



Universidad Autónoma del Estado de
Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Área Académica de Química

“Estudio del efecto de la concentración de Ni sobre la actividad de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno”.

Tesis

Que para obtener el título de
Licenciado en Química

Presenta

Carlos López Lozano

Directores: Dr. Alfredo Guevara Lara.

Dra. Acela López Benitez.

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2018.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 24 de septiembre de 2018

Número de control: ICBI-D/782/2018
Asunto: Autorización de impresión.

M. EN C. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este medio le comunico que el Jurado asignado al Pasante de Licenciatura en Química **Carlos López Lozano**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio del efecto de la concentración de Ni sobre la actividad de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

PRESIDENTE: Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides
PRIMER VOCAL: Dr. Alfredo Guevara Lara
SEGUNDO VOCAL: Dra. Acela López Benítez
TERCER VOCAL: Dra. Susana Rojas Lima
SECRETARIO: Dra. María Elena Páez Hernández
PRIMER SUPLENTE: Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa
SEGUNDO SUPLENTE: Dr. José Antonio Rodríguez Ávila

Sin otro particular, reitero a usted la seguridad de mi atenta consideración.

Atentamente
"Amor, Orden y Progreso"

Dr. Óscar Rodolfo Suárez Castillo
Director del ICBI



ORSC/SEPC

Ciudad del Conocimiento
Carretera Pachuca-Tulancingo km 4.5 Colonia
Carboneras, Mineral de la Reforma, Hidalgo,
México, C.P. 42184
Teléfono: +52 (771) 71 720 00 ext. 2231
Fax 2109
direccion.icbi@uah.edu.mx



Los avances de este trabajo fueron presentados en los siguientes eventos con el título “Estudio del efecto de la cantidad de Ni sobre la actividad en hidrodesulfuración de catalizadores Ni--Mo soportados en óxidos mixtos de MgO--TiO₂”:

XXVII International Materials Research Congress.

Celebrado del 19 al 24 de agosto del 2018 en el hotel Marriot de la ciudad de Cancún, Q. Roo.

XXXI Congreso de la Asociación Mexicana de Química Analítica.

Celebrado del 11 al 15 de junio del 2018 en el centro de negocios Universidad--U.A.E.H. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

IV Simposio del Capítulo Estudiantil U.A.E.H.--Sociedad Mexicana de Materiales.

Celebrado el 7 de marzo del 2018, en Pachuca de Soto, Hidalgo.

XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Termodinámica.

Celebrado del 7 al 11 de septiembre del 2015 en CEVIDE--U.A.E.H. Mineral de la Reforma, Hidalgo.

1^{er} Congreso del Área de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH.

Celebrado el 19 de septiembre del 2014, Mineral de la Reforma, Hidalgo.

A mis padres. Gracias.

Agradecimientos.

A mis padres, por amarme incondicionalmente y por nunca perder la confianza en mi, aún en los momentos más difíciles de mi formación como químico y como hombre. Sin ustedes no estaría en donde estoy ahora.

A mi hermano César, por todos los consejos compartidos, risas y pláticas;; por ayudarme en los malos momentos y estar junto a mi en los buenos.

A Abigail y Augusto, porque mi vida no sería tan interesante y entretenida sin mis mejores amigos. Gracias por hacer de mi una mejor persona y hacerme sentir querido, aunque a veces lo ponga difícil.

A mis entrañables amigos Elsa, Limón y Wicho, por hacer que mi paso por esta etapa haya estado lleno de historias para contar;; siempre con buen humor, bonitos paisajes, buena música y excelente comida.

A los amigos que formé durante la Licenciatura, por hacer las clases más llevaderas y por hacer que las horas pasaran más rápido.

A Liliana, Isaí, Ale, Jess, Ray y Zita, por el compañerismo del día a día en el laboratorio.

A los buenos profesores que tuve en la Licenciatura, que me compartieron su conocimiento, aunque, a veces, no me hayan impartido ninguna asignatura.

Al Dr. Guevara, por confiar en mí desde el inicio de mi formación académica.

Al Dr. Pepe Toño, por asesorarme mientras cursaba mi educación media superior y por no desistir en hacerlo durante mi formación como Licenciado.

A la Dra. Páez, por ser una excelente tutora y ayudarme cuanto pudo con los problemas académicos y no académicos que tuve durante la Licenciatura.

A mis sinodales, por los consejos y las recomendaciones para mejorar este trabajo de tesis.

Resumen.

En este trabajo se presentan los resultados referentes al efecto del aumento de la relación molar de Ni/(Ni+Mo), utilizando el soporte MgO--TiO₂, sobre las especies de molibdeno promovidas por níquel en las diferentes etapas de preparación de los catalizadores. Estos resultados se compararon utilizando con catalizadores de referencia soportados en Al₂O₃.

Los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ se prepararon con soluciones a pH= 7 y 9. Los resultados de la caracterización obtenidos por espectroscopía Raman mostraron que, durante las etapas de impregnación, secado y calcinación, está presente la especie MoO₄²⁻ utilizando ambos soportes y en todas las relaciones molares.

La espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ secos, muestra la formación de la espinela NiMgO en las relaciones molares de 0.4 y 0.5 en ambos valores de pH. Después de la calcinación, esta interacción se vuelve más intensa, afectando el rendimiento de los catalizadores, mientras que la especie de Ni²⁺_{Td} predomina en todos los sólidos.

La caracterización por potencial ζ del soporte MgO--TiO₂ sugiere que el pH de las soluciones de impregnación es impuesto por el Mg(OH)₂ presente en el sólido, por lo que el ajuste a pH= 7 y 9 no determina las especies formadas en la superficie del soporte.

Los catalizadores de referencia de NiMo/Al₂O₃ presentaron una actividad superior a los soportados en MgO--TiO₂. La caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis muestra que la banda perteneciente a la interacción Ni—soporte es menor. Sin embargo, al aumentar la relación molar de Ni/(Ni+Mo) la actividad disminuye.

Índice.

Capítulo I.	1
I.1. Introducción.	2
I.1.1. Óxidos de azufre como contaminantes.	3
I.2. Antecedentes.	5
I.2.1. Procesos de tratamiento del petróleo.	5
I.2.1.1. Hidrotratamiento.	7
I.2.1.1.1. Hidrodesulfuración.	8
I.2.2. Compuestos organoazufrados presentes en diésel y gasolinas.	8
I.2.3. Reactividad de los compuestos organoazufrados refractarios en la HDS.	10
I.2.4. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	11
I.2.5. Catalizadores.	13
I.2.6. Catalizadores para hidrodesulfuración.	14
I.2.7. Sitios activos en los catalizadores para hidrodesulfuración.	15
I.2.8. Soporte.	16
I.2.8.1 Óxido de magnesio como soporte.	17
I.2.8.2 Óxido de titanio como soporte.	17
I.2.8.3. Óxidos mixtos de MgO--TiO ₂ como soporte.	18
I.3. Justificación.	18
I.4. Objetivos.	19
I.4.1. Objetivo general.	19
I.4.2. Objetivos específicos.	19
Capítulo II.	21
II.1. Método sol--gel.	21
II.2. Síntesis de los catalizadores.	24
II.2.1. Preparación de los soportes.	24
II.2.2. Impregnación de la fase activa en el soporte.	25
II.3. Caracterización fisicoquímica.	27
II.3.1. Espectroscopía Raman.	27

Índice de contenido.

II.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis.	29
II.3.3. Potencial ζ .	31
II.4. Evaluación catalítica.	32
II.4.1. Cálculo de los parámetros de la reacción de hidrodesulfuración.	35
II.4.1.1. Porcentaje de conversión de dibenzotiofeno.	35
II.4.1.2. Selectividad.	36
II.4.1.3. Velocidad de reacción.	36
II.4.1.4. Energía de activación.	37
Capítulo III.	41
III.1. Caracterización del soporte de óxidos mixtos MgO--TiO ₂ .	41
III.1.1. Fisorción de N ₂ .	41
III.1.2. Potencial ζ .	42
III.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis del soporte.	44
III.2. Caracterización espectroscópica de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO ₂ y Al ₂ O ₃ .	45
III.2.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis de los catalizadores.	46
III.2.1.1. Catalizadores NiMo/MgO--TiO ₂ .	47
III.2.1.1.1. Caracterización de los catalizadores secos.	47
III.2.1.1.2. Catalizadores calcinados.	49
III.2.1.2. Catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ .	50
III.2.1.2.1. Catalizadores secos.	50
III.2.1.2.2. Catalizadores calcinados.	51
III.2.2. Caracterización de los catalizadores por espectroscopía Raman.	52
III.2.2.1. Soluciones de impregnación.	52
III.2.2.2. Catalizadores NiMo/MgO--TiO ₂ .	53
III.2.2.2.1. Catalizadores secos.	53
III.2.2.2.2. Catalizadores calcinados.	55
III.2.2.3. Catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ .	56
III.3. Resumen de la caracterización espectroscópica de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO ₂ y Al ₂ O ₃ .	57
III.4. Conclusiones parciales.	58
Capítulo IV.	60

Índice de contenido.

IV.1. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ impregnados a pH= 9.	61
IV.2. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/MgO--TiO ₂ impregnados a pH= 7.	62
IV.3. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/MgO--TiO ₂ impregnados a pH= 9.	64
IV.4. Conclusiones parciales.	65
Capítulo V.	68
V.1. Conclusión general	68
V.2. Perspectivas	68
Referencias	69

Índice de figuras.

Capítulo I.

- Figura I.1** Representación gráfica del aumento de vehículos automotores registrados en circulación desde 1991 hasta 2017. 4
- Figura I.2.** Esquema general del sistema de refinación en México. 6
- Figura I.3.** Cromatograma de una muestra clásica de diésel, obtenido por GC--AED. 10
- Figura I.4.** Velocidad de reacción vs peso molecular de algunas especies modelo para la HDS. 11
- Figura I.5.** Mecanismo de reacción del DBT propuesto para la hidrogenación (a) e hidrogenólisis (b). 12
- Figura I.6.** Comparación de la variación de la energía libre de Gibbs en una reacción catalizada y no catalizada. 13
- Figura I.7** (a) Imagen atómica tomada con STM de la estructura Ni—Mo—S (61×61 Å², V_t= -600 mV, I_t= -0.51 nA). (b) Modelo globular de la estructura Ni—Mo—S. S: amarillo, Mo: azul, Ni: cian. 16

Capítulo II.

- Figura II.1.** Mecanismo para la hidroxilación de un átomo metálico. 22
- Figura II.2.** Esquema de la preparación del soporte de óxidos mixtos MgO--TiO₂. 25
- Figura II.3.** Esquema de la preparación de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH=7 y 9. 26
- Figura II.4.** Funcionamiento básico de un espectrómetro Raman. 28
- Figura II.5.** Reflexión de radiación electromagnética sobre un cuerpo sólido. 29
- Figura II.6.** Refracción de la luz sobre un objeto con una superficie irregular. 30

Figura II.7. Reactor para la sulfuración de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ (Al ₂ O ₃).	33
Figura II.8. Reactor de flujo continuo utilizado para la evaluación de los catalizadores.	33
Figura II.9. Cromatograma de una de las muestras analizadas.	34
Figura II.10. Gráfica de Arrhenius para determinar la energía de activación.	39
 Capítulo III.	
Figura III.1. Potencial ζ de una solución coloidal de MgOTiO ₂ , con NaCl acuoso, 0.1M.	43
Figura III.2. Potencial ζ de una solución coloidal de Al ₂ O ₃ , con NaCl acuoso, 0.1M.	44
Figura III.3. Espectro de ERD UV--Vis del soporte MgOTiO ₂ calcinado.	45
Figura III.4. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ secos impregnados a pH=7.	48
Figura III.5. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ secos impregnados a pH=9.	48
Figura III.6. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ calcinados impregnados a pH= 7.	49
Figura III.7. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ calcinados impregnados a pH= 7.	50
Figura III.8. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ secos impregnados a pH=9.	51
Figura III.9. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ calcinados impregnados a pH= 7.	52
Figura III.10. Espectros Raman de las soluciones de impregnación, con pH impuesto de 7.	53

Figura III.11. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ secos impregnados a pH= 7.	54
Figura III.12. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ secos impregnados a pH= 9.	54
Figura III.13. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ calcinados impregnados a pH= 7.	55
Figura III.14. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ calcinados impregnados a pH= 9.	56
Figura III.15. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ secos impregnados a pH= 9.	57

Capítulo IV.

Figura IV.1. Gráfico de Arrhenius obtenida de la evaluación catalítica de 0.5 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9.	60
Figura IV.2. Representación gráfica del decremento de la velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ impregnados a pH= 9.	62
Figura IV.3. Representación gráfica del comportamiento de la velocidad de reacción en los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ impregnados a pH= 7.	63
Figura IV.4. Representación gráfica del decremento de la velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ impregnados a pH= 9.	65

Índice de tablas.

Capítulo I.

Tabla I.1. Niveles de S permitidos en la NOM--086--SEMARNAT--SENER--SCFI-- 2005.	5
---	---

Capítulo III.

Tabla III.1. Propiedades texturales de los soportes de MgO y TiO ₂ reportados por López.	41
Tabla III.2. Propiedades texturales de los soportes de MgOTiO ₂ y Al ₂ O ₃ sintetizados.	42
Tabla III.3. Nomenclatura de los catalizadores soportados en MgOTiO ₂ .	46
Tabla III.4. Nomenclatura de los catalizadores soportados en Al ₂ O ₃ .	46
Tabla III.5. Especies detectadas en los catalizadores NiMo soportados en MgOTiO ₂ y Al ₂ O ₃ impregnados a pH= 7 y 9 por ERD UV--Vis y Raman.	57

Capítulo IV.

Tabla IV.1. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/Al ₂ O ₃ impregnados a pH= 9 en la HDS de DBT.	61
Tabla IV.2. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ impregnados a pH= 7 en la HDS de DBT.	63
Tabla IV.3. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MgOTiO ₂ impregnados a pH= 9 en la HDS de DBT.	65

Listado de abreviaturas.

4--MDBT	4--metildibenzotiofeno.
4,6--DMDBT	4,6--dimetildibenzotiofeno.
BP	Bifenil.
CHB	Ciclohexilbenceno.
DBT	Dibenzotiofeno.
EPA	Environmental Protection Agency.
ERD	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.
FID	Flame Ionization Detector (Detector de Ionización por Llama).
HDN	Hidrodesnitrogenación.
HDS	Hidrodesulfuración.
HDT	Hidrotratamiento.
HMIS	Hazardous Materials Identification System (Sistema de Identificación de materiales peligrosos).
IDLH	Immediately Dangerous to Life or Health (Concentración Inmediatamente Peligrosa para la Vida y la Salud).
INECC	Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático.
INEGI	Instituto Nacional de Estadística y Geografía.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).
K--M	Kubelka--Munk.
NOx	Óxidos de nitrógeno.
OMS	Organización Mundial de la Salud.
OSHA	Occupational Safety and Health Administration (Administración de Seguridad y Salud).
SCD	Sulfur Chemiluminescence Detector (Detector de Quimiluminiscencia de Azufre).
SEMARNAT	Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales.
VOCs	Compuestos Orgánicos Volátiles.
ZMG	Zona metropolitana de Guadalajara.
ZMM	Zona metropolitana de Monterrey.
ZMVM	Zona metropolitana del Valle de México.

Capítulo I

Capítulo I.

I.1. Introducción.

Las industrias y vehículos automotores que utilizan combustibles fósiles generan una amplia variedad de contaminantes cuya emisión produce el deterioro de la calidad del aire y de la atmósfera, provocando afectaciones en la salud humana. A este tipo de contaminantes se les denomina contaminantes criterio y son especies como el ozono (O_3), dióxido de nitrógeno (NO_2), dióxido de azufre (SO_2) y monóxido de carbono (CO). Una estrategia para atender los problemas de contaminación es mejorar la calidad de los combustibles [1].

