisis estadístico de tamaños y apilamiento de los cristales consistió en medir longitud y número de capas de 400 cristales de MoS₂. El análisis se realizó con el fin de conocer el porcentaje de cristales que presentaban 1, 2, 3 y 4 capas, apilamiento promedio, así como la distribución de tamaño de cristal y longitud promedio de los cristales de cada catalizador.

El resultado del análisis estadístico de los cristales se muestra en las Figs. 3.5 y 3.6.

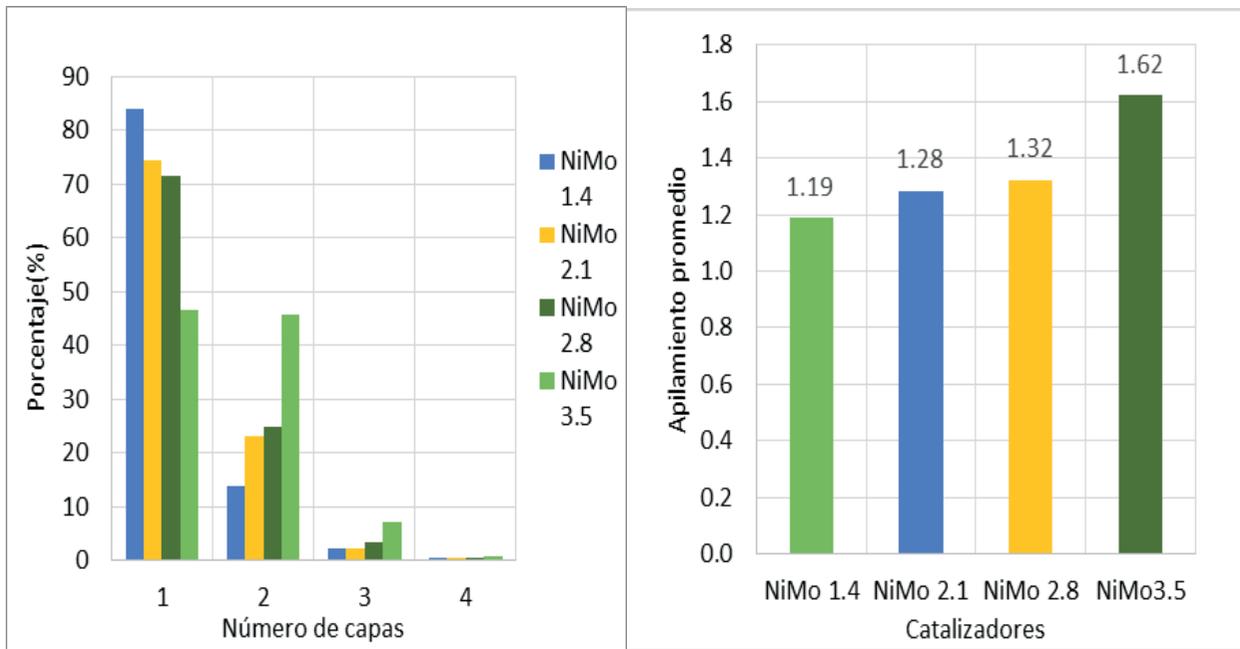


Fig. 3.5: Porcentaje de cristales de N capas(izquierda), Apilamiento promedio de los cristales de MoS₂(derecha)

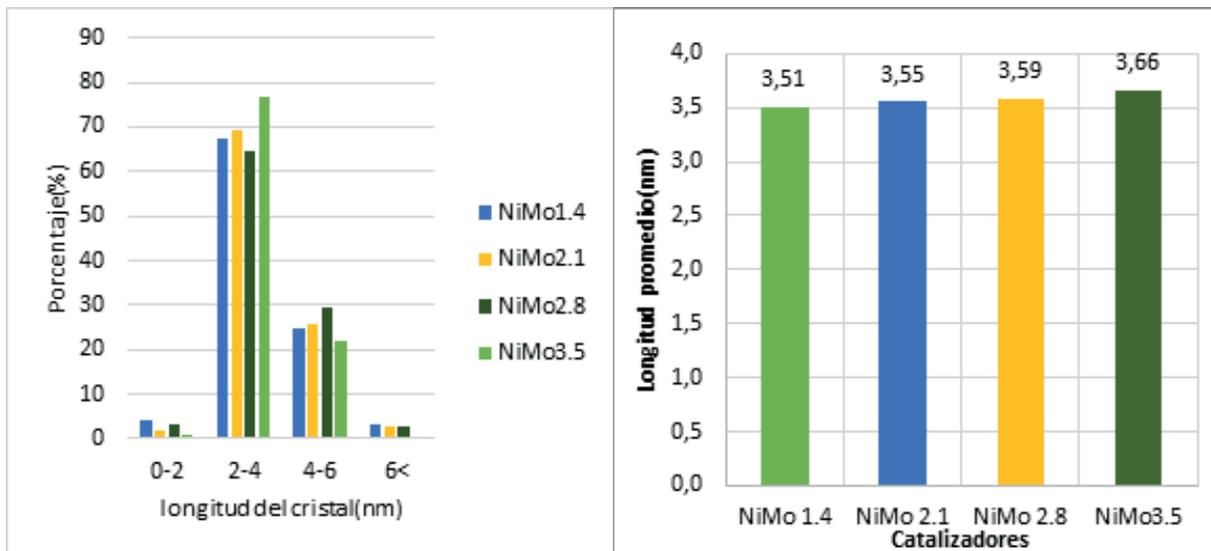


Fig. 3.6: Longitud de los cristales con diferente apilamiento (izquierda), longitud promedio de los cristales de MoS₂ (derecha)



Se puede notar que el porcentaje de cristales apilados en tres o más capas es despreciable en comparación con los cristales de una o dos capas.

Se observó que los cristales de MoS_2 en el catalizador NiMo 1.4 son en su mayoría cristales de una sola capa. Conforme se aumenta la carga de molibdeno la frecuencia de cristales de una capa disminuye. La fig. 3.5 también muestra el aumento en porcentaje de cristales de más de una capa con el aumento de molibdeno impregnado en cada catalizador.

El porcentaje de cristales de MoS_2 de dos capas y de una capa en el catalizador NiMo 3.5 es prácticamente el mismo, siendo éste el catalizador que muestra mayor apilamiento.

En lo que se refiere a longitud se encontró que la mayoría de cristales están en un intervalo de 2.0 a 4.0 nanómetros. Si se toma en cuenta el promedio general de la longitud de los cristales de MoS_2 (Fig. 3.6) se puede notar que el incremento en la carga metálica no se refleja en un aumento de longitud considerable.

De acuerdo al modelo de Kastelan [21], es posible considerar los cristales de MoS_2 hexágonos regulares, como se muestra en la fig. 3.7, lo que permite cuantificar los átomos de molibdeno presentes en los bordes de los cristales de MoS_2 , y los átomos totales en el cristal en función de su longitud obtenida de las micrográficas del TEM.

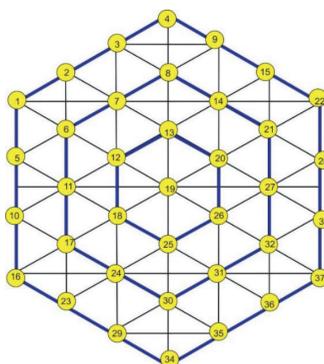


Fig.3.7: Representación de un cristal individual hexagonal regular. Con cuatro átomos de molibdeno por borde (círculos amarillos)



Las ecuaciones utilizadas para calcular los átomos de molibdeno en diferentes sitios del cristal son las siguientes:

$$L = \frac{\sum l_i}{N_T}$$

$$n = \left(\frac{L}{6.4} + 1 \right) 0.5$$

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

$$Mo_{Cristal}^{Borde} = 6n - 6$$

$$Mo_{Cristal}^{Borde\ s/esq} = 6n - 12$$

$$Mo_{Cristal}^{Esq} = 6$$

Donde L es la longitud promedio de los cristales en un catalizador, l_i es la longitud de cada cristal contado, N_T el número total de cristales, n el número de átomos de molibdeno en un borde del cristal correspondiente a la longitud promedio de cada catalizador, $Mo_{Cristal}^{Total}$ los átomos de molibdeno totales en un cristal de MoS_2 , $Mo_{Cristal}^{Borde\ s/esq}$ los átomos de molibdeno en los bordes laterales de cada cristal sin contar las esquinas, $Mo_{Cristal}^{Borde}$ los átomos de molibdeno en los bordes laterales de cada cristal, y $Mo_{Cristal}^{Esq}$ los átomos de Mo en las esquinas en un cristal.