Durante el proceso de combustión de los derivados de petróleo, el oxígeno reacciona químicamente con el azufre produciendo óxidos como SO_2 y SO_3 . El SO_2 es un compuesto que representa un riesgo a la salud nivel 4, según el Sistema de Identificación de Materiales Peligrosos (HMIS) [2], lo que significa que representa una amenaza inmediata a la vida y causa un daño físico mayor o permanente. De acuerdo con la Administración de Seguridad y Salud de EE. UU. (OSHA), la concentración de SO_2 inmediatamente peligrosa para la vida y la salud (IDLH) [3] es de 100 ppm. El dióxido de azufre, además, produce irritación de las vías respiratorias y la exposición prolongada a pequeñas concentraciones puede producir edema pulmonar, llegando incluso a provocar consecuencias fatales.

Por otra parte, el SO_3 reacciona con el agua y el oxígeno presentes en la atmósfera, para formar ácido sulfúrico (H_2SO_4), que precipita a la tierra en forma líquida con las lluvias. El agua de lluvia puede llegar a tener un pH menor a 5, por lo que los edificios, estatuas y esculturas son corroídos. La sedimentación seca del ácido contribuye a la corrosión de los metales y al deterioro de la pintura y materiales como el mármol o la piedra caliza [1].

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (SEMARNAT), a través de la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, exige que los niveles promedio máximos de azufre en las gasolinas sea menor a 30 ppm [4]. Esto

representa un reto tecnológico ya que la concentración de azufre en una muestra típica de destilados medios de petróleo es de 10,000--30,000 ppm.

El contenido de azufre en las gasolinas y el diésel se reduce mediante un proceso de hidrotratamiento (HDT), denominado hidrosulfuración (HDS). La HDS utiliza catalizadores de sulfuro de Mo promovido por Co o Ni, soportados en Al_2O_3 . Este proceso disminuye el contenido de azufre a concentraciones de 300--500 ppm. Estos niveles de azufre son aún muy elevados y no cumplen con los estándares medioambientales, por lo que es necesaria la investigación y desarrollo de nuevos materiales que promuevan una mayor actividad catalítica y lograr así combustibles más limpios [5]. Una buena opción es estudiar la variación en la concentración de los metales promotores de los sitios activos en los catalizadores y decidir los niveles óptimos para la reacción de HDS.

I.1.1. Óxidos de azufre como contaminantes.

La Organización Mundial de la Salud (OMS), reportó que en el 2012 la contaminación del aire fue responsable de 58 mil muertes en América Latina. En México, el Instituto Nacional de Ecología y Cambio Climático (INECC) estima que si se cumplieran con los límites establecidos en la emisión de contaminantes en las zonas metropolitanas del Valle de México (ZMVM), Guadalajara (ZMG) y Monterrey (ZMM), se evitarían pérdidas económicas de alrededor de 27 mil millones de pesos y unas 1,300 muertes prematuras [6].

El Instituto Nacional de Estadística y Geografía (INEGI), publicó que el número de vehículos automotores en la república mexicana desde 1991 hasta 2017 ha tenido un aumento del 359%. La Figura I.1. muestra la representación gráfica de este incremento. Esto ha tenido como consecuencia el aumento de la contaminación atmosférica [6].

El consumo de combustibles fósiles ocasionó que se emitieran 3.4 millones de toneladas de contaminantes en 2012, esto solo en la en la ZMVM. Del total de estos contaminantes, las fuentes móviles emitieron 2.2 millones de toneladas, las fuentes

aéreas 804,548 toneladas y las fuentes puntuales 392,195 toneladas. Las fuentes naturales de contaminación emitieron solamente 59,175 toneladas. El CO representa el 70% del total de contaminantes emitidos por fuentes antropogénicas, los compuestos orgánicos volátiles (VOCs) el 13%, los NOx el 7% y el SO₂ el 5% [6].

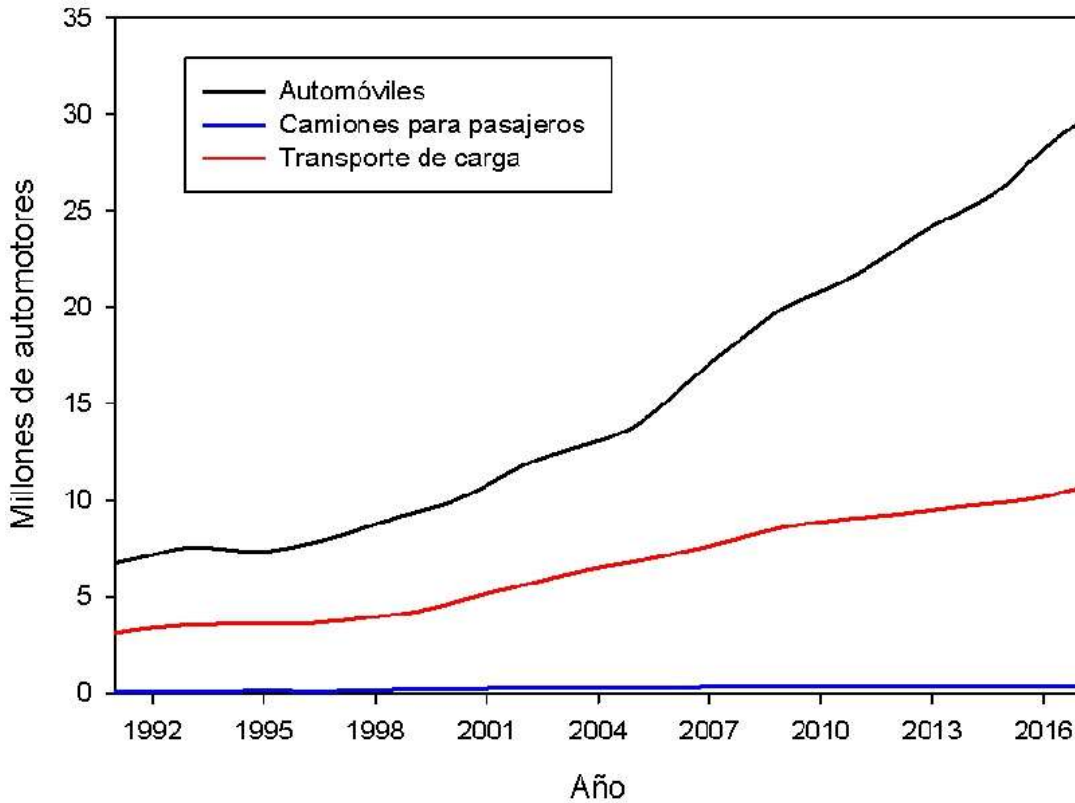


Figura I.1 Representación gráfica del aumento de vehículos automotores registrados en circulación desde 1991 hasta 2017 [6].

En la ZMVM, el SO₂ tuvo un volumen de emisión de 12,792 toneladas en el año 2000, mientras que en el 2012 fue de 4,867 toneladas, lo que significa un decremento del 62%. Esto se debe principalmente a la reducción de azufre en los combustibles y el uso de tecnologías menos contaminantes. A pesar de esto, el 58.6% de los días se presentan concentraciones de contaminantes mayores a las permitidas en la Ciudad de México [7].

La NOM--086--SEMARNAT--SENER--SCFI--2005 establece las concentraciones promedio y máximas de azufre en gasolina y diésel. La Tabla I.1 muestra los niveles permitidos en esta norma [4].

Tabla I.1. Niveles de azufre total permitidos por la NOM--086--SEMARNAT--SENER--SCFI--2005 [4].

Producto	Contenido de S total (ppm en peso)
Gas LP	140 máximo
PEMEX magna y premium	30 promedio, 80 máximo
Diesel agrícola y marítimo	5,000 máximo
PEMEX diesel (automotores)	15 máximo
Turbosina	3,000 máximo
Diésel industrial	500 máximo (ZMVM), 5,000 máximo (resto del país)
Gasóleo doméstico	500 máximo
Combustóleo	4 máximo

Esta norma exige los niveles máximos y promedio de S para PEMEX Premium, diésel industrial, turbosina, gasóleo, gas LP y combustóleo desde el 2006, mientras que para PEMEX magna y diésel para automotores es aplicable desde el 2009. Sin embargo, la Agencia de Protección Ambiental (EPA) de EE. UU. propone que los niveles máximos de azufre permitidos en las gasolinas y el diésel no sea mayor a 15 ppm desde el 2016 [5]. Los procesos para lograr estos niveles ultra bajos de S total, entre otros tratamientos más, se llevan a cabo en las refinerías, esto sin que los combustibles pierdan su calidad.

I.2. Antecedentes.

I.2.1. Procesos de tratamiento del petróleo.

El petróleo extraído de los pozos no es directamente utilizable, por lo que se somete a diferentes tipos de tratamientos físicos y químicos para poder separar sus componentes útiles y de esta forma adecuar sus características a las necesidades

de la sociedad. A este conjunto de procesos se le denominan refinación. Un esquema general de los procesos de refinación se muestra en la Figura I.2.

El tratamiento del petróleo incluye procesos como la destilación atmosférica (1), destilación al vacío (2), hidrotratamiento (4), alquilación (7), isomerización (9), coquización (6), ente otros [8]. Los procesos de refinación se describen brevemente a continuación [9].

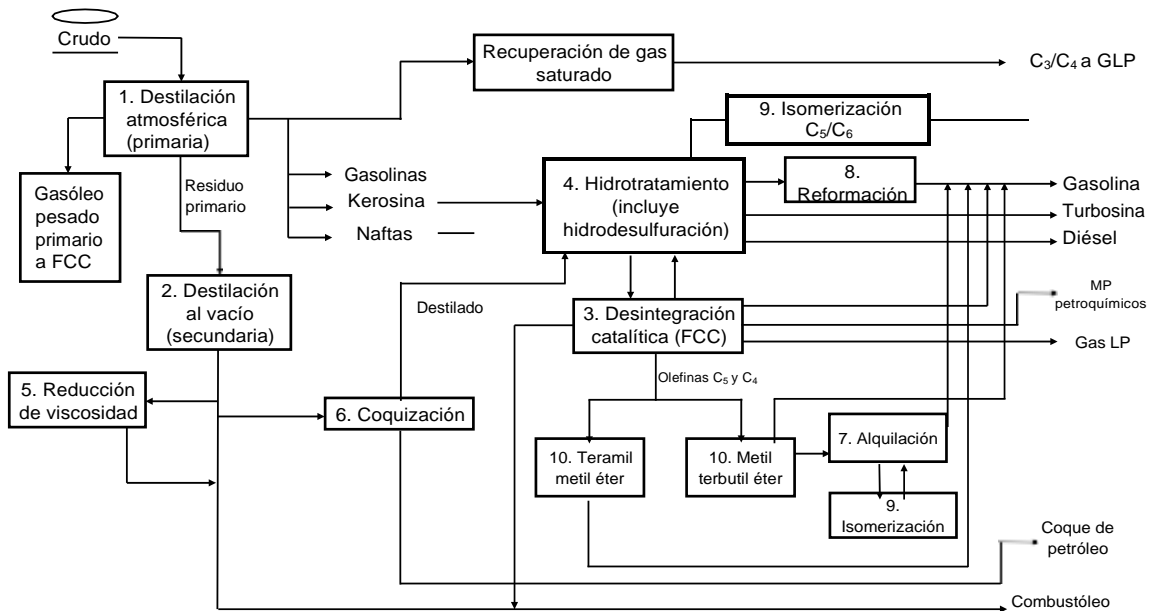


Figura I.2. Esquema general del sistema de refinación en México [9].

- Destilación atmosférica:** El petróleo se somete a una presión de aproximadamente 1 atm y los componentes se separan con respecto a su punto de ebullición. Con este proceso se obtienen las siguientes fracciones del petróleo crudo: butanos y más ligeros (<32.2°C), gasolinas (32.2 -- 104.4°C), naftas (104.4 -- 157.2°C), kerosenos (157.2 -- 232.2°C), gasóleos ligeros (232.2 -- 343.3°C), gasóleos pesados (343.3 -- 426.7°C) y residuos (>426.7°C). Estos últimos son procesados en la sección de alto vacío donde se obtiene gasóleo ligero de vacío, gasóleo pesado de vacío y residuo de vacío.

- 2 **Hidrotratamiento (HDT):** Los hidrocarburos provenientes de la destilación primaria que se someten al HDT son las gasolinas, kerosina y la nafta, esto para mejorar la calidad de los productos y reducir los contaminantes después de su combustión.

- 3 **Hidrodesnitrogenación (HDN):** Las fracciones de la desintegración catalítica se someten a este proceso en el que se elimina el nitrógeno y que se hace simultáneamente a los procesos de hidrogenación.

- 4 **Reformación catalítica:** Las gasolinas pasan por un proceso de isomerización de parafinas a isoparafinas;; reacciones para formación de estructuras cíclicas de parafinas a naftenos, deshidrogenación de naftenos a aromáticos y desintegración de naftenos a butano. Todo esto para aumentar el octanaje de las gasolinas desulfuradas, por lo que es el proceso más importante para mejorar las gasolinas.

- 5 **Isomerización:** Las moléculas sufren un reordenamiento fundamental de los átomos sin adherir y/o sustraer nuevos grupos funcionales. Esto con la finalidad de obtener productos de alto octano y producir gasolinas más enriquecidas.

- 6 **Coquización:** Los fluidos provenientes de la destilación al vacío se desintegran térmicamente para obtener productos líquidos y gaseosos además del coque.

I.2.1.1. Hidrotratamiento.

El hidrotratamiento engloba procesos como la hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrodesoxigenación e hidrodesmetalación, en los que se eliminan átomos de azufre, nitrógeno, oxígeno y metálicos, respectivamente. Las moléculas sufren cambios en su estructura durante este tipo de tratamiento.

I.2.1.1.1. Hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración es uno de los procesos de HDT más antiguos e importantes en las refinerías de petróleo y ha sido estudiada desde hace muchos años. Este tratamiento se lleva a cabo en un reactor de lecho fijo cargado con un catalizador. Los catalizadores utilizados típicamente en la hidrodesulfuración consisten en sulfuros de molibdeno (Mo) o tungsteno (W) soportados en gamma alúmina (γ -Al₂O₃), con cobalto (Co) o níquel (Ni) adicionados como metales promotores para mejorar la actividad catalítica. Sin embargo, en las condiciones normales de operación de una refinería, con una temperatura de 340 °C, presión de 20--30 bar y flujo constante de H₂ no es posible llegar a niveles ultra bajos de azufre con los catalizadores comerciales [5].

La HDS puede ser mejorada de varias maneras, por ejemplo, con el desarrollo de nuevos métodos de desulfuración, el rediseño de los reactores utilizados en las refinerías o bien con el desarrollo de catalizadores más activos [5]. Esta última parece la opción más viable ya que solo es necesario la sustitución de los sólidos en el lecho del reactor. Sin embargo, la investigación sobre el desarrollo de nuevos catalizadores, de sus fases activas o del soporte, supone un proceso lento y que requiere muchas pruebas.

I.2.2. Compuestos organoazufrados presentes en diésel y gasolinas.

La gasolina y el diésel son mezclas de hidrocarburos, muchos de los cuales pueden contener heteroátomos como azufre, nitrógeno u oxígeno en su estructura. Las moléculas que contienen azufre llevan el prefijo “tio” o “sulfuro” en su nomenclatura, como los tioles, también llamados mercaptanos, sulfuros de carbono o el tiofeno y sus derivados [10]. Las especies azufradas con cadenas cortas se caracterizan por su olor fétido aún en bajas concentraciones, este olor se debilita mientras aumenta el número de carbonos de la estructura debido a que disminuye la volatilidad. La remoción de azufre de las moléculas de bajo peso molecular requiere menos

energía, ya que el heteroátomo no se encuentra impedido estéricamente por ningún grupo funcional. Por otro lado, las moléculas refractarias, que tienen un punto de ebullición mayor son más resistentes a los procesos de remoción de azufre. Esto es debido a que tienen sustituyentes alquilo y/o aromáticos cercanos al átomo de azufre y existe un gran impedimento estérico alrededor de éste. Entre las moléculas más refractarias se encuentran, el dibenzotiofeno y los alquil dibenzotiofenos.

Los benzotiofenos y dibenzotiofenos son derivados de la molécula de tiofeno con uno y dos anillos de benceno en la estructura, respectivamente. El dibenzotiofeno y sus alquil derivados son utilizados como compuestos modelo en estudios de hidrodesulfuración (HDS) debido al impedimento estérico presente alrededor del átomo de azufre. La concentración de estos compuestos refractarios es diferente en las cargas de combustible. Las gasolinas y el diésel pueden tener inicialmente 4300 ppm de S. La concentración final depende de la actividad del catalizador y de la reactividad de los compuestos azufrados.

Las especies organoazufradas presentes en las gasolinas se han identificado y cuantificado por medio de una gran variedad de métodos de separación y análisis [11--14]. La Figura I.3. muestra algunas especies benzotiofénicas y dibenzotiofénicas en una carga de diésel analizada por cromatografía de gases usando un detector de emisión atómica (AED) [13].

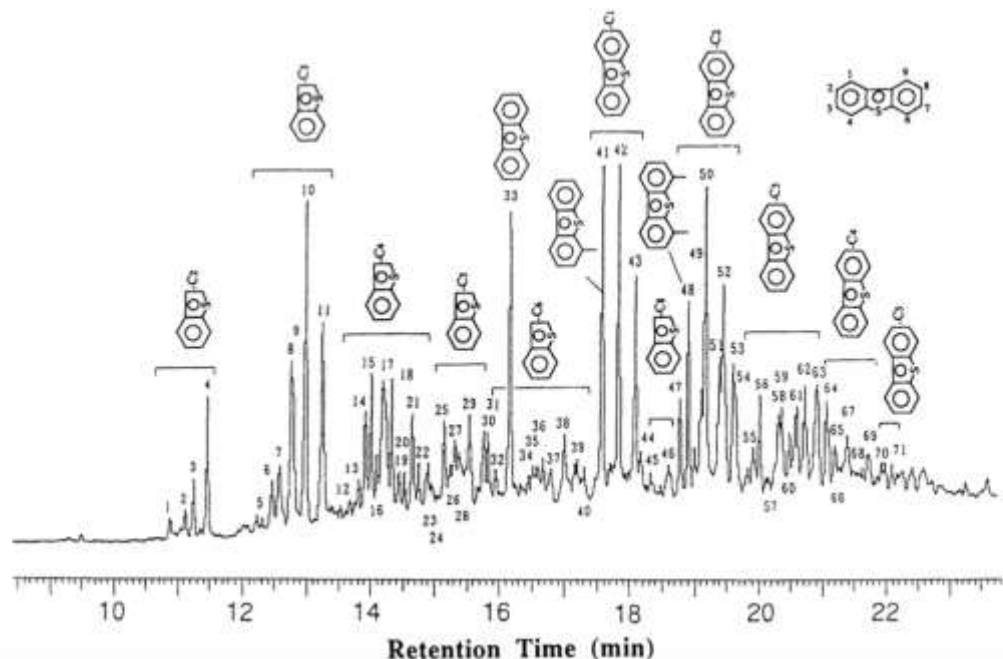


Figura I.3. Cromatograma de una muestra clásica de diésel, obtenido por GC--AED [13].

I.2.3. Reactividad de los compuestos organoazufrados refractarios en la HDS.

La reactividad de las moléculas en HDS depende fundamentalmente de su tamaño y de la estructura en la que está contenido el átomo de azufre. Las velocidades de desulfuración reportadas son [5, 15--17]:

tiofeno > benzotiofeno > alquil benzotiofeno > dibenzotiofeno > alquildibenzotiofeno

La Figura I.4. muestra la reactividad de algunas moléculas refractarias con respecto a su tamaño y sustituyentes.

Cuando la molécula de DBT tiene como sustituyentes grupos alquilo adyacentes al átomo de azufre, también llamadas β --DBTs, la velocidad de la reacción disminuye ya que hay impedimento estérico alrededor del heteroátomo,

mientras que si los sustituyentes alquilo se encuentran en posiciones γ o δ la velocidad será muy similar a la de la molécula de DBT sin sustituir [7,13].

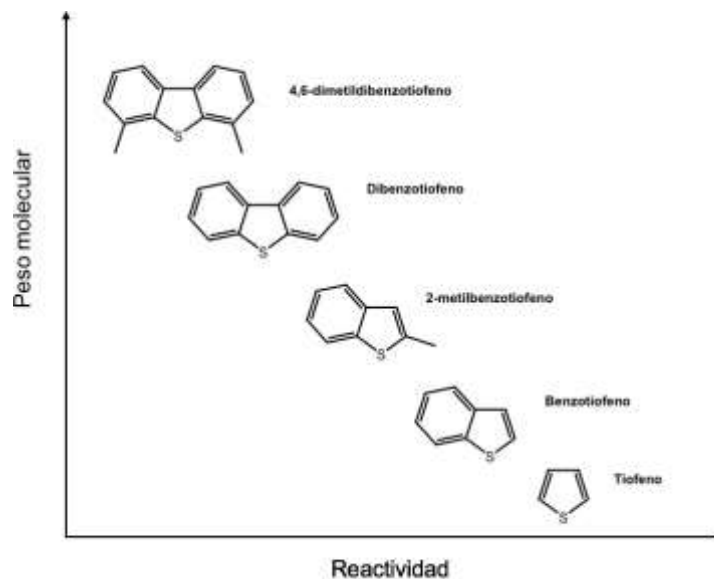


Figura I.4. Velocidad de reacción vs peso molecular de algunas especies modelo para la HDS.

I.2.4. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

El dibenzotiofeno es un compuesto ampliamente utilizado como molécula modelo en la HDS de diésel debido a su accesibilidad económica y sus propiedades refractarias, por lo que se puede analizar la actividad de nuevos catalizadores antes de probarlos con los análogos β sustituidos del DBT, como el 4--MDBT o el 4,6--DMDBT.

La hidrodesulfuración de DBT se puede llevar a cabo mediante dos mecanismos de reacción paralelos: hidrogenólisis e hidrogenación. En ambos existen intermediarios parcialmente hidrogenados. La hidrogenólisis, o desulfuración directa, consiste en la ruptura de los enlaces C—S y se obtiene como producto de reacción el bifenilo. En este mecanismo existe un intermediario en el

que se hidrogena parcialmente uno de los anillos de benceno, recuperando su aromaticidad mediante la eliminación del H_2S y un átomo de hidrógeno.

El mecanismo de hidrogenación del DBT consiste en la adición de hidrógeno a uno de los anillos de benceno, teniendo como producto intermediario tetrahidrodibezotiofeno, seguido por la remoción de azufre obteniendo el ciclohexil benceno. La Figura I.5. muestra el mecanismo de la hidrogenación e hidrogenólisis [18].

En los procesos de hidrodesulfuración el producto mayoritario es el bifenilo, que sigue el mecanismo de desulfuración directa o hidrogenólisis. La hidrogenación es favorecida cuando existen sustituyentes, ya que cuando uno de los anillos de benceno pierde la aromaticidad cambia la configuración espacial de la molécula, dejando al átomo de S libre de impedimento estérico.

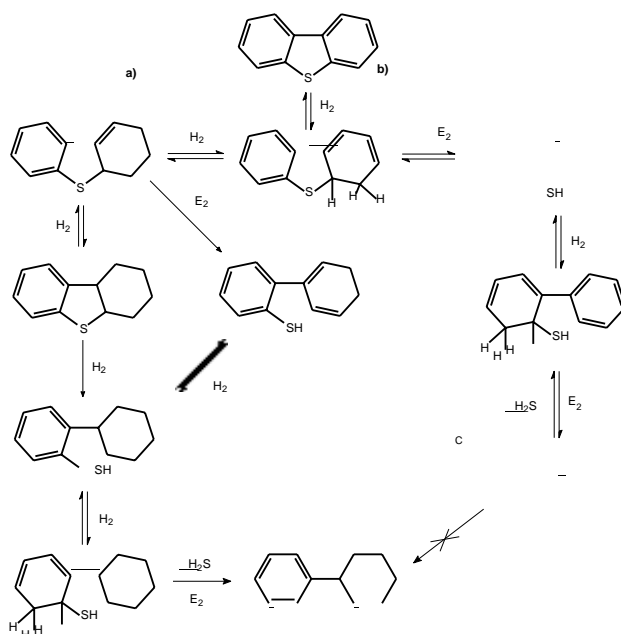


Figura I.5. Mecanismo de reacción del DBT propuesto para la hidrogenación (a) e hidrogenólisis (b) [18].

I.2.5. Catalizadores.

Los catalizadores son sustancias que pueden afectar favorablemente el desarrollo de una reacción química, ya que disminuyen la energía necesaria para alcanzar el estado de transición. Con esto, se lleva a cabo más rápidamente la reacción a la misma temperatura que una reacción no catalizada. La energía total requerida, por lo tanto, disminuye también.

La Figura I.6 muestra el diagrama de la energía libre de Gibbs de formación de un complejo activado contra el avance de la reacción. Se puede observar que la energía libre de Gibbs global de la reacción no difiere entre una reacción catalizada y otra no catalizada, lo único que se modifica es la energía de activación.

Las reacciones químicas catalizadas se comportan de la misma forma que las reacciones químicas típicas. El catalizador participa directamente en la evolución de la reacción interactuando, sin ser consumido, con una o más especies formando intermediarios en los pasos limitantes para llegar a los mismos productos que en una reacción no catalizada.

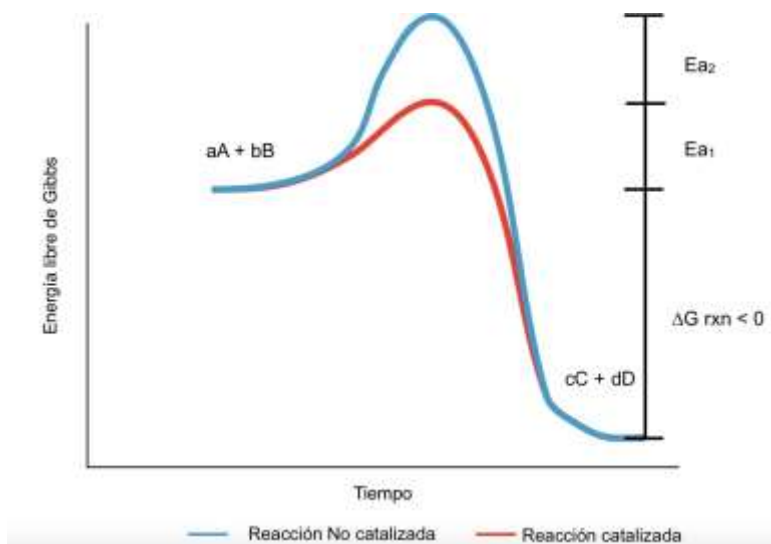


Figura I.6. Comparación de la variación de la energía libre de Gibbs en una reacción catalizada y no catalizada.

Existen dos grandes tipos de catálisis: homogénea y heterogénea. En la catálisis homogénea, el catalizador y el sustrato se encuentran en el mismo estado de agregación, mientras que, en la catálisis heterogénea, sustrato y catalizador se encuentran en diferentes fases y el catalizador proporciona una superficie en la que se lleva a cabo la reacción.

Los catalizadores heterogéneos están normalmente soportados por un material diferente a la fase activa que mejora sus propiedades y eficacia, permitiendo de una mejor manera su dispersión. El soporte y el catalizador a menudo interactúan, por lo que se puede afectar a la actividad catalítica de la misma fase activa.

I.2.6. Catalizadores para hidrodesulfuración.

El proceso de hidrodesulfuración de diésel o gasolina utiliza catalizadores que contienen sulfuros de Mo o W como fase activa, promovidos por Co o Ni y soportados en γ -Al₂O₃. El contenido de los metales en estos catalizadores puede variar de 9--16% de Mo y 16--32% de W. Los catalizadores comerciales suelen tener una relación molar $M/(M+Mo)$ ($M= Ni, Co$) ≤ 0.4 [5].

Para llegar a producir combustibles con concentraciones menores a 50 ppm de S es necesario contar con catalizadores 4 veces más activos a los utilizados actualmente en las refinerías [17].

Algunos de los catalizadores comerciales utilizados actualmente en las refinerías provienen de la serie STARS, que fue presentada por la compañía Albermale, además del catalizador Nebula, 4 veces más activo que el convencional de CoMo/ Al₂O₃. Los catalizadores CENTINEL Ascent y CENTINEL Gold de Criterion permiten llegar a concentraciones bajas de S en las cargas de combustible. La compañía AXENS comercializa los catalizadores HR--448, HR--548, HR--526 y HR--568, mientras que Topsøe presentó los catalizadores TK--573, TK--574 y TK--915,

los que además de desulfurar, disminuyen la concentración de las moléculas aromáticas [19--21].

A pesar de esto, la composición de los combustibles es diferente en cada región en la que se se comercializa, ya que existen diferencias entre las regiones de donde provienen, por lo que se requiere que los catalizadores sean diseñados de acuerdo con el tipo de carga que se procesa, especialmente en México [22].

1.2.7. Sitios activos en los catalizadores para hidrodesulfuración.

Los sitios activos de los catalizadores, que son responsables de las propiedades para la hidrodesulfuración, son difíciles de estudiar debido a la conformación estructural de los agrupamientos de los átomos que depende de un gran número de variables. Es importante conocer la naturaleza de estos sitios activos para entender las diferentes formas en las que interactúan las moléculas con la superficie de las estructuras tridimensionales.

La naturaleza de los sitios activos de los catalizadores promovidos con Ni o Co ha sido estudiada mediante varios modelos estructurales. Por ejemplo, el modelo de la monocapa, de intercalación, contacto de sinergia y el Ni—Mo—S. El modelo de las fases Ni—Mo—S (Co—Mo—S) propuesta por Topsøe [23] es la más aceptada hasta ahora.

Las estructuras Ni—Mo—S son nanocristales de MoS₂ con forma hexagonal truncada, en las que los átomos promotores de Ni están localizados en los bordes de las láminas, en el mismo plano que los átomos de Mo. La Figura I.7 muestra la forma de las láminas de Ni—Mo—S obtenidas por Microscopía de Efecto Túnel (STM) [27]. La concentración de Ni presente en las fases Ni—Mo—S se relaciona directamente con la actividad en la HDS. Los sitios activos son sitios insaturados creados por la reacción con hidrógeno [23--28].

Existen dos tipos de estructuras Ni—Mo—S, una con menor actividad catalítica que la otra, llamadas Ni—Mo—S I y Ni—Mo—S II, respectivamente. El decremento de la actividad puede ser debido a una fuerte interacción del Mo o del Ni con el soporte.

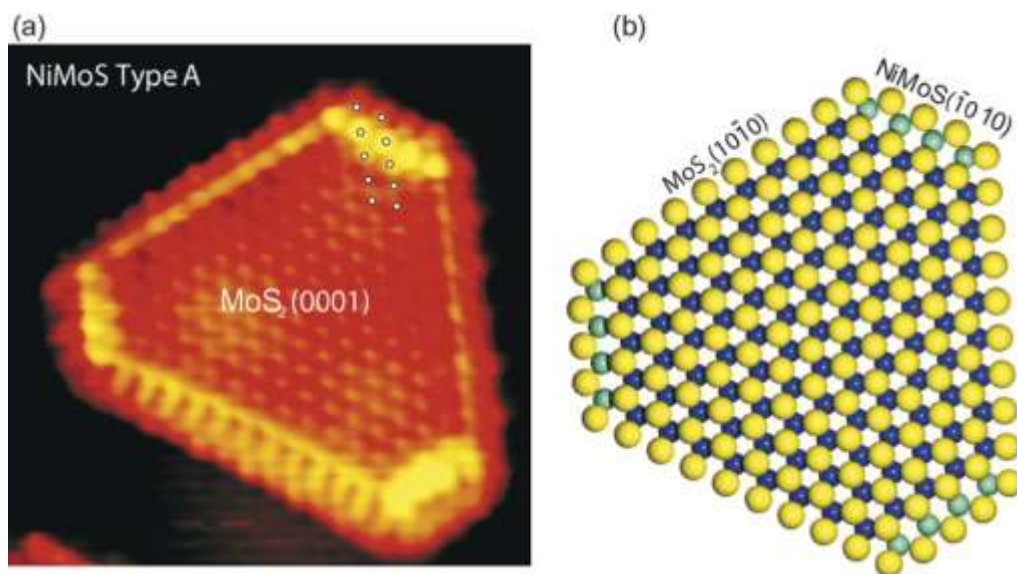


Figura I.7 (a) Imagen atómica tomada con STM de la estructura Ni—Mo—S ($61 \times 61 \text{ \AA}^2$, $V_t = -600 \text{ mV}$, $I_t = -0.51 \text{ nA}$). (b) Modelo globular de la estructura Ni—Mo—S. S: amarillo, Mo: azul, Ni: cian [27].