Conociendo la longitud, el apilamiento y la cantidad de molibdeno impregnado en cada catalizador, es posible calcular los átomos de molibdeno por gramo de catalizador presentes en el borde superior ($Mo_{grCat}^{Borde\ Sup}$) equivalentes a sitios Brim, así como los átomos de borde con (Mo_{grCat}^{Borde}) y sin esquinas ($Mo_{grCat}^{Borde\ s/esq}$), tomados como equivalentes a sitios coordinativamente insaturados en este trabajo. La secuencia de cálculo detallada se muestra en el apéndice D, los resultados se muestran en la tabla 3.5.



Los resultados muestran un aumento de la población de átomos de molibdeno en los bordes laterales, así como en las esquinas, proporcional a la carga de cada catalizador.

La cantidad de átomos de molibdeno de borde superior tuvo un máximo en el catalizador NiMo 2.8, después la población de átomos de molibdeno de borde superior disminuye en el NiMo 3.5 catalizador en el que se encontraron cristales con mayor apilamiento y zonas con alta aglomeración.

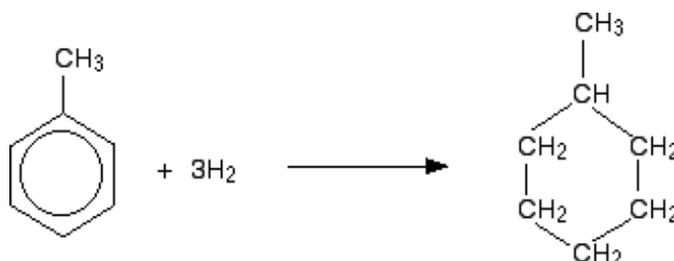
Tabla 3.5: Número de átomos de molibdeno en diferentes sitios de los cristales de MoS₂ por gramos de catalizador

Número de átomos de molibdeno*10⁻¹⁸ por gramo de catalizador				
	Molibdeno en esquinas	Molibdeno en bordes laterales	Molibdeno en bordes laterales sin esquinas	Molibdeno en borde superior
	$(\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Esq}})$	$(\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde}})$	$(\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde s/esq}})$	$(\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde Sup}})$
NiMo 1.4	20.5	102.3	81.7	86.2
NiMo 2.1	26.6	134.2	107.7	104.5
NiMo 2.8	36.5	186.2	149.8	140.7
NiMo 3.5	37.9	197.9	160.0	122.0



3.4. Actividad catalítica

Se evaluó la capacidad hidrogenante de los catalizadores sintetizados en la hidrogenación de tolueno para producir ciclohexano. Debido a que no se detectó presencia de intermediarios el esquema de reacción fue el siguiente:



Se consideró una cinética de pseudo primer orden, ya que el hidrógeno se encontraba en exceso dentro del reactor y la concentración de dicho hidrógeno, reflejada en la presión, no cambió considerablemente durante el experimento.

En la fig. 3.8 se muestra un ejemplo del perfil de concentración del tolueno y productos detectados durante la reacción.

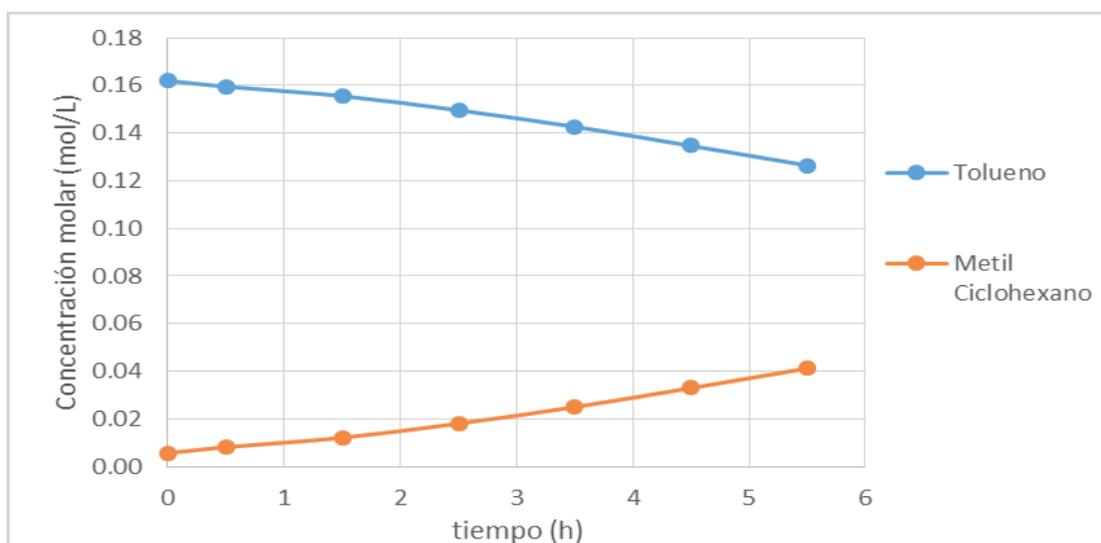


Fig. 3.8: perfil de concentraciones de tolueno y metil ciclohexano para catalizador NiMo 2.8.



Para calcular los coeficientes cinéticos se resolvió el balance de materia para un reactor por lotes como se muestra:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T$$

Resolviendo la EDO

$$-\ln \frac{C_T}{C_{T_0}} = k_1 t$$

Donde

$$C_T = C_{T_0} (1-x)$$

Sustituyendo C_T

$$-\ln(1-x) = k_1 t$$

Donde C_T es la concentración molar de tolueno, C_{T_0} la concentración inicial de tolueno, k_1 el coeficiente cinético de hidrogenación, y t el tiempo, para conocer el coeficiente cinético se empleó el método de mínimos cuadrados utilizando como variable dependiente el lado izquierdo de la resolución de la ecuación diferencial ($-\ln(1-x)$) y como variable independiente el tiempo.

El coeficiente cinético de la hidrogenación de tolueno calculado para cada catalizador se muestra en la fig. 3.9.

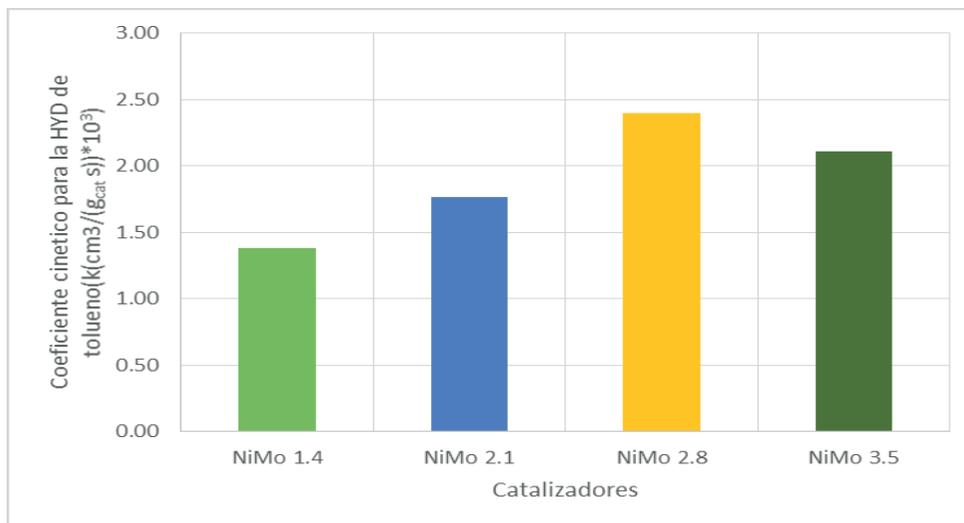


Fig. 3.9: Constante cinética de hidrogenación de tolueno para catalizadores NiMo a 320°C y 1400 psi



Se puede observar que la actividad en la hidrogenación de tolueno aumenta en los tres catalizadores con menor carga y baja con el catalizador NiMo 3.5 que tiene una carga de molibdeno mayor a la necesaria para formar la monocapa teórica de cristales de MoS_2 .