I.2.8. Soporte.

La hidrodesulfuración de gasolinas y diésel requiere el uso de sistemas catalíticos con fases activas, como Ni—Mo—S o Co—Mo—S, que generalmente se encuentran depositados en un soporte. Este debe poseer una alta área superficial, así como permitir la correcta dispersión de la fase activa. Además, confiere estabilidad térmica y mecánica al catalizador después de las etapas de calcinación y sulfuración.

I.2.8.1 Óxido de magnesio como soporte.

Los catalizadores de Mo/MgO y NiMo/MgO son preparados normalmente por impregnación acuosa y generalmente presentan una actividad más baja que los mismos metales soportados en Al₂O₃ [29, 30]. Kaluza y colaboradores analizaron catalizadores de CoMo soportados en MgO, carbón activado, Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, ZrO₂ y SiO₂ [31]. El catalizador que presentó la mayor sinergia y promoción fue el CoMo/MgO. Estos sólidos tuvieron que ser preparados por impregnación no acuosa. El catalizador CoMo/MgO preparado por impregnación acuosa con contenido de 3% p/p de CoO y 16% p/p de MoO₃ mostró mayor estabilidad en la HDS de naftas que el catalizador convencional de CoMo/Al₂O₃ con 13% p/p de CoO y 15% p/p de MoO₃ [32,33].

Los catalizadores de Mo/MgO adicionados con Ni resultan poco eficientes debido a la interacción Ni—Mg durante la calcinación. Se propuso la optimización de estos catalizadores incrementando la concentración de NiO [29].

El MgO es hidratado fácilmente, lo que puede llevar a una completa reconstrucción estructural y textural. La especie MgMoO₄ es soluble en agua y se forma a partir de MgO y MoO₃. Los iones de Ni se difunden fácilmente en la estructura del MgO a altas temperaturas [22].

I.2.8.2 Óxido de titanio como soporte.

El TiO₂ ha recibido especial atención debido a su capacidad de reducir el Mo a un estado de oxidación más bajo. Los catalizadores de Mo soportados en TiO₂, utilizados para la HDS, son más activos que los soportados en Al₂O₃ [34]. A pesar de esto, el TiO₂ no presenta las propiedades texturales y térmicas para ser utilizado como soporte en la HDS a escala industrial.

La combinación de la alta actividad favorecida por el TiO₂ y las propiedades mecánicas y térmicas del Al₂O₃, se ha aprovechado en el desarrollo de catalizadores

de Mo soportados en óxidos mixtos de Al_2O_3 -- TiO_2 . Estos catalizadores tienen una mayor actividad y promueven la HDS de dibenzotiofeno.

Ramírez y colaboradores [35] sugieren que la presencia de TiO_2 en los catalizadores de $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ actúa como un promotor de la fase MoS_2 , por lo que éstos tienen una actividad más alta en la HDS de diésel.

I.2.8.3. Óxidos mixtos de MgO -- TiO_2 como soporte.

López y colaboradores [36] realizaron la síntesis de óxidos mixtos de MgO -- TiO_2 con diferentes concentraciones por el método sol--gel. La caracterización mostró que el tamaño de poro del sólido disminuye al aumentar la concentración del MgO . Para determinar la acidez total de los catalizadores, se evaluaron en la reacción de descomposición de 2--propanol, en donde la selectividad no correspondía a la observada con los óxidos de magnesio y titanio puros. Concluyeron que esta diferencia se debía a la interacción entre las diferentes estructuras cristalinas de los óxidos. Esto sugiere que la superficie del soporte de óxidos mixtos de MgO -- TiO_2 es diferente a la de los óxidos puros, teniendo efecto sobre las interacciones de las especies de Ni y Mo.

I.3. Justificación.

Es necesario atender los problemas ambientales presentes en las zonas más pobladas y contaminadas de México. La presencia de contaminantes derivados de los compuestos azufrados afecta negativamente a la salud de los pobladores ya que representan especies peligrosas con efectos nocivos a mediano y largo plazo, por lo que es necesario mejorar la eficiencia de los procesos de hidrodesulfuración para así disminuir la concentración de moléculas que contienen azufre en las gasolinas y diésel.

Para mejorar los procesos de hidrodesulfuración es necesario aumentar la actividad de las fases activas NiMoS, por lo que se propone un cambio en la composición del soporte comercial de Al₂O₃ por uno de óxidos mixtos de MgO--TiO₂.

I.4. Objetivos.

I.4.1. Objetivo general.

Estudiar el efecto del soporte MgO--TiO₂ y de la variación de la concentración del metal promotor Ni sobre las especies presentes en las fases activas de los catalizadores utilizados en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, para obtener combustibles con un bajo contenido de azufre, realizando la evaluación catalítica en una microplanta piloto.

I.4.2. Objetivos específicos.

- Sintetizar y caracterizar los soportes de MgO--TiO₂ y Al₂O₃ con propiedades texturales adecuadas para la HDS por el método sol--gel.
- Sintetizar los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃ por el método de coimpregnación húmeda y estudiar el efecto del aumento de la relación molar de Ni/(Ni+Mo) sobre las especies presentes en los catalizadores.
- Estudiar las interacciones Ni—Mo en estado óxido con los soportes de MgO--TiO₂ y Al₂O₃, mediante la caracterización fisicoquímica de las especies por espectroscopía Raman y Uv--Vis.
- Evaluar y comparar la actividad de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y los de referencia soportados en Al₂O₃ en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Capítulo II

Capítulo II.

II.1. Método sol--gel.

El método sol--gel es una técnica utilizada para la síntesis de óxidos metálicos. Consiste en la preparación de una solución coloidal de sales inorgánicas o moléculas que contienen un grupo alcóxido coordinado a un centro metálico de interés, para formar una red de óxidos por reacciones de polimerización inorgánicas promovidas por la adición de moléculas de agua, formando geles [37].

Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido. Los coloides son partículas con diámetros pequeños, que oscilan entre 1 y 10 nm que, después de hidrolizarse, forman un gel que es una red rígida e interconectada de partículas que forman cadenas poliméricas con una longitud de aproximadamente 1 micrómetro y que tienen un diámetro de poro muy pequeño. El área superficial de los geles secos suele ser superior a los $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ y un diámetro inferior a los 10 nm [38].

Los precursores más utilizados para la síntesis de óxidos inorgánicos por el método sol--gel son los alcóxidos metálicos $\text{M}(\text{OR})_n$, ya que el grupo alcoxi (OR) es un fuerte donador π que estabiliza el mayor estado de oxidación de los metales, y tiende a poseer un carácter electrofílico. Estos precursores son frecuentemente utilizados en la industria, ya que son comercialmente factibles por tener un costo relativamente bajo [37].

Con esta técnica se asegura la completa conversión de los precursores moleculares en productos incluso a bajas temperaturas. Además, se pueden obtener fácilmente sistemas homogéneos multicomponentes mezclando dos precursores de diferentes metales en una misma solución.

La química del proceso sol--gel está basada en dos etapas, hidroxilación o hidrólisis y condensación de los alcóxidos precursores, que son muy reactivos en contacto con el agua formando hidróxidos metálicos. El átomo metálico es propenso a un ataque nucleofílico, ya que los grupos OR son muy electronegativos y

promueven esta vía de reacción. La Figura II.1. muestra el mecanismo propuesto en la literatura para el proceso de hidrólisis. Todo el proceso sigue una ruta de sustitución nucleofílica [37].

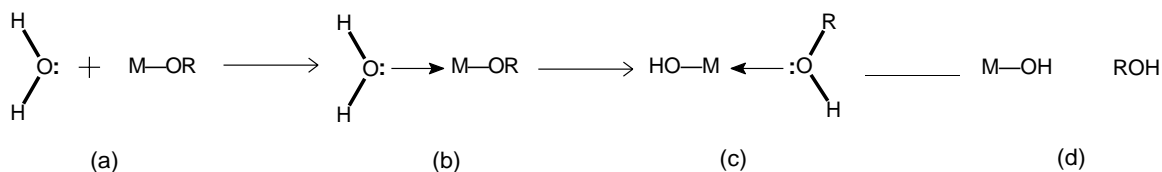
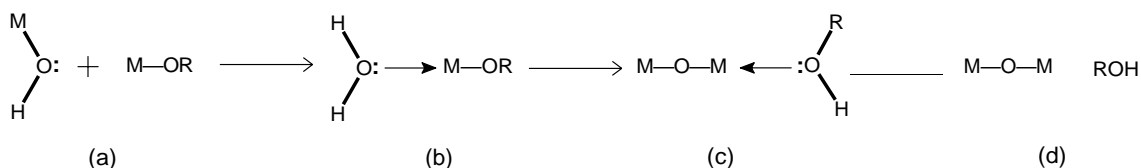


Figura II.1. Mecanismo para la hidroxilación de un átomo metálico.

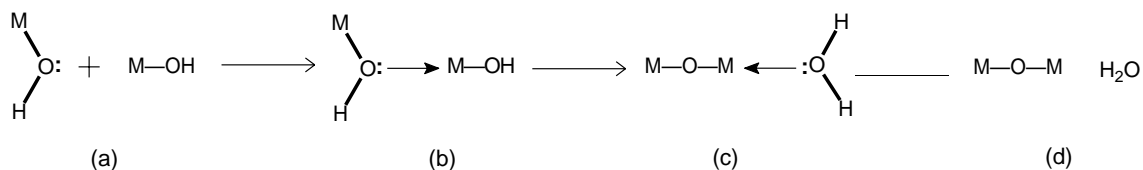
El primer paso (a) es la adición nucleofílica de una molécula de agua al átomo metálico con densidad electrónica positiva. En el estado de transición (b), el número de coordinación del metal es aumentado en una unidad. El segundo paso involucra la transferencia de un protón, proveniente de la molécula de agua, al átomo de oxígeno parcialmente negativo del grupo OR adyacente, lo que genera el intermediario (c). El tercer paso es la eliminación del grupo ROH formado, dejando el hidróxido metálico.

Posterior a la hidrólisis sigue la condensación, que es un proceso complejo que ocurre tan pronto como los grupos hidróxido son generados. Dependiendo de las condiciones experimentales existen tres mecanismos competitivos: alcoxilación, oxolación y olación [37].

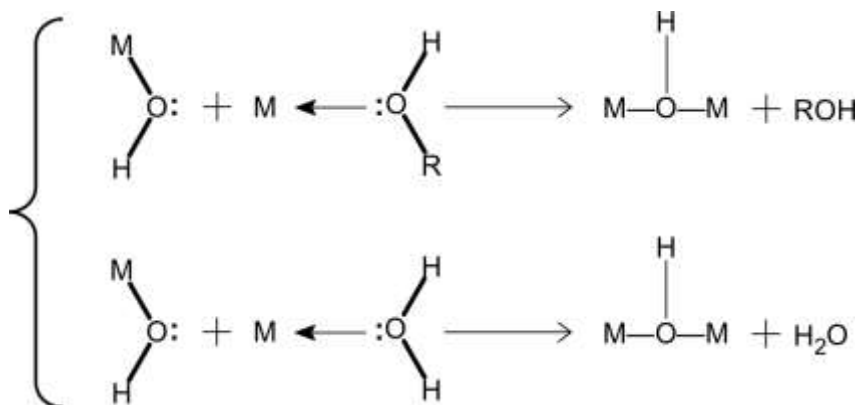
- l) La alcoxilación es una reacción en la que un grupo oxo puente es formado a través de la eliminación de una molécula de alcohol, proveniente del precursor correspondiente. El mecanismo seguido es el mismo que en la hidrólisis, donde el metal reemplaza a un protón.



II) La oxolación sigue los mismos pasos que la alcoxilación pero el grupo R saliente es un protón. En esta reacción se desprende agua.



III) El proceso de olación es menos frecuente, pero puede ocurrir cuando el metal aún tiene orbitales libres y es posible que aumente el número de los enlaces de coordinación en su estructura. En este caso se forman grupos hidroxilo por la eliminación de una molécula de solvente, que puede ser agua o el alcohol correspondiente, dependiendo de la concentración de agua en el medio. Esta reacción es fuertemente favorecida cuando el carácter nucleofílico del grupo OR es $\partial(\text{O}) \ll 0$ y la fuerza electrofílica del metal es $\partial(\text{M}) \gg 0$.



II.2. Síntesis de los catalizadores.

II.2.1. Preparación de los soportes.

El soporte de óxidos mixtos de MgO--TiO₂ con 95% mol de MgO y 5% mol de TiO₂ se preparó utilizando el método de sol--gel. Se utilizaron como precursores de los metales, etóxido de magnesio e isopropóxido de titanio, utilizando metanol y 1--propanol como disolventes, respectivamente. Fueron necesarios 10 mL de disolvente por cada gramo de precursor utilizado.

Las soluciones coloidales de los alcóxidos precursores fueron preparadas por separado y puestas a reflujo durante 12 horas. Con el fin de evitar la humedad en el proceso, el material se calentó en una estufa durante 4 horas a 100°C y el sistema se cerró con ayuda de septums.

Cuando las soluciones se observaron homogéneas, se mezcló el contenido de ambos sistemas para ponerlos a reflujo durante 4 horas más. Finalmente, se realizó la hidrólisis con agua desionizada, adicionando lentamente hasta la formación del gel. El gel se calentó hasta evaporar los alcoholes y el exceso de agua, obteniendo el xerogel. La Figura II.2. muestra un esquema simplificado del proceso llevado a cabo para la obtención del soporte.

El sólido se trituyó, finalmente, para su posterior secado a 120°C durante 4 horas y calcinación a 550°C durante 4 horas. El sólido resultante se caracterizó por fisorción de N₂, espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis, espectroscopía Raman y potencial ζζ.

Siguiendo el mismo método, se sintetizó un soporte de referencia de 100% Al₂O₃, utilizando como alcóxido precursor el isopropóxido de aluminio y 2--propanol como disolvente. Posteriormente se procedió a la caracterización del soporte de 100% Al₂O₃ por los mismos métodos que el de MgO--TiO₂.

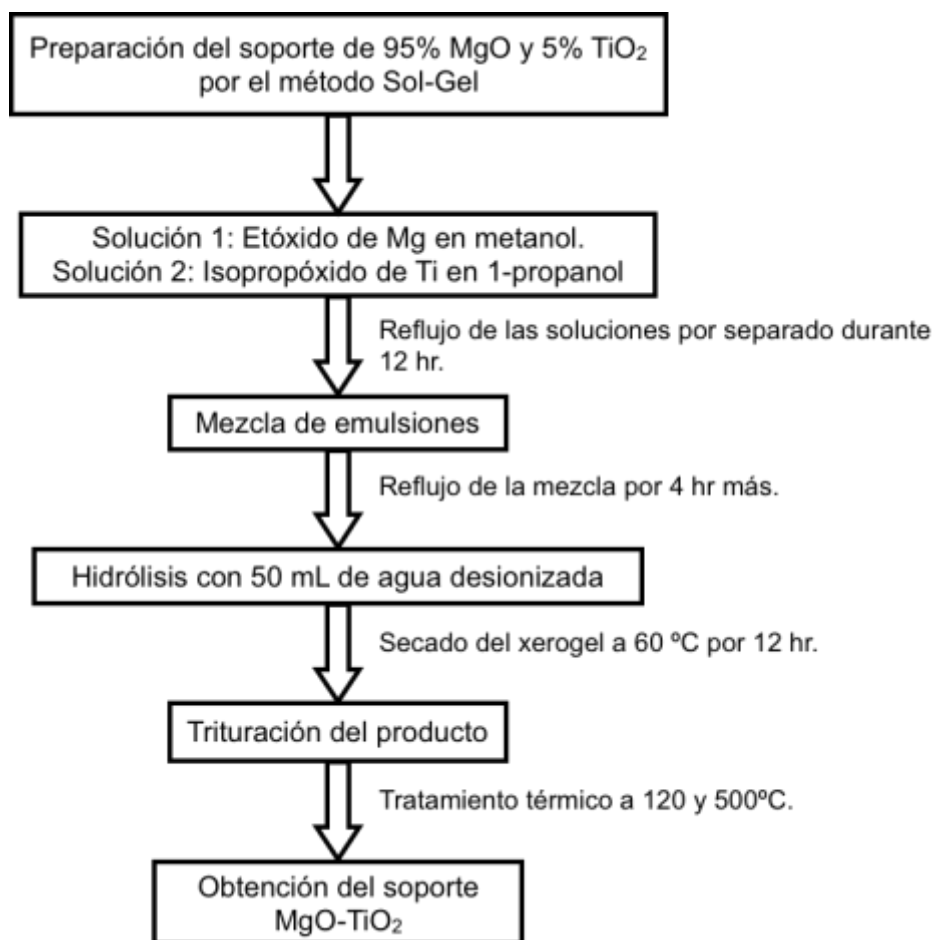


Figura II.2. Esquema de la preparación del soporte de óxidos mixtos MgO--TiO₂.

II.2.2. Impregnación de la fase activa en el soporte.

Los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂, con 14% p/p de MoO₃ y con relaciones molares de 0.3, 0.4 y 0.5 de Ni/(Ni+Mo), se prepararon a partir de soluciones acuosas de las sales precursoras de Ni y Mo;; nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O, respectivamente. Se utilizó el método de coimpregnación húmeda para la adición de los metales disueltos a 1 g de soporte de MgO--TiO₂ calcinado, procurando una dispersión homogénea.

Se prepararon las soluciones con valores de pH= 7 y 9 para cada una de las relaciones molares. Fue necesario el uso de agua desionizada y una solución acuosa de NH_4OH al 0.5% para ajustar los valores de pH deseados.

Los catalizadores NiMo/MgO--TiO_2 se secaron a 120°C durante 4 horas y posteriormente se calcinaron a 400°C durante 4 horas. Se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa (UV--Vis) y por espectroscopía Raman. La Figura II.3. muestra un esquema simplificado del proceso llevado a cabo para la obtención de los catalizadores impregnados a pH=7 y 9.

Siguiendo el mismo método de coimpregnación húmeda, se prepararon catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ impregnados a pH=9 para utilizarlos como referencia. Asimismo, se realizó la caracterización espectroscópica de los catalizadores.

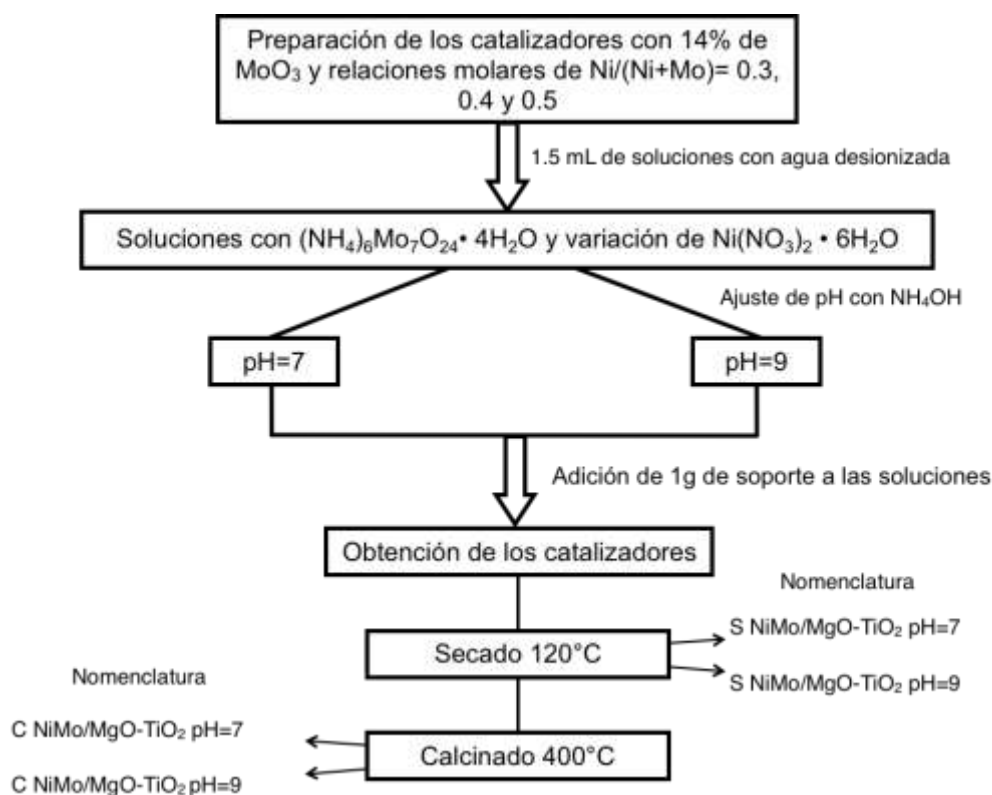


Figura II.3. Esquema de la preparación de los catalizadores NiMo/MgO--TiO_2 impregnados a pH=7 y 9.

II.3. Caracterización fisicoquímica.

La caracterización fisicoquímica se basa en la interpretación de los resultados de un conjunto variado de técnicas para poder dilucidar la estructura y conectividad de los átomos que están presentes en el soporte y los catalizadores.

II.3.1. Espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman es frecuentemente utilizada para obtener parámetros moleculares como las longitudes de enlace, constantes de fuerza o geometría de las moléculas [39].

En un espectrómetro Raman, las moléculas se irradian con luz láser en la región visible o ultravioleta, por ejemplo, luz verde ($\lambda = 514 \text{ nm}$). Parte de esta luz es dispersada y se observa después de haber pasado por un monocromador. Para las transiciones en la espectroscopía Raman, la luz láser dispersa tiene una frecuencia distinta a la incidente y surge por los cambios de la energía interna de las moléculas [39].

Para entender el efecto Raman se debe considerar un caso más sencillo; la dispersión de Rayleigh, en la que la luz dispersa tiene la misma frecuencia que la luz incidente.

La dispersión de Rayleigh tiene lugar cuando un campo eléctrico (F_0) distorsiona la nube electrónica de un átomo o molécula, creando un momento dipolar inducido. Este dipolo inducido oscila con la frecuencia ($\nu_{\text{láser}}$) y no altera la energía de la molécula o de los fotones incidentes, solamente dispersa el haz de luz, es decir, la luz se dispersa de manera elástica [39].

En la espectrometría Raman, parte de la luz se dispersa de manera elástica, siguiendo la dispersión de Rayleigh, pero también se observa luz dispersa con longitudes de onda distintas a la que se hizo incidir con el láser, llamada también

dispersión inelástica. La dispersión inelástica se refiere al intercambio de energía entre el fotón incidente y la molécula. Este intercambio de energía es ocasionado por la excitación de rotación (o desexcitación) de las moléculas, así que las moléculas absorben o liberan energía rotacional o vibracional, por lo que las líneas espectrales se desplazan alrededor de ± 20 nm de la línea de Rayleigh [39].

La Figura II.4. muestra un esquema del funcionamiento básico de un espectrómetro Raman. Para las transiciones de Raman, la luz láser dispersa tiene una frecuencia distinta a la luz láser incidente, debido a los cambios de la energía interna de las moléculas.

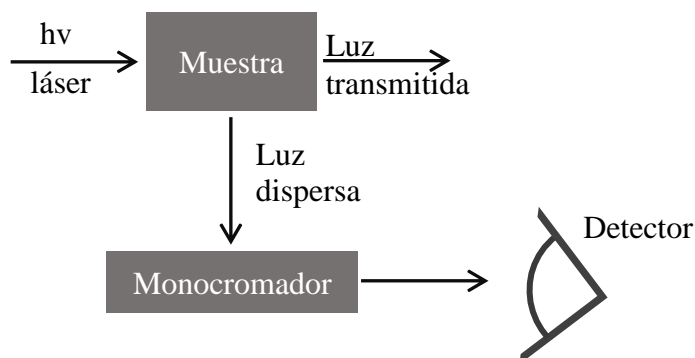


Figura II.4. Funcionamiento básico de un espectrómetro Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro BWTEK i--Raman Plus, combinado con un microscopio (100, 50 y 20x) equipado con láser de excitación (532 nm) y detector HQE--CCD. Las muestras del soporte de óxidos mixtos de MgO--TiO₂ y de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂(Al₂O₃) impregnados a pH= 7 y 9 se trituraron, homogeneizaron y se colocaron en una celda de aluminio, procurando compactar los sólidos y obtener una superficie plana.

Se realizó el barrido de las muestras entre $1200\text{-}100\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 3 cm^{-1} y una intensidad de láser de 50 mW . Finalmente, se asignaron las bandas de las especies contenidas en los sólidos.

II.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis.

La espectroscopía de reflectancia es una técnica basada en el estudio del comportamiento de ondas electromagnéticas en la región del ultravioleta (UV), visible (Vis) e incluso infrarrojo (IR), reflejadas por un cuerpo que puede ser sólido, líquido o gaseoso.

La radiación electromagnética que se hace incidir en los cuerpos se dispersa en todos los ángulos, hacia el hemisferio del que procede la luz. La Figura II.5. muestra el comportamiento de la reflexión de la luz en una muestra sólida.

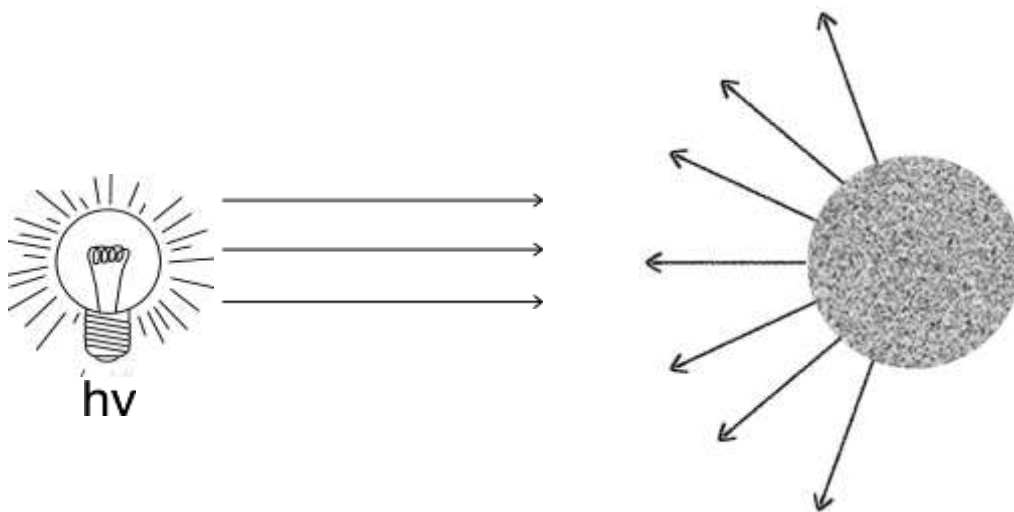


Figura II.5. Reflexión de radiación electromagnética sobre un cuerpo sólido.

Si el cuerpo irradiado consta de partículas corpusculares orientadas al azar, como lo es el soporte de MgO--TiO_2 o los mismos catalizadores NiMo/MgO--TiO_2 , la luz se dispersa en todas direcciones. A este efecto se le denomina reflexión difusa. Para evitar una alta difusión, los sólidos deben estar fuertemente comprimidos. La

Figura II.6. muestra una esquematización de este efecto sobre una superficie irregular. Para el análisis de estas muestras en un espectrofotómetro de reflectancia se utiliza una esfera de integración que dirige los rayos de luz dispersos hacia un punto específico para poder ser analizados [40].

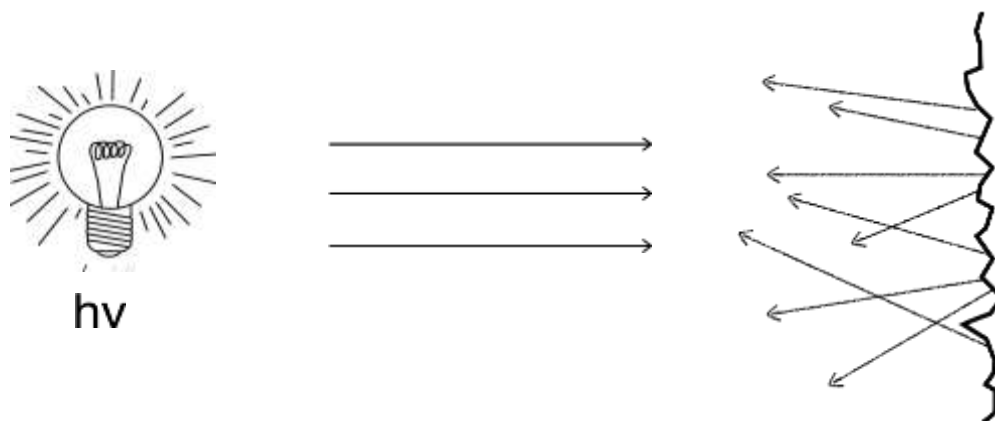


Figura II.6. Refracción de la luz sobre un objeto con una superficie irregular.

La reflexión de energía lumínica de una molécula a longitudes de onda específicas, es definida por las características químicas y físicas como su composición, distribución de átomos en la estructura, simetría y densidad electrónica. Por lo tanto, cada molécula posee un espectro de reflexión característico.

Los espectros UV--Vis se obtuvieron con un espectrómetro Perkin--Elmer Lambda 35 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 nm de diámetro. Como referencia se utilizó el estándar Spectralón_SRS--99--010 (99% de reflectancia). Los datos obtenidos se trataron aplicando la función de Kubelka--Munk.

La teoría de Kubelka--Munk (K--M), propuesta en 1931, supone que una capa plana de espesor X que se irradia con un flujo de radiación monocromática es capaz de dispersar y absorber energía electromagnética. La capa con espesor X se puede dividir entonces en capas infinitesimales de espesor dx . [40--42].

Bajo estas condiciones, la reflectancia está dada por R_{∞} y se calcula con la siguiente Ecuación:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}}$$

Ecuación II.1.

Donde:

R_{∞} = Reflectancia absoluta de la muestra, fracción de radiación incidente que es reflejada.

Las muestras pulverizadas fueron colocadas en una celda de cuarzo. Los espectros se obtuvieron haciendo un barrido de 1100 a 200 nm, con un intervalo de 1 nm y a una velocidad de 960 nm min⁻¹.

II.3.3. Potencial $\zeta\zeta$.

El potencial $\zeta\zeta$, o potencial Zeta, es una abreviatura que se utiliza para referirse al potencial electrocinético, que se manifiesta en sistemas coloidales. Desde un punto de vista teórico, el potencial zeta es la diferencia de potencial existente entre un medio de dispersión móvil y una superficie sólida que está cargada eléctricamente [43].

La densidad de la carga en la superficie de la partícula afecta la distribución de iones en la región cercana, aumentando la concentración de contraiones cerca de la superficie. Por lo tanto, se forma una doble capa eléctrica en la región de la interfaz de partículas--líquido. Esta doble capa, se conforma de una región interna que incluye iones unidos de forma relativamente fuerte a la superficie y otra región exterior, en donde el equilibrio de fuerzas electrostáticas y el movimiento térmico aleatorio de la solución determina la distribución de los iones. El potencial en esta

región disminuye con el aumento de la distancia desde la superficie hasta alcanzar el valor de cero.