3.5. Correlación estructura-actividad

Se buscó correlacionar el coeficiente cinético de la hidrogenación de tolueno de cada catalizador con la población de átomos de molibdeno calculados en la tabla 3.5, presentes en los diferentes sitios ya mencionados. Las correlaciones con el molibdeno de borde con y sin esquinas, y molibdeno en esquinas se muestran en la Fig. 3.10.

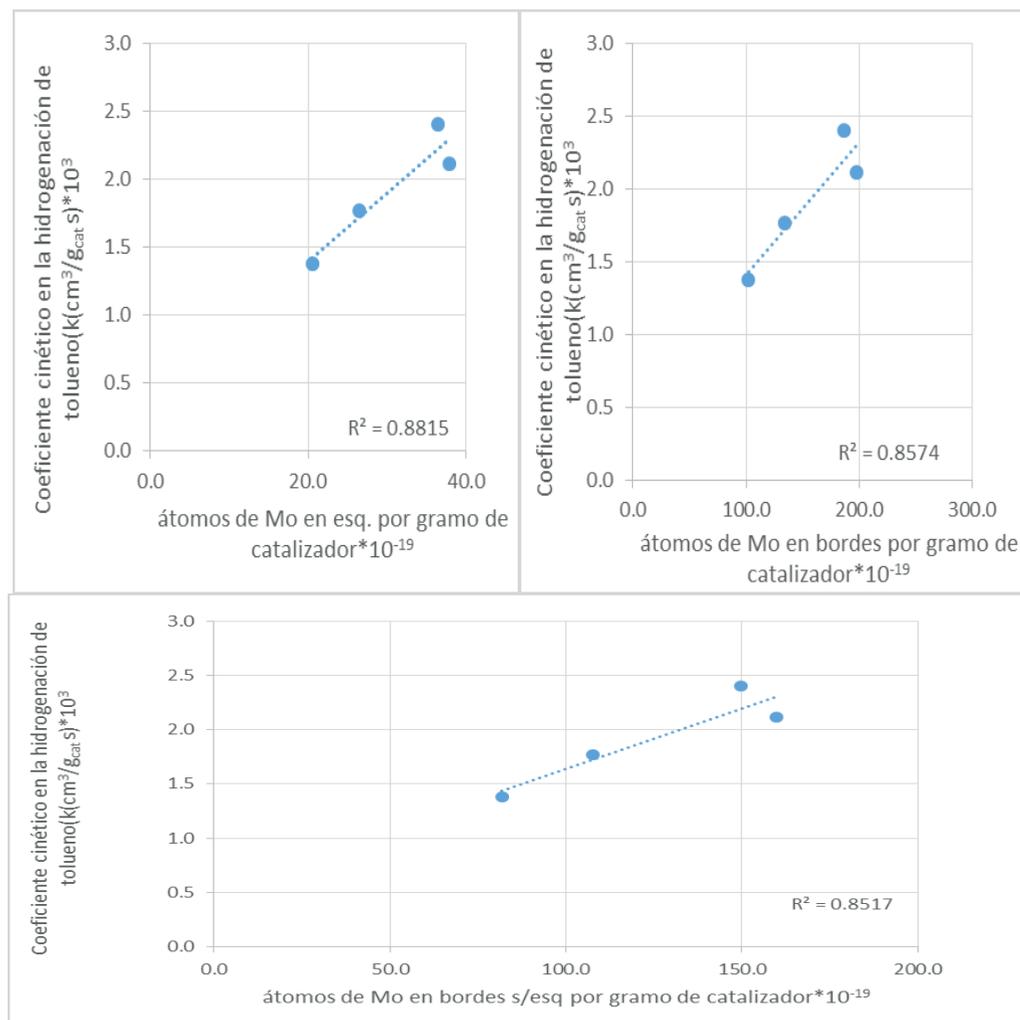


Fig.3.10: Correlación de Mo en esquinas, molibdeno en bordes con y sin esquinas, y el coeficiente cinético de hidrogenación de tolueno



La mejor correlación entre el coeficiente cinético de hidrogenación de tolueno se presentó con el número de átomos de molibdeno de borde superior, los cuales se consideran en este trabajo proporcionales a los sitios Brim, dicha correlación se muestra en la fig. 3.11.

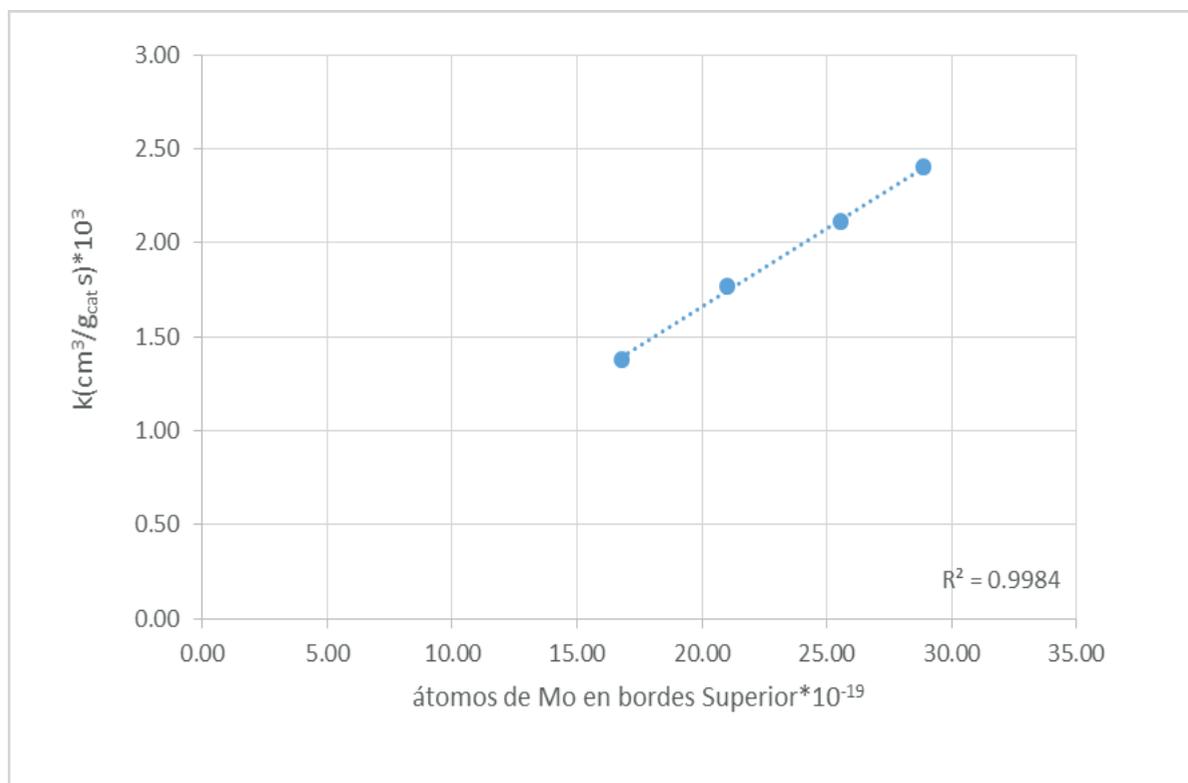


Fig. 3.11: Relación de Mo en borde superior con esquinas con el coeficiente cinético calculado para la hidrogenación de tolueno

Aunque las cinco gráficas muestran una tendencia cercana a lineal entre la actividad catalítica y los diferentes átomos de borde, la mejor correlación se obtiene para los sitios de molibdeno en borde superior, lo que da soporte al modelo de Topsøe y Cols. [7].