Cada partícula y los iones más estrechamente asociados con esta, se mueven en conjunto a través de la solución. El potencial de la superficie de deformación entre el sólido cargado y los iones cercanos se conoce como potencial zeta. Además, este valor está relacionado con la repulsión electrostática entre las partículas adyacentes [44].

El pH es el factor más importante que afecta el valor del potencial zeta, ya que los equilibrios de protonación y desprotonación definen la carga neta que existe en la superficie del sólido. Esto es, en principio, independiente de la concentración de protones y iones hidróxido. Así, cuando el valor del potencial $\zeta\zeta$ es cero, existe un equilibrio entre los iones del sólido y de contraiones en el medio y, por lo tanto, se puede encontrar experimentalmente el pH neto superficial del sólido.

Las mediciones de potencial $\zeta\zeta$ se realizaron usando un equipo Malvern ZetaSizer Nano Zs90. Para esto se pesaron 0.025g de soporte, que fueron posteriormente dispersados en 50 mL de una solución electrolítica de NaNO_3 0.01M. El pH se ajustó con soluciones acuosas con diferentes concentraciones de NH_4OH y HNO_3 . Los resultados de analizaron graficando la medida de potencial $\zeta\zeta$ en función de distintos valores de pH.

II.4. Evaluación catalítica.

Los catalizadores se activaron con una corriente gaseosa de 10% v/v de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ durante 4 horas en un reactor con un flujo continuo de $44 \text{ cm}^3\text{min}^{-1}$ a 1.034 bar de presión (15 PSI). La Figura II.7. muestra un esquema simplificado del reactor utilizado para la sulfuración de los sólidos.

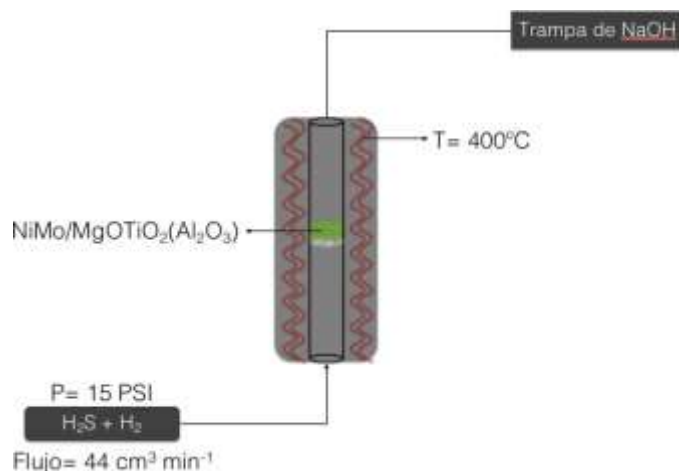


Figura II.7. Reactor para la sulfuración de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂(Al₂O₃).

Se colocaron 0.01 g de cada catalizador sulfurado, empacado entre γ -Al₂O₃ inerte, para evaluar su actividad en la reacción de HDS. La temperatura inicial del experimento fue de 280°C, aumentando en intervalos de 20°C cada dos horas hasta llegar a una temperatura final de 340°C, manteniendo una presión constante de 30 bar. Se tomaron muestras líquidas cada hora con ayuda de un separador gas--líquido, por lo que se evaluaron dos muestras por cada temperatura.

El flujo de alimentación del reactor fue de 0.3 cm³min⁻¹, utilizando una solución de 500 ppm de S como dibenzotiofeno diluido en heptano. La Figura II.8. muestra un esquema del reactor utilizado para la evaluación de los catalizadores.

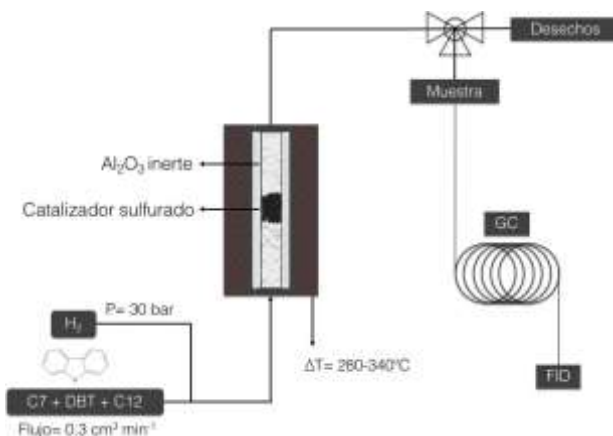


Figura II.8. Reactor de flujo continuo utilizado para la evaluación de los catalizadores.

Las muestras obtenidas provenientes de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin Elmer Autosystem XL equipado con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar ULTRA 2 (L= 24 m, D.I.= 0.32 mm), utilizando n--dodecano como estándar interno y un volumen de inyección de 1 μ L.

Los productos de la reacción de la hidrodesulfuración de DBT son el ciclohexilbenceno y el bifenilo, siendo este último el producto mayoritario. La Figura II.9. muestra el cromatograma típico obtenido después de la reacción de HDS.

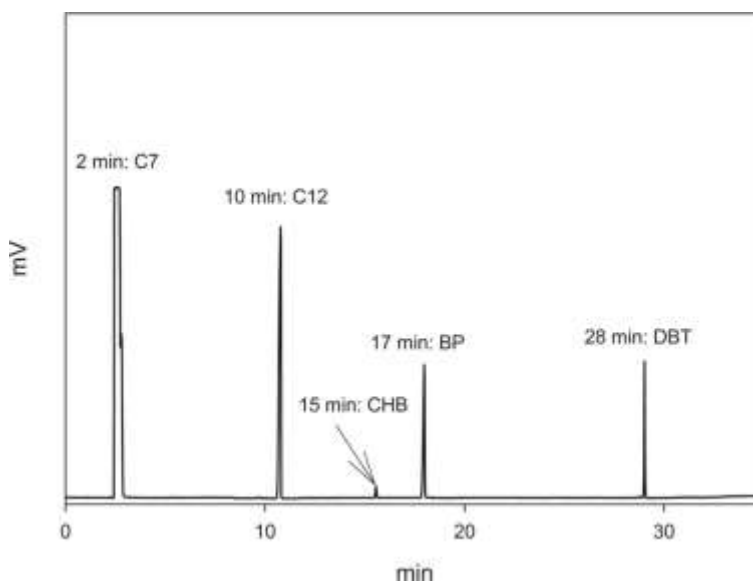


Figura II.9. Cromatograma de una de las muestras analizadas.

II.4.1. Cálculo de los parámetros de la reacción de hidrodesulfuración.

II.4.1.1. Porcentaje de conversión de dibenzotiofeno.

La conversión de DBT se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{\frac{A_{DBT}(t)}{A_{C_{12}}(t)} - \frac{A_{DBT}(0)}{A_{C_{12}}(0)}}{\frac{A_{DBT}(0)}{A_{C_{12}}(0)}} = \frac{\sum A_{6,7,8,9,10,11}}{\sum A_{6,7,8,9,10,11} + \sum A_{>12}}$$

Ecuación II.2.

Donde:

X_{DBT} : Conversión de DBT.

A_{DBT0} : Área de DBT inicial obtenida del cromatograma al inicio de la reacción.

A_{DBT} : Área de DBT a un tiempo determinado de la reacción, obtenido del cromatograma.

$A_{C_{12}}$: Área de dodecano obtenida del Cromatograma al inicio de la reacción.

II.4.1.2. Selectividad.

El porcentaje de selectividad para bifenilo (BP) se calculó con la siguiente fórmula:

$$S_{-6} = \frac{\frac{A_{-6}}{A_{12}}}{\frac{A_{-6}}{A_{12}} + \frac{A_{1F-3}}{A_{12}}} (100) = \frac{A_{-6}}{\sum A_{6789:A;8<}} (100)$$

Ecuación II.3.

Donde:

S_{BP} : % de selectividad para bifenilo.

A_{BP} : Área de bifenilo obtenida del cromatograma.

A_{CHB} : Área de ciclohexilbenceno obtenida del cromatograma.

$A_{C_{12}}$: Área de dodecano a un tiempo determinado de la reacción, obtenido del cromatograma.

Se calculó la selectividad únicamente para bifenilo ya que es el producto mayoritario, y a veces único producto, de la reacción de HDS de DBT.

II.4.1.3. Velocidad de reacción.

La velocidad de reacción, a cada una de las temperaturas del experimento, se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$-r = \frac{F_{DBT}(X_{DBT})}{m_{catalizador}}$$

Ecuación II.4.

Donde:

$-r$ = Velocidad de transformación de DBT (moles de DBT · s⁻¹ · g_{catalizador}⁻¹).

F_{DBT} = Flujo molar de DBT en el reactor (moles de DBT₀ · s⁻¹).

X_{DBT} = Conversión de DBT (moles de DBT / moles de DBT₀).

$m_{catalizador}$ = Masa del catalizador (g).

II.4.1.4. Energía de activación.

La ecuación de Arrhenius se utilizó para calcular la energía de activación de las reacciones, como se muestra a continuación:

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}}$$

Ecuación II.5.

Donde:

k = Constante de velocidad.

E_a = Energía de activación (cal/mol).

R = Constante de los gases (1.987 cal · mol⁻¹ · K⁻¹).

T= Temperatura (K).

A= Factor pre--exponencial.

Considerando que la reacción es de primer orden se tiene:

$$-r_{A,2} = KC_{A,2}$$

Ecuación II.6.

Por lo que:

$$C_{A,2} = C_{A,1}(1 - X_{A,2})$$

Ecuación II.7.

Sustituyendo la Ecuación II.7. en II.6. se obtiene:

$$-r_{A,2} = KC_{A,1}(1 - X_{A,2})$$

Ecuación II.8.

Despejando K de la Ecuación II.8.:

$$K = \frac{-r_{A,2}}{C_{A,1}(1 - X_{A,2})}$$

Ecuación II.9.

Sustituyendo la Ecuación II.9. en II.5. se obtiene:

$$\frac{-r_{A,2}}{C_{A,1}(1 - X_{A,2})} = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

Ecuación II.10.

Aplicando Ln a la Ecuación II.10. se tiene:

$$\ln \left(\frac{r_{\text{obs}}}{C_{\text{A}}(1 - X_{\text{A}})} \right) = \ln(A) - \frac{E_{\text{a}}}{RT}$$

Ecuación II.11.

Reordenando la Ecuación II.11. para obtener una recta del tipo $y=mx+b$:

$$\ln(K) = \ln(A) - \frac{1}{T} \cdot \frac{E_{\text{a}}}{R}$$

Ecuación II.12.

Graficando la Ecuación II.12.:

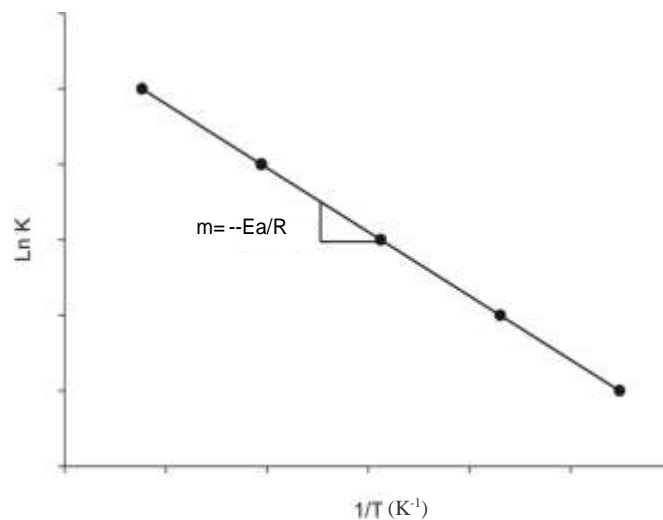


Figura II.10. Gráfica de Arrhenius para determinar la energía de activación.

Capítulo III

Capítulo III.

En este capítulo se muestran los resultados de la caracterización fisicoquímica del soporte MgO--TiO₂ obtenidos por potencial ζζ, fisisorción de N₂ y espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis. Además, la caracterización de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ y NiMo/Al₂O₃ por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis y espectroscopía Raman es analizada.

III.1. Caracterización del soporte de óxidos mixtos MgO--TiO₂.

III.1.1. Fisisorción de N₂.

La actividad de las fases de los catalizadores depende de la correcta interacción de los metales Ni y Mo y el soporte, por lo que se deben estudiar sus propiedades físicas y químicas.

La Tabla III.1. presenta los resultados de caracterización por fisisorción de N₂ reportados por López [45] de soportes sintetizados con 100% MgO, 100% TiO₂ y con relación 1:1 de MgO y TiO₂, en la que se observa que, al mezclar equitativamente los dos óxidos metálicos, el área superficial aumenta casi un 100%.

Tabla III.1. Propiedades texturales de los soportes de MgO y TiO₂ reportados por López [45].

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
MgO	106	36
TiO ₂	111	7
MgOTiO ₂	211	15

Cruz [22] reporta las propiedades texturales del soporte MgO--TiO₂ (95:5) con área superficial de 266 m²g⁻¹, volumen de poro de 0.5 cm³g⁻¹ y diámetro de poro de 8 nm, por lo que las propiedades del sólido mejoran con respecto a la reportada con

la relación 1:1 de MgO y TiO₂. En la Tabla III.2. se muestran los resultados de la fisisorción de N₂ de los soportes Al₂O₃ y MgO--TiO₂ utilizados en este trabajo.

Tabla III.2. Propiedades texturales de los soportes de MgO--TiO₂ y Al₂O₃ sintetizados.

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volúmen de poro cm ³ g ⁻¹
MgOTiO ₂	212	0.6	4
Al ₂ O ₃	366	18	1.7

III.1.2. Potencial ζζ.

En una gráfica en la que se evalúa el potencial ζζ en función del pH de una disolución coloidal, cuando ζζ = 0, se puede asociar el pH impuesto en la disolución con el punto isoeléctrico (PIE) del sólido en suspensión. Es decir, cuando los sólidos son colocados en un ambiente en el que existe un pH igual a su punto de carga cero (PCC), no existe movilidad electrocinética y el pH de la solución se puede relacionar con el pH neto superficial del sólido.

La Figura III.1. muestra la variación de potencial ζζ en función del pH obtenida del análisis del óxido mixto de MgO--TiO₂, en el que se observa que un punto de carga cero se encuentra entre los valores de pH de 5.07 y 5.66. Realizando una interpolación, encontramos el PIE en pH= 5.45. Esto sugiere que en la superficie del sólido existe una mayor concentración de cargas positivas. Sin embargo, al analizar valores de pH superiores a 8, podemos observar un segundo sitio, entre pH= 10.62 y 11.70 en el que ζζ = 0, por lo que encontramos un segundo PIE a pH= 10.82. Esto se puede asociar con la presencia de iones OH⁻ que probablemente son aportados por Mg(OH)₂, cuyo PIE es ≈ 11.5 [46].

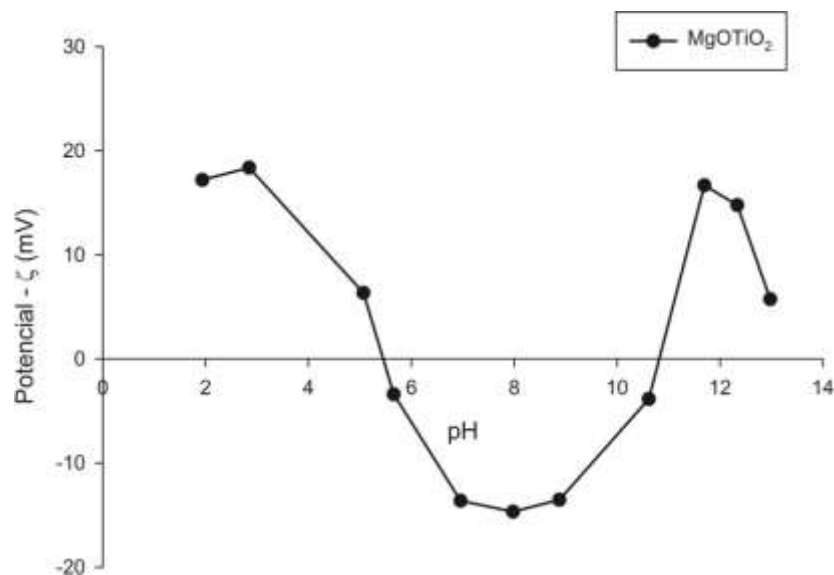


Figura III.1. Potencial ζ de una solución coloidal de MgO--TiO₂, con NaCl acuoso, 0.1M.