Para corroborar las observaciones hechas en este capítulo sobre los sitios activos para la hidrogenación se calculó la actividad catalítica por átomo de molibdeno en el borde superior (equivalentes a sitios Brim), como se muestra en la fig. 3.12.

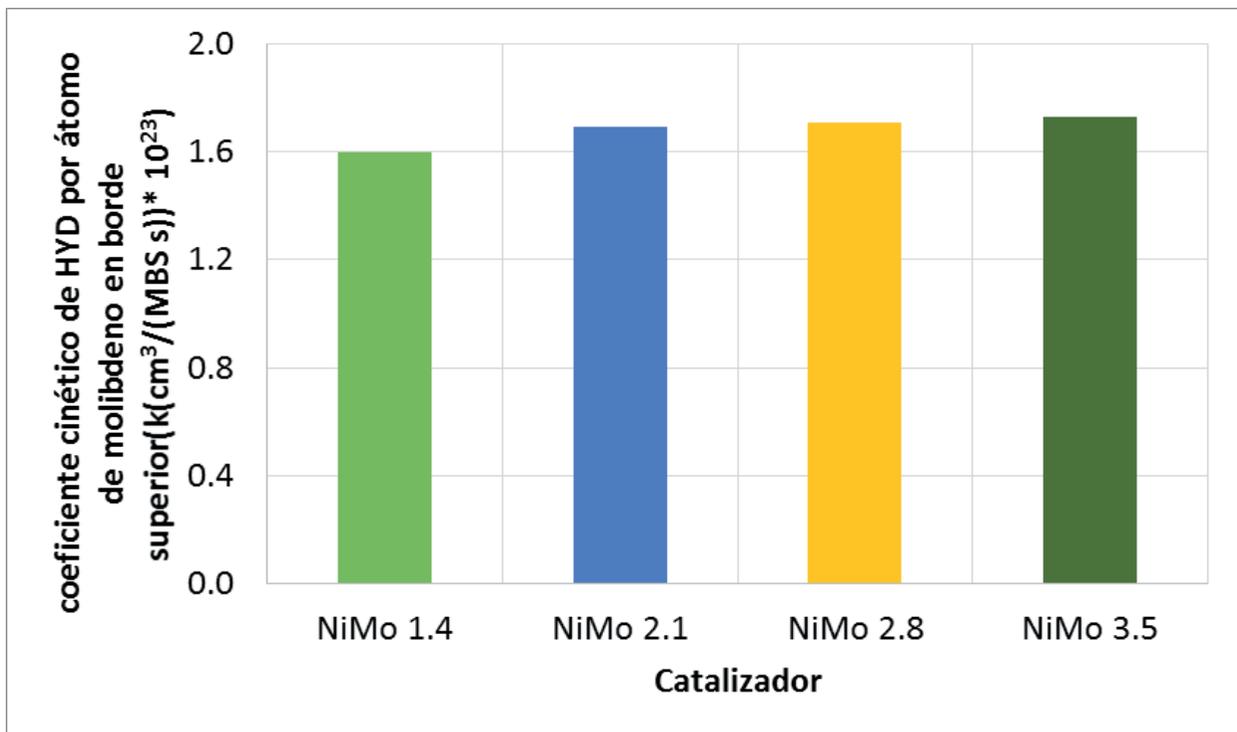


Fig. 3.12: actividad catalítica de catalizadores NiMo por átomo de molibdeno en borde superior, a 320°C y 1400 psi

Se observa en la fig. 3.12 que la actividad catalítica por átomo de molibdeno de borde superior, se mantiene prácticamente constante para los cuatro catalizadores sintetizados, lo que indica que los sitios de hidrogenación no presentan una alteración significativa en su capacidad hidrogenante. Las pequeñas variaciones observadas pueden deberse a diferencias en el grado de sulfuración de los cristales de MoS_2 .



Conclusiones

El aumento en la carga de molibdeno, de 1.4 a 3.5 átomos de Mo/nm², impregnado en un soporte alúmina-sílice causa un incremento en el apilamiento promedio de los cristales de MoS₂ obtenidos después de la sulfuración del catalizador.

El aumento en la carga molibdeno por nanómetro cuadrado resulta en un aumento de la población de átomos de molibdeno de borde superior, teniendo un máximo en la carga de 2.8 átomos de molibdeno. Después de dicha carga el número de átomos de Mo en borde superior disminuye, posiblemente debido a la aglomeración de los cristales. En concordancia con esto se observa un aumento en el número promedio de capas del cristal de MoS₂.

El coeficiente cinético para la hidrogenación de tolueno muestra una relación lineal con la población total de átomos de molibdeno de borde superior. Este resultado coincide con la propuesta de Topsøe y Col en el sentido de que las reacciones de hidrogenación ocurren en los sitios Brim de su modelo, localizados cerca del borde superior de los cristales de MoS₂.

Los resultados indican que para mejorar la actividad hidrogenante de compuestos mono aromáticos como el tolueno en un catalizador de HDS, es necesario maximizar el número de átomos de borde superior de los cristales de MoS₂.



Referencias bibliográficas

- [1] García, M., Ramírez Hermes, M. Á. (2006). Influencia de los contaminantes SO₂ y NO₂ en la formación de lluvia ácida en la zona metropolitana de Guadalajara Jalisco, México, e-Gnosis, p. 17.
- [2] Balance Nacional de Energía SENER Edición 2015.
- [3] Escrito “La importancia del petróleo pesado” Schlumberger, página web (24/06/2017). https://www.slb.com/~media/Files/resources/oilfield_review/spanish06/aut06/heavy_oil.pdf.
- [4] Escrito “Reservas de hidrocarburos de México al 1º de enero de 2015” Pemex página web (26/06/2017) http://www.pemex.com/ri/Publicaciones/Reservas%20de%20Hidrocarburos%20Archivos/20150909%20Reservas%20al%201%20de%20enero%202015_e.pdf.
- [5] Peralta Salazar A. (2016) Estudio de las causas y efectos de la contaminación del aire, una responsabilidad social, Universidad de Guanajuato, México.
- [6] NORMA Oficial Mexicana NOM-016-CRE-2016, Especificaciones calidad de petrolíferos.
- [7] Topsøe, H., Egeberg, R. G., & Knudsen, K. G. (2004). Future challenges of hydrotreating catalyst technology. Prepr.Am. Chem. Soc., Div. Fuel Chem, 49(2), p. 568.
- [8] Torres, B., Berhault, G. and Chianelli, R. R.(2010).Metal Sulfides. Encyclopedia of Catalysis, pp. 1-32.
- [9] J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lægsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbache(2004), Atomic-scale insight into structure and morphology changes of MoS₂ nanoclusters in hydrotreating catalysts, Journal of Catalysis, 221, pp.510-522.



- [10] A.S. Walton, J.V. Lauritsen, H. Topsøe, F. Besenbacher (2013), MoS₂ nanoparticle morphologies in hydrodesulfurization catalysis studied by scanning tunneling microscopy, *Journal of Catalysis*, 308, pp 306-318.
- [11] Wivel, C., Candia, R., Clausen, B. S., Mørup, S., & Topsøe, H. (1981). On the catalytic significance of a Co-Mo-S phase in Co-Mo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts: Combined in situ Mössbauer emission spectroscopy and activity studies. *Journal of Catalysis*, 68(2), pp. 453-463.
- [12] R.R. Chianelli, M. Daage, M.J. Ledoux (1994), *Fundamental Studies of Transition-Metal Sulfide Catalytic Materials*, *adv. Cat.*, 40, pp.177-232.
- [13] Ayala A. A., Estudio de la hidrogenación/desulfuración en catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/SiO₂/Al₂O₃, Tesis para obtener el grado de Maestro en Ingeniería química, Facultad de Química UNAM, 2016.
- [14] Fang, M., Sánchez-Delgad, R.A. (2014), Ruthenium nanoparticles supported on magnesium oxide: A versatile and recyclable dual-site catalyst for hydrogenation of mono- and poly-cycle arenes, N-heteroaromatics, and S-heteroatomics, *Journal of catalysis*, 311, pp. 357-368.
- [15] M.J. Girgis, B.C. Gates (1991), Reactivities, Reactions Networks, and Kinetics in High-Pressure Catalytic Hydroprocessing, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, pp 2021-2058.
- [16] Smith, M. B., (2007), *March's advanced organic chemistry: Reactions, mechanisms, and structure*, sixth edition, USA, John Wiley and sons, pp. 60,61.
- [17] Quartararo J., Mignard S., Kaztelan S. (1999), Trends for mono-aromatic Compounds hydrogenation over sulfided Ni, Mo and NiMo hydrotreating catalysts, *Catalysis Letters*, 61, pp. 167-172.



- [18] Thybaut W., Saeys M., Marin B., Hydrogenation kinetics of toluene on Pt/ZSM-22 (2002), Chemical engineering journal, 90, pp. 117-129.
- [19] Villarreal, A., Gutiérrez-Alejandre, A., & Ramírez, J. (2016). Catalizadores de hidrodesulfuración NiMo/SiO₂/Al₂O₃. Estudio por FTIR de la interacción ácido cítrico-soporte, Superficies y vacío, 29 (1), pp. 14-18.
- [20] Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Fernández-Vargas, C., Torres-Mancera, P., & Cuevas-García, R. (2008). Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃-SiO₂ (x) catalysts. Catalysis Today, 133, 267-276.
- [21] Kasztelan, S., Toulhoat, H., Grimblot, J., & Bonnelle, J. P. (1984). A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts. Applied catalysis, 13(1), pp.127-159.
- [22] Zhou, W., & Wang, Z. L. (Eds.). (2007). Scanning microscopy for nanotechnology: techniques and applications. Springer science & business media.



Apéndices

Apéndice A: preparación de soporte

Se prepararon dos lotes de soporte de alúmina modificada con sílice. Para cada lote se utilizaron 5 gramos de alúmina, y como precursor de la sílice se utilizó tetraetil ortosilicato (TEOS).

La ecuación utilizada para conocer el volumen de TEOS necesario fue la siguiente:

$$V_{TEOS} = \frac{W_{Al_2O_3} * \%w_{SiO_2} * PM_{TEOS}}{\%w_{Al_2O_3} * PM_{SiO_2} * x_{TEOS} * \rho_{TEOS}}$$

Donde:

V_{TEOS} = volumen de TEOS necesario

$W_{Al_2O_3}$ = masa del soporte a impregnar

$\%w_{SiO_2}$ = Porcentaje de sílice deseado en el soporte

PM_{TEOS} = Peso molar de TEOS

$\%w_{Al_2O_3}$ = Porcentaje de alumina en el soporte

PM_{SiO_2} = Peso molar del sílice

x_{TEOS} = porcentaje de pureza del TEOS

ρ_{TEOS} = Densidad del TEOS

El análisis dimensional se muestra a continuación:

$$5 \text{ g } Al_2O_3 \left(\frac{100 \text{ g soporte}}{\%w_{SiO_2} \text{ g } Al_2O_3} \right) \left(\frac{\%w_{SiO_2} \text{ g } SiO_2}{100 \text{ g soporte}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } SiO_2}{60.08 \text{ g } SiO_2} \right) \left(\frac{1 \text{ mol de TEOS}}{1 \text{ mol } SiO_2} \right) \left(\frac{208.33 \text{ g TEOS}}{1 \text{ mol de TEOS}} \right) \left(\frac{100 \text{ g disolución}}{93 \text{ g TEOS}} \right) \left(\frac{1 \text{ mL}}{0.93 \text{ g disolución}} \right) = V \text{ mL TEOS}$$



Apéndice B: preparación de catalizadores

Las cargas de catalizador utilizadas fueron 1.4, 2.1, 2.8 y 3.5 átomos de molibdeno por nanometro cuadrado, para los cuatro catalizadores se utilizó heptamolibdato de amonio como precursor de molibdeno y nitrato de níquel como precursor de níquel, ambas sales se disolvieron en un matraz de 5 mililitros, para conocer la cantidad necesaria a disolver fue necesario conocer los siguientes datos:

- Área específica del soporte (obtenida por fisiorción de nitrógeno)
 $A=222.2 \text{ m}^2/\text{g sop}$
- Concentración superficial de átomos de molibdeno deseada

La secuencia de cálculo fue la siguiente:

$$\frac{\text{atom Mo}}{\text{g soporte}} = \left(\frac{A \text{ m}^2}{\text{g sop}} \right) \left(\frac{1 \times 10^{18} \text{ nm}^2}{\text{m}^2} \right) \left(\frac{\# \text{ atom de Mo}}{\text{nm}^2} \right)$$

Se buscó una relación atómica Ni/(Ni+Mo) en el catalizador de 0.3, por lo que, conociendo los átomos de molibdeno correspondiente a cada gramo de soporte, se pudo calcular los átomos de níquel necesarios.

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3 \rightarrow Ni = \frac{3}{7} Mo$$

Como ejemplo de la secuencia de cálculo se muestra la utilizada para el catalizador de $1.4 \frac{\text{atom Mo}}{\text{nm}^2}$:



$$222.2 \frac{m^2}{g \text{ soporte}} \left(\frac{1.4 \text{ atom Mo}}{nm^2} \right) \left(\frac{1 \times 10^{18} nm^2}{m^2} \right) = 3.1108 \times 10^{20} \frac{\text{atom Mo}}{g \text{ soporte}}$$

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3$$

$$Ni = \frac{3}{7} Mo$$

$$\left(3.1108 \times 10^{20} \frac{\text{atom Mo}}{g \text{ soporte}} \right) \left(\frac{3}{7} \right) = 1.33 \times 10^{20} \frac{\text{atom Ni}}{g \text{ soporte}}$$

Cantidad necesaria de HMA a disolver para la obtención de carga de molibdeno:

$$3.1108 \times 10^{20} \frac{\text{atom Mo}}{g \text{ soporte}} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol HMA}} \right) = 0.091 \frac{g \text{ HMA}}{g \text{ soporte}}$$

$$5 \text{ mL} \left(\frac{0.714 \text{ g soporte}}{mL} \right) \left(\frac{0.091 \text{ gHMA}}{g \text{ soporte}} \right) = 0.3248 \text{ gHMA}$$

Cantidad necesaria de nitrato de níquel a disolver para la obtención de carga de níquel:

$$1.33 \times 10^{20} \frac{\text{atom Ni}}{g \text{ soporte}} \left(\frac{1 \text{ mol Ni}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom Ni}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2}{1 \text{ mol Ni}} \right) \left(\frac{290.7 \text{ g}}{1 \text{ mol Ni}(\text{NO}_3)_2} \right) = 0.0643 \frac{g \text{Ni}(\text{NO}_3)_2}{g \text{ soporte}}$$

$$0.0643 \frac{g \text{Ni}(\text{NO}_3)_2}{g \text{ soporte}} \left(\frac{1 \text{ g soporte}}{1.4 \text{ mL}} \right) \left(\frac{0.091 \text{ gHMA}}{g \text{ soporte}} \right) = 0.2297 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2$$

Se impregnaron 2 gramos de soporte para cada concentración de Mo/nm². Para conocer el volumen necesario de la disolución preparada se necesitó el volumen de impregnación previamente medido.

$$2 \text{ g soporte} \left(\frac{1.4 \text{ mL}}{1 \text{ g soporte}} \right) = 2.8 \text{ mL}$$



Apéndice C: tratamiento de datos del SEM-EDS

Para conocer el porcentaje peso de sílice en el soporte a partir del porcentaje de silicio se siguió la secuencia de cálculo siguiente:

$$\%W_{Si} \left(\frac{1 \text{ mol Si}}{28.0855 \text{ g Si}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol SiO}_2}{1 \text{ mol Si}} \right) \left(\frac{60.08 \text{ g}}{1 \text{ mol SiO}_2} \right) = \%W_{SiO_2}$$

Donde $\%W_{Si}$ es el porcentaje en peso obtenido con el estudio de SEM-EDS, y $\%W_{SiO_2}$ el porcentaje peso de sílice.