Debido al carácter básico presentado por la solución coloidal, producto de la disociación de los iones OH⁻ aportados por el Mg(OH)₂, se puede suponer que el pH de impregnación final (pH= 10.7) es impuesto por el soporte de MgO--TiO₂ en todos los catalizadores sintetizados y no por el ajuste de pH realizado en las soluciones de impregnación, por lo que se espera que predominen las mismas especies en todos los sólidos.

Por otra parte, la Figura III.2. muestra la variación del potencial ζ con respecto al pH obtenido del análisis del soporte de referencia de Al₂O₃. El punto en el que $\zeta = 0$ se encuentra entre pH= 9.38 y 9.68. Con esta información se calculó que el PIE se encuentra a pH= 9.41.

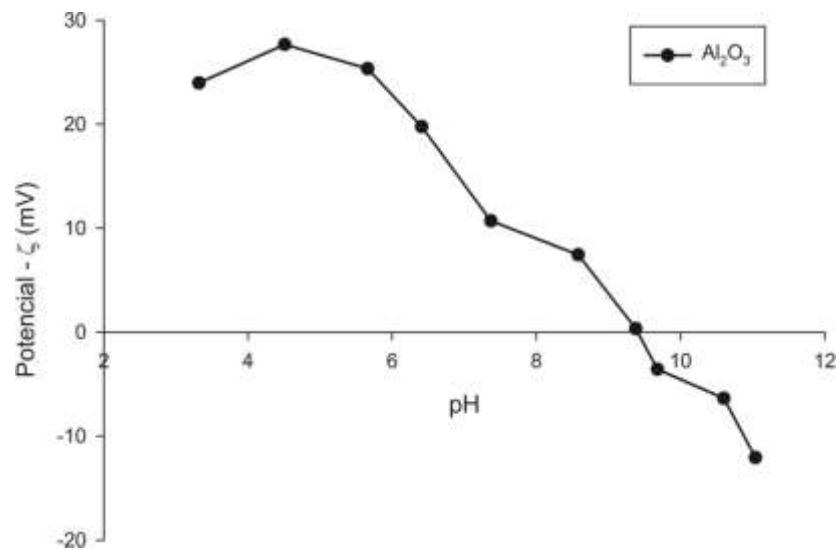


Figura III.2. Potencial ζ de una solución coloidal de Al_2O_3 , con NaCl acuoso, 0.1M.

III.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis del soporte.

La caracterización por medio de la espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV--Vis del soporte MgO-TiO_2 , permite identificar la transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ encontrada a 240 nm. La Figura III.3. muestra el espectro de ERD obtenido del soporte MgO--TiO_2 .

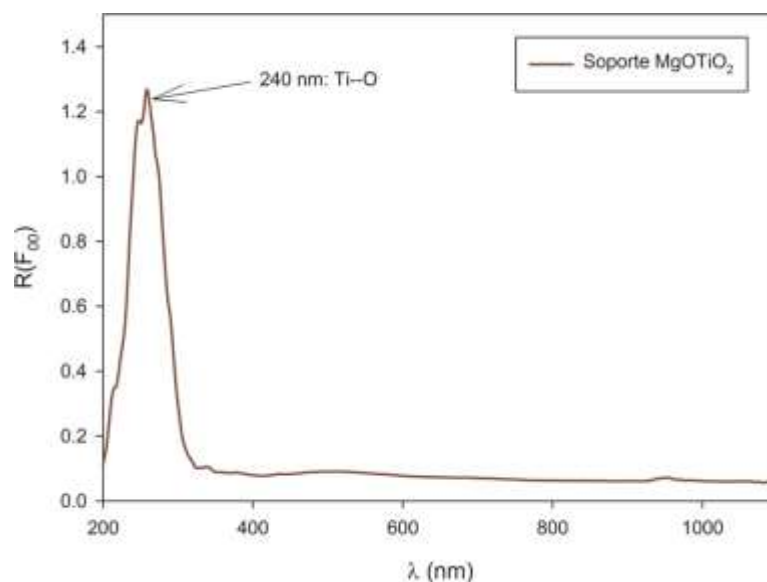


Figura III.3. Espectro de ERD UV--Vis del soporte MgO--TiO₂ calcinado.

III.2. Caracterización espectroscópica de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃.

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH en las especies de Mo y Ni impregnadas en los dos diferentes soportes, se ajustaron los valores de pH a 7 y 9 en las soluciones de impregnación que contenían las sales precursoras de los metales que conforman la fase activa.

Los catalizadores soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃ fueron caracterizados por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis y espectroscopía Raman. Se obtuvieron en todos los casos resultados similares.

Para poder observar la evolución de las especies presentes durante la impregnación, secado y calcinación, se realizó la caracterización espectroscópica en las etapas de impregnación hasta la calcinación. Las Tablas III.3. y III.4. muestra la nomenclatura empleada para la identificación de los catalizadores, relacionando el pH de impregnación, tratamiento térmico, relación molar y soporte utilizado.

Tabla III.3. Nomenclatura de los catalizadores soportados en MgO--TiO₂.

Catalizador / soporte	Relación molar Ni/(Ni+Mo)	pH de impregnación	Tratamiento térmico (°C)
S 0.3 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7	0.3	7	120
C 0.3 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7			400
S 0.4 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7	0.4	7	120
C 0.4 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7			400
S 0.5 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7	0.5	7	120
C 0.5 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 7			400
S 0.3 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9	0.3	9	120
C 0.3 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9			400
S 0.4 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9	0.4	9	120
C 0.4 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9			400
S 0.5 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9	0.5	9	120
C 0.5 NiMo/MgOTiO ₂ pH= 9			400

Tabla III.4. Nomenclatura de los catalizadores soportados en Al₂O₃.

Catalizador / soporte	Relación molar Ni/(Ni+Mo)	pH de impregnación	Tratamiento térmico (°C)
S 0.3 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9	0.3	9	120
C 0.3 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9			400
S 0.4 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9	0.4	9	120
C 0.4 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9			400
S 0.5 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9	0.5	9	120
C 0.5 NiMo/Al ₂ O ₃ pH= 9			400

III.2.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis de los catalizadores.

La espectroscopía de reflectancia difusa (ERD) UV--Vis permite caracterizar a las especies de Ni y Mo, así como su simetría local. Los catalizadores que fueron impregnados a pH= 7 y 9 se compararon con las diferentes relaciones molares (0.3, 0.4 y 0.5).

III.2.1.1. Catalizadores NiMo/MgO--TiO₂.

III.2.1.1.1. Caracterización de los catalizadores secos.

Después del proceso de secado a 120°C, las especies presentes en los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ fueron caracterizadas por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis. Existe un problema con la correcta caracterización de las especies de Mo, debido a que las bandas características de este metal se encuentran la misma región que las de la transferencia de carga O²⁻→Ti⁴⁺ (240 nm), por lo que estas bandas se traslapan y es difícil la asignación de las especies de Mo, así que la caracterización por ERD--UV--Vis de los catalizadores soportados en MgO--TiO₂ se usó exclusivamente para la caracterización de las especies de Ni.

Los iones de Ni(II) con geometría tetraédrica (Td), representados como Ni²⁺_{Td}, presentan bandas en 376, 623 y 977 nm, mientras que el Ni(II) con geometría octaédrica (Ni²⁺_{Oh}) presenta bandas a 393, 659 y 731 nm [47].

Las bandas de Ni pueden ser desplazadas o distorsionadas (Dis) debido a las interacciones entre el metal promotor y el Mo o con los componentes del soporte, como el Ti o el Mg. En la caracterización de los catalizadores se puede asignar una banda de Ni(II) como Ni²⁺_{Td} a 670 nm, mientras que las señales obtenidas a 444 y 760 nm se pueden relacionar con la estructura octaédrica distorsionada (Ni²⁺_{OhDis}) del Ni.

Las Figuras III.4. y III.5. muestran los espectros de los catalizadores soportados en MgO--TiO₂ secos a 120°C e impregnados a pH= 7 o pH= 9, así como la asignación de las bandas de las especies presentes.

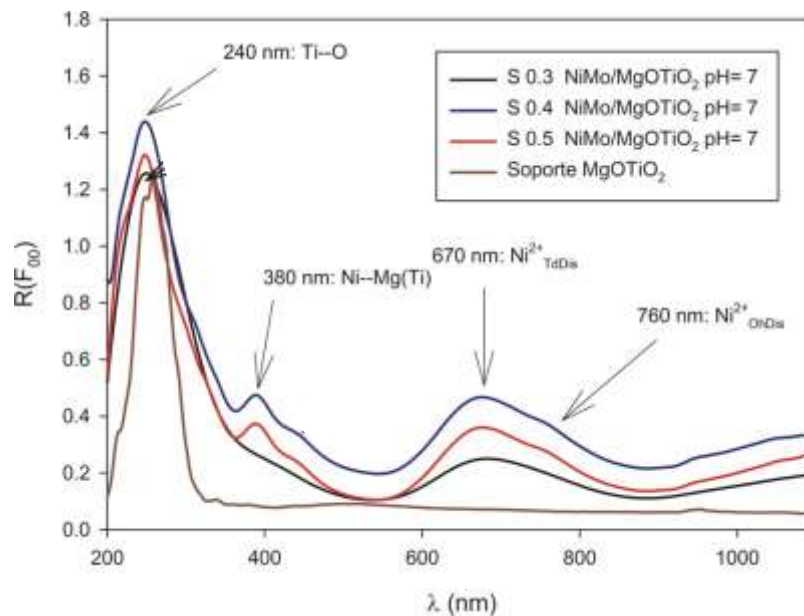


Figura III.4. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ secos impregnados a pH=7.

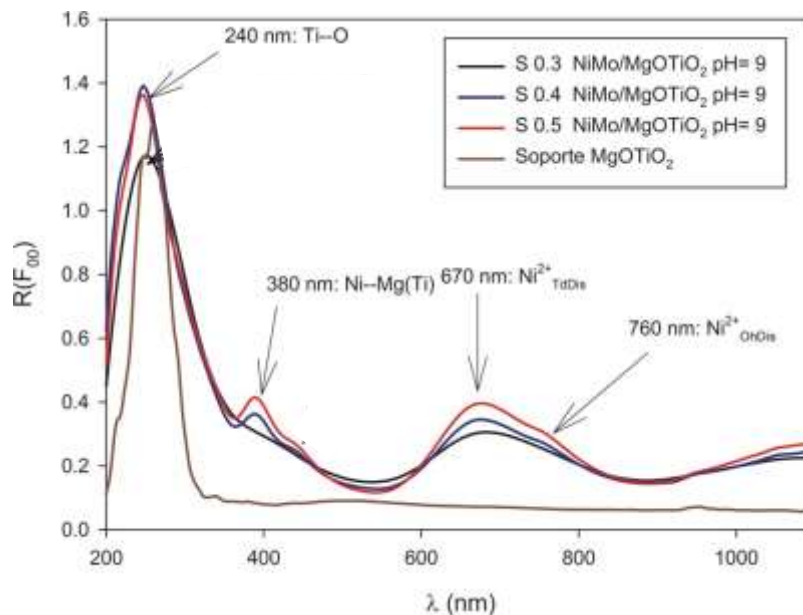


Figura III.5. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ secos impregnados a pH= 9.

En ambos valores de pH de impregnación, una banda a 380 nm evidencia la formación de la espinela ocasionada por la interacción del Ni con el soporte en las relaciones molares 0.4 y 0.5. Esto sugiere que este metal no está interactuando correctamente con el Mo, sino que lo hace creando un enlace Ni--MgO o Ni--TiO₂ formando una espinela.

En ningún espectro se observan cambios a las bandas asignadas de las especies de Ni²⁺_{Td} y Ni²⁺_{Oh} a 670 y 760 nm, respectivamente. Esto se debe, probablemente, al pH básico del soporte que controla las especies en las etapas de impregnación

III.2.1.1.2. Catalizadores calcinados.

Las Figuras III.6. y III.7. muestran los espectros obtenidos de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ después de la calcinación a 400°C.

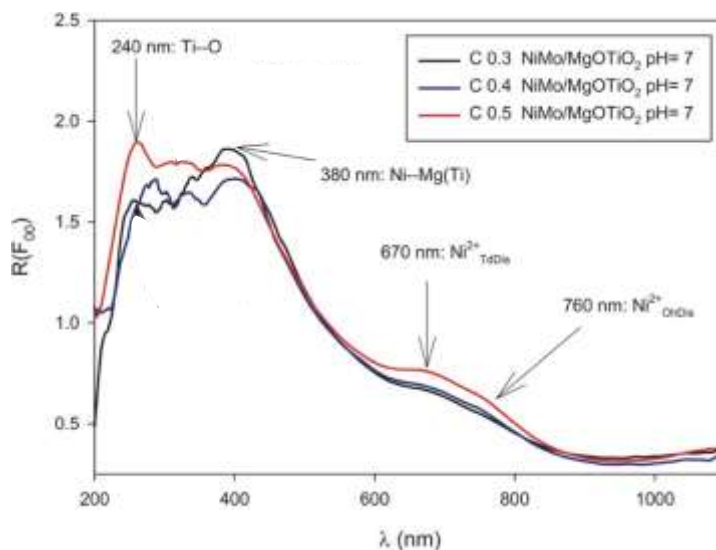


Figura III.6. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ calcinados impregnados a pH= 7.

Es evidente el incremento de la intensidad de la banda a 380 nm asignada a la interacción del Ni con magnesio o titanio, lo que sugiere que después de la calcinación, la interacción Ni—soporte se vuelve más fuerte. La formación de la espinela NiMgO sugiere que el efecto promotor del Ni sobre el MoS₂ se ve reducido y, por lo tanto, la velocidad de reacción se ve disminuida. La intensidad de las demás especies de Ni se ve disminuida con respecto a la línea base.

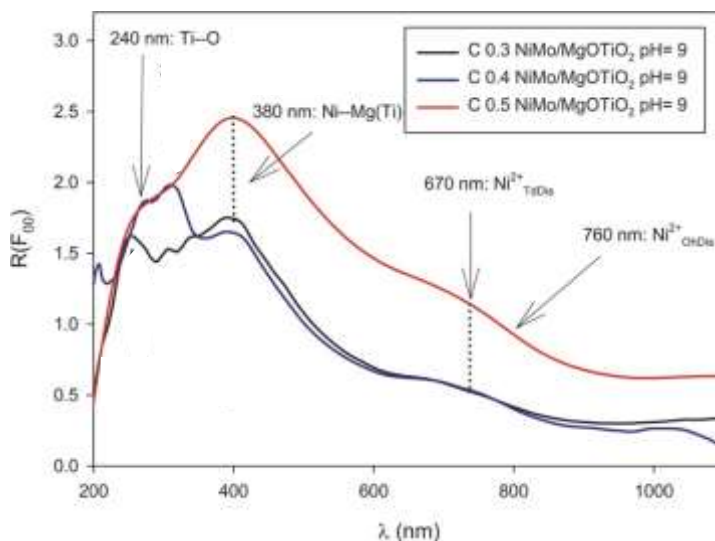


Figura III.7. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ calcinados impregnados a pH= 7.

III.2.1.2. Catalizadores NiMo/Al₂O₃.

III.2.1.2.1. Catalizadores secos.