Si se busca comparar la carga teórica de molibdeno por nanómetro cuadrado con la obtenida experimentalmente, es necesario utilizar la fracción masa de molibdeno en el catalizador obtenida con el estudio SEM-EDS, el área específica del soporte (obtenida por el estudio BET) y el peso molar del molibdeno, la secuencia de cálculo es la siguiente:

$$\frac{\text{atom Mo}}{\text{nm}^2} = \%W_{Mo} \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{95.95 \text{ g}} \right) \left(\frac{N_{AV} \text{ atom Mo}}{1 \text{ mol Mo}} \right) \left(\frac{1 \text{ g catalizador}}{A \text{ m}^2} \right) \left(\frac{1 \text{ m}^2}{10^{18} \text{ nm}^2} \right)$$

Donde $\frac{\text{atom Mo}}{\text{nm}^2}$ es la cantidad de átomos de molibdeno por nanómetro cuadrado, $\%W_{Mo}$ es el porcentaje en peso de molibdeno obtenido del estudio del SEM-EDS, N_{AV} el número de Avogadro, A el área específica de cada catalizador.



Apéndice D: modelo geométrico del estudio de TEM

Para determinar la longitud y apilamiento de los cristales de MoS_2 se contaron cuatrocientos cristales de las micrografías obtenidas de cada catalizador sulfurado.

La longitud promedio de los cristales de cada catalizador se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$L = \frac{\sum l_i}{N_T}$$

Donde L es la longitud promedio, l_i es la longitud de cada cristal, y N_T el número total de cristales medidos (aproximadamente 400).

Se utilizó el modelo geométrico de un cristal de MoS_2 , propuesto por Kastelan [21], con lo que se pudo conocer el número de átomos de molibdeno sobre un borde del cristal, utilizando la ecuación:

$$L = 6.4x(2n-1) \quad \therefore \quad n = \left(\frac{L}{6.4} + 1 \right) 0.5$$

Donde “n” es el número de átomos de molibdeno en un borde del cristal.

Ocupando el supuesto de que los cristales de MoS_2 son hexágonos regulares se calcularon los átomos de Mo por cristal, los ubicados en los bordes por cristal (sin y con esquinas) y los átomos de molibdeno en las esquinas utilizando las siguientes ecuaciones:



$$n = \left(\frac{L}{6.4} + 1 \right) 0.5$$

$$Mo_{\text{Cristal}}^{\text{Total}} = 3n^2 - 3n + 1$$

$$Mo_{\text{Cristal}}^{\text{Borde s/esq}} = 6n - 12$$

$$Mo_{\text{Cristal}}^{\text{Borde}} = 6n - 6$$

$$Mo_{\text{Cristal}}^{\text{Esq}} = 6$$

Para corroborar el modelo geométrico propuesto por Kastelan se estudió un cristal teórico hexagonal como se muestra en la Fig. A.D.1.

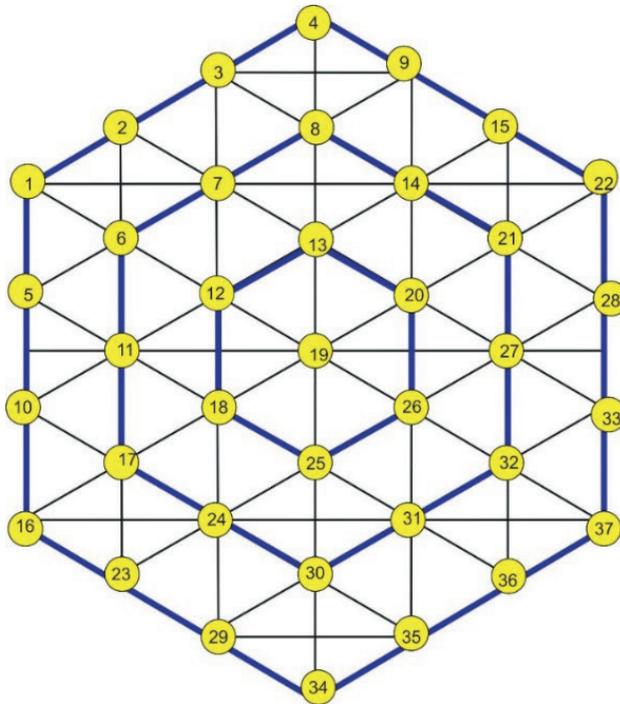


Fig. A.D.1: Representación de un cristal individual hexagonal regular, con cuatro átomos de molibdeno por borde

Los átomos totales de molibdeno para la fig.A.D.1 calculados con las ecuaciones mencionadas previamente son 37 y el número de átomos de borde son doce (sin contar las esquinas) y



18 contando esquinas. Lo que coincide con los átomos de molibdeno representados como círculos amarillos en el esquema anterior.

Los resultados calculados para cada catalizador con las ecuaciones de Kaztelan se muestran en la tabla A.D.1.

Tabla A.D.1: Número de átomos de molibdeno
en diferentes sitios del cristal

	Longitud promedio (nm)	Átomos de Mo en un borde	Átomos de Mo borde total	Átomos de Mo borde s/esq	Átomos de Mo por cristal
NiMo 1.4	3.5	5.98	29.88	23.88	90.34
NiMo 2.1	3.6	6.05	30.32	24.32	92.78
NiMo 2.8	3.6	6.10	30.63	24.63	94.47
NiMo 3.5	3.7	6.22	31.31	25.31	98.35

A partir de los resultados obtenidos con el estudio SEM, se puede calcular los átomos de molibdeno por gramo de catalizador con la siguiente ecuación:

$$\text{átomos de Mo}_{\text{grCat}} = \frac{W_{\text{Mo}}}{W_{\text{cat}}} * \frac{N_{\text{Av}}}{PM_{\text{Mo}}}$$

Donde $\text{átomos de Mo}_{\text{grCat}}$ es el número de átomos de molibdeno por gramo de catalizador, $\frac{W_{\text{Mo}}}{W_{\text{cat}}}$ es la fracción masa de molibdeno en el catalizador obtenida del SEM, N_{Av} es el número de Avogadro y PM_{Mo} es el peso molar del molibdeno. Los resultados para cada catalizador se muestran en la tabla A.D.2.



Tabla A.D.2: Molibdeno por gramo de catalizador

	Fracción masa de Mo	Átomos de Mo por gramo de catalizador
NiMo 1.4	0.049	3.09E+20
NiMo 2.1	0.065	4.11E+20
NiMo 2.8	0.092	5.75E+20
NiMo 3.5	0.099	6.22E+20

Conociendo el número de átomos presentes por gramo de catalizador, así como el número de átomos de molibdeno que contiene cada cristal de MoS_2 (Tabla A.D.1), se puede calcular el número de cristales que se pueden formar por gramo catalizador.

$$\text{No.Cristales}_{\text{grCat}} = \frac{\text{átomos de Mo}_{\text{grCat}}}{\text{Mo}_{\text{Cristal}}^{\text{Total}}}$$

Donde $\text{No.Cristales}_{\text{grCat}}$ es el número de cristales de MoS_2 por gramo de catalizador, $\text{átomos de Mo}_{\text{grCat}}$ el número de átomos de molibdeno impregnados por gramo de catalizador (tabla A.D.2), $\text{Mo}_{\text{Cristal}}^{\text{Total}}$ son los átomos de molibdeno necesarios para formar una capa de cristal de MoS_2 de la longitud promedio correspondiente para cada catalizador.

A partir del número de cristales y con los datos de la tabla A.D.1 se puede determinar el número de átomos totales de Mo ubicados en los bordes de los cristales de MoS_2 utilizando las siguientes ecuaciones:

$$\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde}} = \text{Mo}_{\text{Cristal}}^{\text{Borde}} * \text{No.Cristales}_{\text{grCat}}$$

$$\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde s/esq}} = \text{Mo}_{\text{Cristal}}^{\text{Borde s/esq}} * \text{No.Cristales}_{\text{grCat}}$$



Donde Mo_{grCat}^{Borde} es el número de átomos de molibdeno ubicados en los bordes laterales de los cristales de MoS_2 por gramo de catalizador, $Mo_{grCat}^{Borde\ s/esq}$ es el número de átomos de molibdeno ubicados en los bordes laterales sin contar esquinas de los cristales de MoS_2 por gramo de catalizador, $Mo_{Cristal}^{Borde}$ es el número de átomos de molibdeno ubicados en los bordes laterales de los cristales de MoS_2 por cristal, $Mo_{Cristal}^{Borde\ s/esq}$ es el número de átomos de molibdeno ubicados en los bordes laterales sin contar esquinas de los cristales de MoS_2 por cristal.

Los resultados se muestran en la tabla A.D.3.

Tabla A.D.3: Número de cristales individuales y molibdeno de borde con y sin esquinas por gramo de catalizador

	Número de cristales	Átomos de Molibdeno en borde lateral* 10^{-18}	Átomos de Molibdeno en borde lateral sin esquinas* 10^{-18}
NiMo 1.4	6.67E+17	102.3	81.7
NiMo 2.1	8.90E+17	134.2	107.7
NiMo 2.8	1.25E+18	186.2	149.8
NiMo 3.5	1.32E+18	197.9	160.0

Para conocer específicamente el número de átomos de molibdeno de borde superior se debe de considerar el apilamiento de los cristales de MoS_2 para lo cual se utiliza el porcentaje de capas de cristal que se encuentran en cristales de 1, 2 ,3 y 4 capas (Tabla A.D.4).

Tabla A.D.4: Frecuencia de capas de cristal en cristales de i capas

	1	2	3	4
NiMo 1.4	70.75	23.00	5.25	1.00
NiMo 2.1	57.93	35.77	5.29	1.01
NiMo 2.8	54.11	37.41	7.48	1.00
NiMo 3.5	28.64	56.28	13.07	2.01



Los resultados de la tabla A.D.3 y A.D.4 se utilizan para conocer el molibdeno del borde superior por gramo de catalizador utilizado en cada reacción, a través de las siguientes ecuaciones:

$$\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde Sup}} = \sum_1^4 \frac{\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde}} * (\%C_i)}{i}$$

Donde $\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde Sup}}$ es el número de átomos de molibdeno por gramo de catalizador en el borde superior en los experimentos realizados, $\text{Mo}_{\text{grCat}}^{\text{Borde}}$ es el número de átomos de molibdeno por gramo de catalizador en el borde (Tabla A.D.3), i el número de capas del cristal, y $\%C_i$ el porcentaje de capas de cristal en cristales de i capas en el catalizador (Tabla A.D.4). Los resultados se muestran en la tabla (A.D.5).

Tabla A.D.5: Molibdeno de borde superior en catalizadores

	Átomos de Molibdeno en borde superior*10 ⁻¹⁸
NiMo 1.4	86.2
NiMo 2.1	104.5
NiMo 2.8	140.7
NiMo 3.5	122.0



Apéndice E: curvas de calibración

Para conocer las concentraciones de tolueno, metilciclohexeno y metilciclohexano se utilizó un cromatógrafo “HP modelo 6890 series GC system” antes descrito. Se elaboraron curvas de calibración para cada una de las moléculas presentes en la reacción, a través de disoluciones con concentraciones conocidas se relacionaron los conteos de los cromatogramas con el porcentaje masa de dichas disoluciones.

Las curvas de calibración obtenidas se muestran en la Fig. A.E.1.

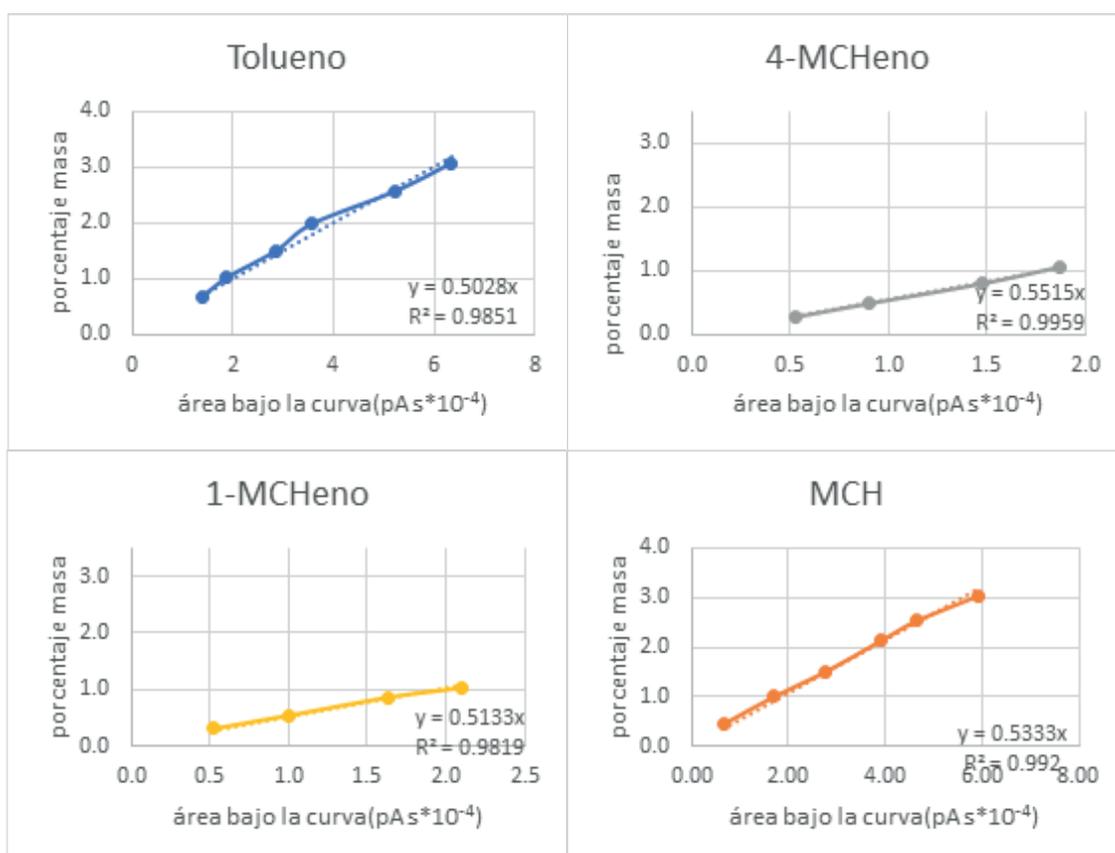


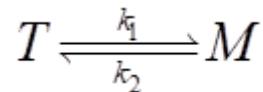
Fig.A.E.1: Curvas de calibración para Tolueno, 4-metilciclohexeno (4-MCHeno), 1-metilciclohexeno(1-MCHeno), y metilciclohexano (MCH)

Conociendo el porcentaje masa se pudo calcular la molaridad utilizando la densidad y el volumen de la disolución.



Apéndice F: determinación de coeficientes cinéticos globales

Los cromatogramas no mostraron presencia de intermediarios (1-metilciclohexeno y 4-metilciclohexeno) por lo que se propuso una reacción reversible como se muestra en el siguiente esquema:



Donde T es tolueno y M metil ciclohexano. Se consideró una cinética de pseudo primer orden, ya que el hidrógeno se encontraba en exceso dentro del reactor y la concentración de dicho hidrógeno, reflejada en la presión, no cambio considerablemente durante el experimento.

El modelo propuesto para la hidrogenación de tolueno fue el siguiente:

$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T + k_2 C_M$$

Donde C_T es la concentración molar de tolueno, C_M la concentración de metil ciclohexano, k_1 el coeficiente cinético de hidrogenación, k_2 el coeficiente cinético para la reacción reversible y t el tiempo.

Utilizando los datos obtenidos de los cromatogramas se resolvió el sistema de ecuaciones con el software MicroMath Scientist, para conocer los coeficientes cinéticos de la reacción. El ajuste mostró que el valor numérico de k_2 era prácticamente cero, por lo que se pudo asumir que la reacción no presentó reversibilidad a las condiciones de temperatura utilizadas en este trabajo.

Por lo antes mencionado el coeficiente cinético de la reacción se pudo calcular con la ecuación de diseño de un reactor por lotes como se muestra a continuación:



$$\frac{dC_T}{dt} = -k_1 C_T$$

Resolviendo la EDO

$$-\ln \frac{C_T}{C_{T_0}} = k_1 t$$

Donde

$$C_T = C_{T_0} (1-x)$$

Sustituyendo C_T

$$-\ln(1-x) = k_1 t$$

Donde C_T es la concentración molar de tolueno, C_{T_0} la concentración inicial de tolueno, k_1 el coeficiente cinético de hidrogenación, y t el tiempo. Para conocer el coeficiente cinético se empleó el método de mínimos cuadrados utilizando como variable dependiente el lado izquierdo de la resolución de la ecuación diferencial ($-\ln(1-x)$) y como variable independiente el tiempo.

Las gráficas con la regresión para cada uno de los catalizadores se muestran en la Fig. A.F.1.

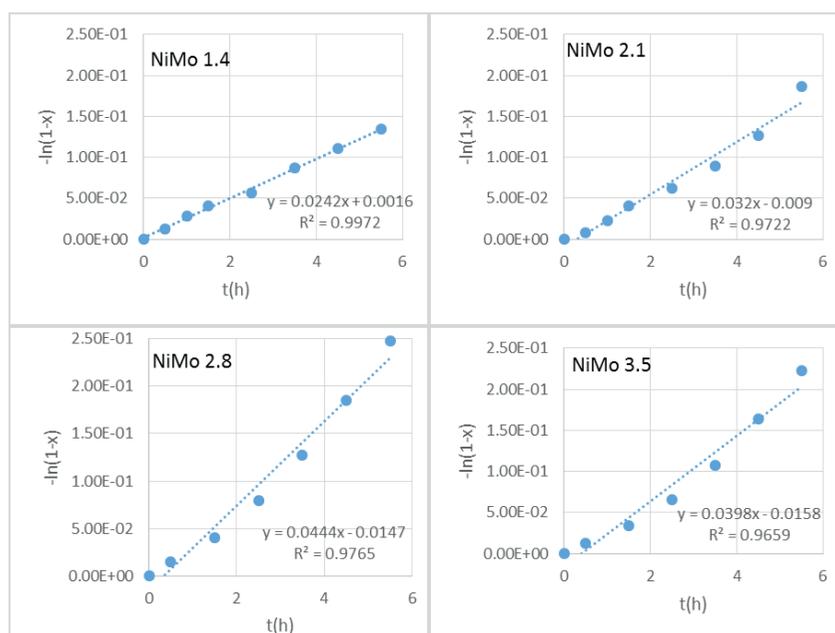


Fig.A.F.1: Regresión lineal $-\ln(1-x)$ vs tiempo (h)
en catalizadores NiMo



Los coeficientes cinéticos obtenidos tienen unidades del inverso de horas para considerar el volumen de la disolución, la cantidad de catalizador utilizada y el número de átomos de molibdeno en borde superior se utilizó el siguiente procedimiento:

$$K_1 = \frac{k_1}{h} \left[\frac{1h}{3600s} \right] [=] \frac{1}{s}$$

$$K_2 = \frac{K_1 V_{dis}}{m_{catalizador}} [=] \frac{cm^3}{s \ g_{catalizador}}$$

$$K_3 = \frac{K_1 V_{dis}}{Mo_{Borde\ superior}} [=] \frac{cm^3}{s \ \text{átomos de Mo en BS}}$$

Donde k_1 es el coeficiente cinético en horas obtenido experimentalmente, K_1 el coeficiente cinético en segundos, K_2 el coeficiente cinético considerando el volumen de la disolución y la cantidad de catalizador utilizada para cada reacción, V_{dis} el volumen de la disolución en centímetros cúbicos, $m_{catalizador}$ la masa del catalizador utilizada en cada reacción en gramos, K_3 el coeficiente cinético considerando el volumen de la disolución y los átomos de molibdeno en el borde superior, $Mo_{Borde\ superior}$ los átomos totales de molibdeno de borde superior presentes en cada reacción.

Los resultados se muestran en la tabla A.F.1.

Tabla A. F.1: Coeficientes cinéticos de la hidrogenación de tolueno con diferentes unidades

	k_1 (h^{-1})	K_1 (s^{-1})	K_2 $\left(\frac{cm^3}{s \ g_{catalizador}} \right)$	K_3 $\left(\frac{cm^3}{s \ \text{átomos de Mo en BS}} \right)$
NiMo 1.4	0.024	6.71E-06	1.38E-03	1.6E-23
NiMo 2.1	0.032	8.89E-06	1.77E-03	1.7E-23
NiMo 2.8	0.044	1.23E-05	2.40E-03	1.7E-23
NiMo 3.5	0.040	1.11E-05	2.11E-03	1.7E-23



Apéndice G: microscopia electrónica.

El microscopio electrónico hace incidir un haz de electrones (producidos en un filamento en la parte superior del microscopio) sobre una muestra sólida. El haz de electrones que viaja a través de una columna sometida a vacío, es concentrado a través de lentes electromagnéticas. Cuando el haz de electrones choca con el sólido los electrones son difractados o transmitidos a través de la muestra sólida [22]. La Fig. A.G.1 muestra un esquema de un microscopio electrónico.

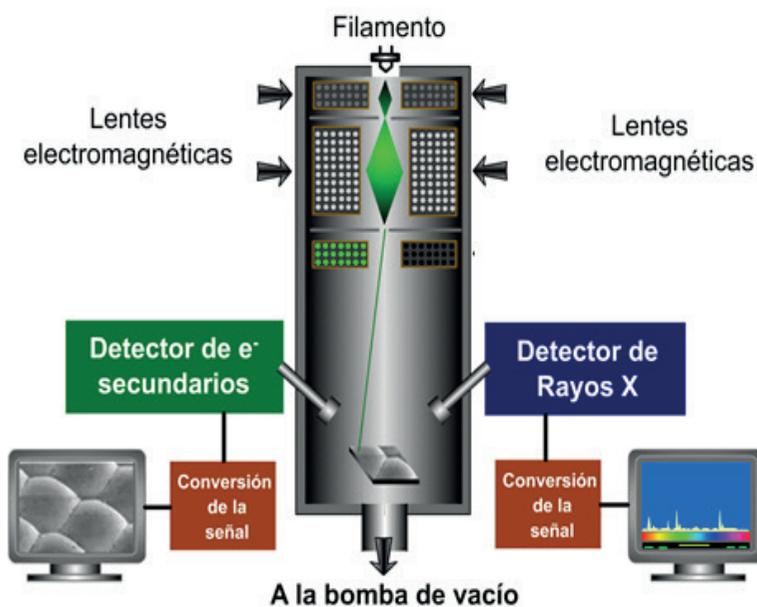


Fig. A.G.1. Microscopio electrónico y algunos de sus componentes

La composición de los catalizadores se pudo conocer por los rayos x producidos por la colisión de electrones producidos en el filamento del microscopio y los electrones en orbitales de menor energía presentes en el catalizador. Los rayos x son producidos cuando los electrones excitados por la colisión del haz de electrones producido en el microscopio, regresan al estado de energía basal, generando rayos-x de longitud de onda fija característicos de cada elemento.



En el estudio de TEM se detectan los electrones no dispersados que pasan a través del material, los cuales llegan a una pantalla fluorescente y forman una imagen con diferente intensidad en líneas, dicha intensidad depende de la densidad de la región que el haz de electrones atravesó, dando así imágenes de los cristales presentes en los catalizadores.