En los catalizadores NiMo/Al₂O₃ sí es posible caracterizar a las especies de Mo ya que el soporte no presenta bandas características en la misma región que las de Mo. Las bandas del Mo(VI), cuando presenta simetría local tetraédrica (Mo⁶⁺_{Td}), se encuentran a 260 y 280 nm, mientras que al tener simetría octaédrica (Mo⁶⁺_{Oh}) las bandas características están en 300 y 320 nm [22]. En los catalizadores soportados en Al₂O₃, la interacción del Ni con el soporte (Ni--Al) se observa a 400 nm. Por otro

lado se puede observar que, en estos catalizadores, solo se encuentra una única banda de Ni como $\text{Ni}^{2+}_{\text{OHDis}}$ a 680 nm.

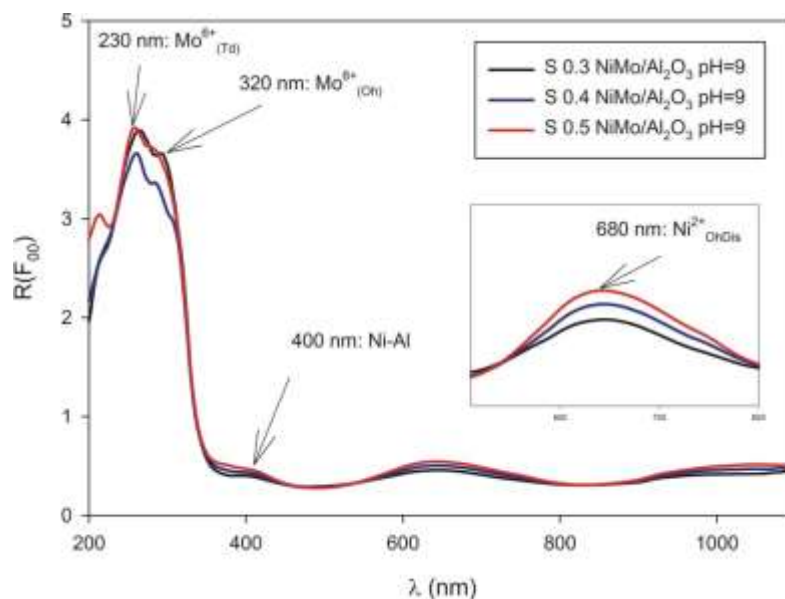


Figura III.8. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ secos impregnados a pH= 9.

III.2.1.2.2. Catalizadores calcinados.

Los espectros de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ calcinados muestran, al igual que los soportados en MgO--TiO₂, un incremento en la intensidad de la banda característica de la interacción Ni—soporte. Sin embargo, el aumento de esta banda en los catalizadores soportados en Al₂O₃ es mucho menos significativo que en los soportados en MgO--TiO₂, lo que sugiere que en Ni está interactuando con el Mo. En este caso, esperamos que el Ni promueva al MoS₂, aumentando la velocidad de HDS de DBT.

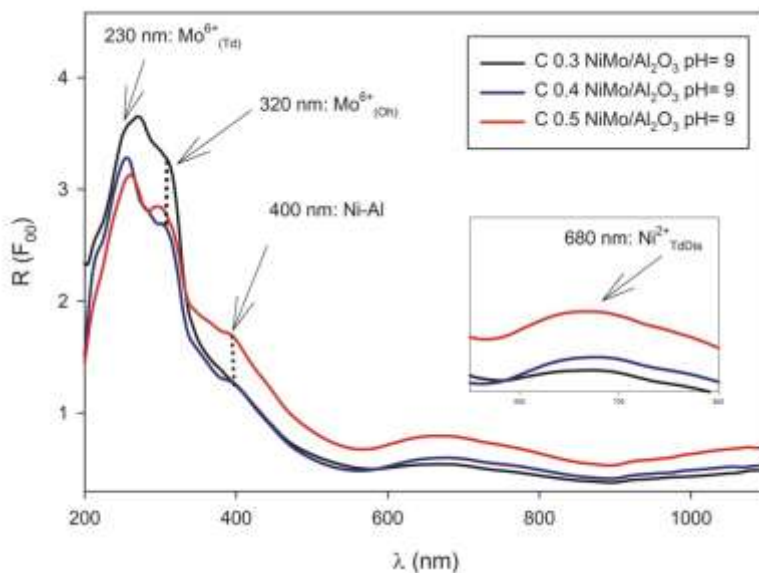


Figura III.9. Espectros de ERD UV--Vis de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ calcinados impregnados a pH= 7.

III.2.2. Caracterización de los catalizadores por espectroscopía Raman.

La espectroscopía Raman permite identificar a las especies de Mo presentes en los catalizadores. Se estudiaron los espectros de los catalizadores comparando la relación molar de Ni/(Ni+Mo) y el pH de impregnación.

III.2.2.1. Soluciones de impregnación.

Las figuras III.10. y III.11. muestran los espectros Raman obtenidos de las soluciones de impregnación a pH= 7. Se observa claramente la banda característica del ion NO₃⁻ a 1048 cm⁻¹, cuya intensidad aumenta conforme se incrementa la relación molar de Ni/(Ni+Mo). También se observa una banda doble a 945 y 898 cm⁻¹, característica del ion Mo₇O₂₄⁶⁻ [50]. Después de la impregnación esta banda desaparece en todos los casos.

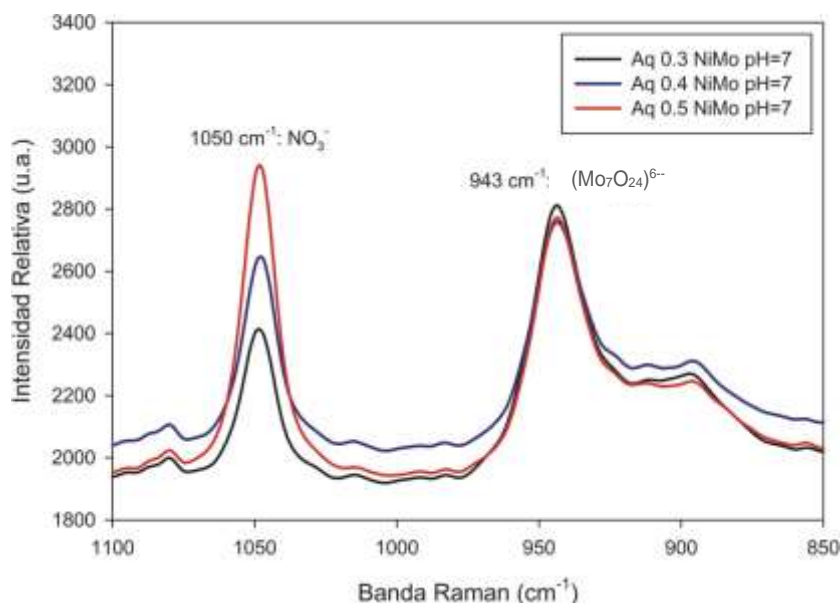


Figura III.10. Espectros Raman de las soluciones de impregnación, con pH impuesto de 7.

III.2.2.2. Catalizadores NiMo/MgO--TiO₂.

III.2.2.2.1. Catalizadores secos.

Las bandas Raman de los catalizadores secos obtenidas a 910 y 320 cm⁻¹ corresponden a la interacción Mo—O—Mo y Mo=O del ion MoO₄²⁻. La banda observada a 450 cm⁻¹ es característica de la interacción Mg—O proveniente del Mg(OH)₂ [48]. La señal obtenida a 1048 cm⁻¹, al igual en las soluciones de impregnación, es característica del ion NO₃⁻, proveniente de la sal precursora de Ni [49].

Las figuras III.11. y III.12. muestran los espectros Raman obtenidos de los catalizadores secos de NiMo/MgO--TiO₂, impregnados a pH= 7 y 9.

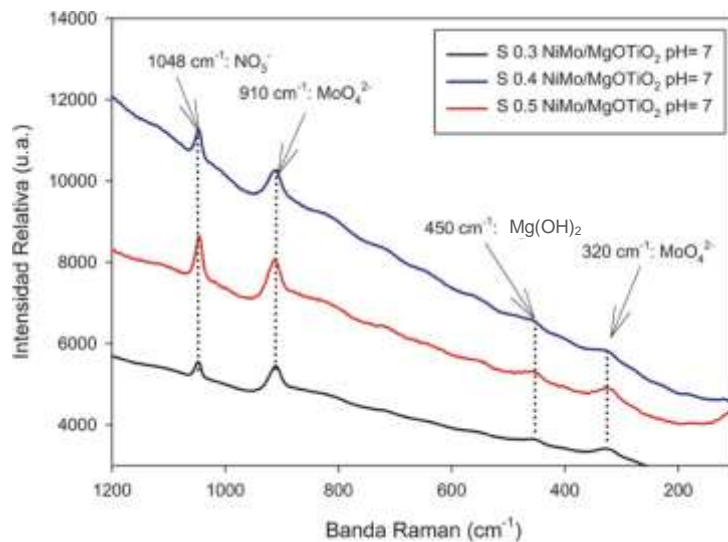


Figura III.11. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ secos impregnados a pH= 7.

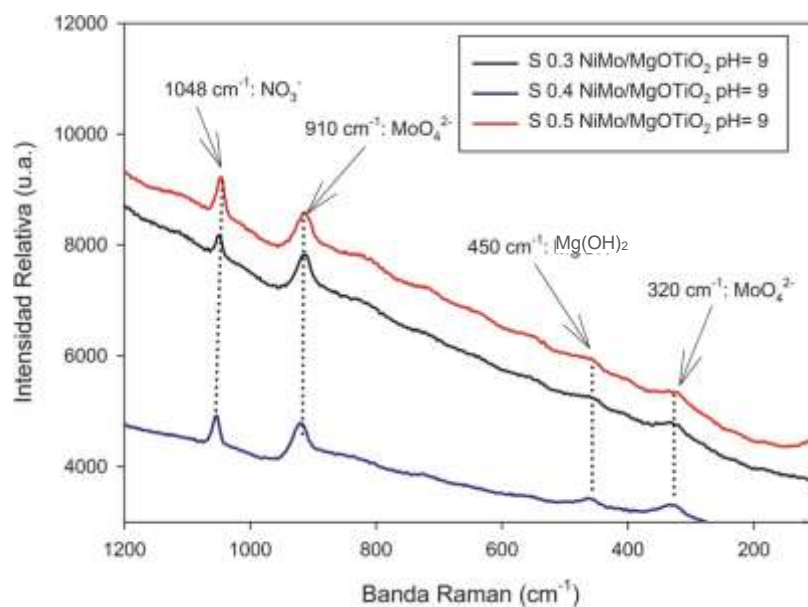


Figura III.12. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ secos impregnados a pH= 9.

III.2.2.2.2. Catalizadores calcinados.

Después de la calcinación, en los espectros de los catalizadores soportados en MgO-TiO₂ e impregnados a pH= 7 y 9, las bandas de MoO₄²⁻ a 910 y 320 cm⁻¹ permanecen sin alteración, mientras que desaparecen las bandas a 450 cm⁻¹ característica del Mg(OH)₂ y a 1048 cm⁻¹ característica del NO₃⁻, respectivamente. Las figuras III.13. y III.14. muestran los espectros obtenidos de los catalizadores calcinados.

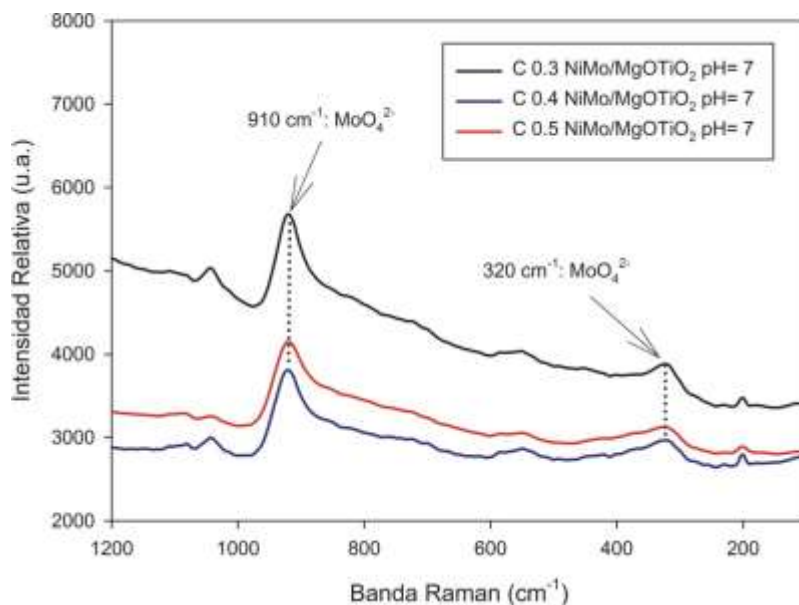


Figura III.13. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ calcinados impregnados a pH= 7.

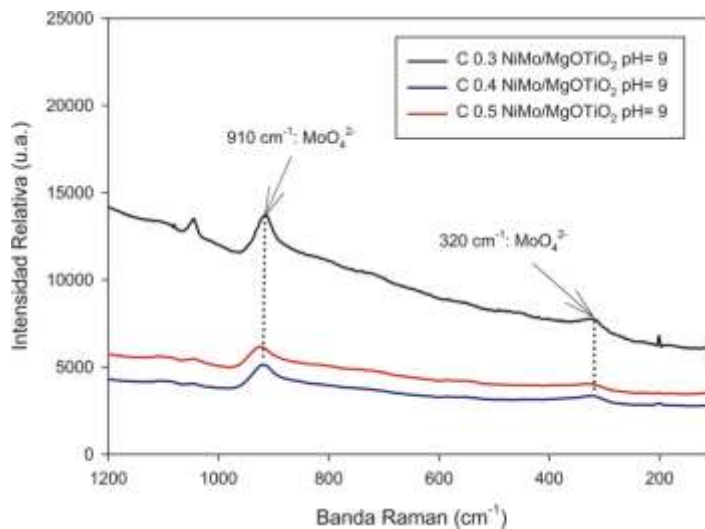


Figura III.14. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ calcinados impregnados a pH= 9.

III.2.2.3. Catalizadores NiMo/Al₂O₃.

La figura III.15. muestra los espectros Raman obtenidos de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ impregnados a pH= 9, en los que se observan las mismas bandas de las especies de Mo como MoO₄²⁻ a 910 y 320 cm⁻¹ y la del ion NO₃⁻ a 1048 cm⁻¹ que en los catalizadores soportados en MgO--TiO₂.

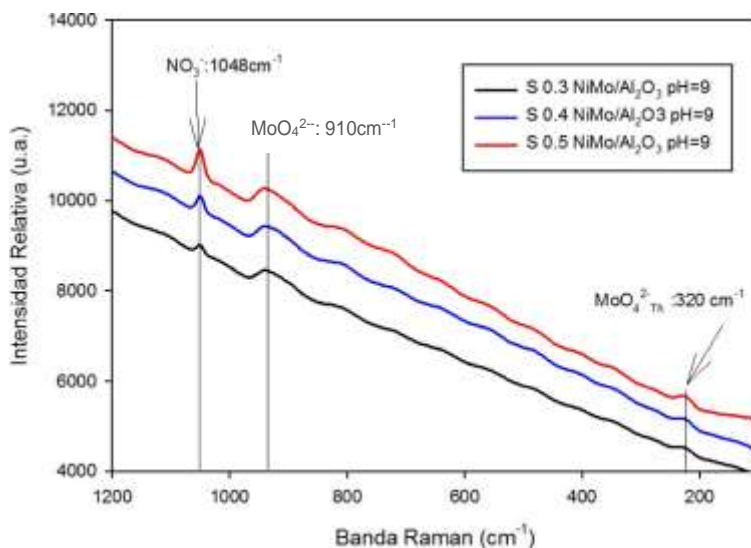


Figura III.15. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ secos impregnados a pH= 9.

El espectro Raman de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ calcinados no pudo obtenerse debido a la polimerización del MoO₄²⁻. Es posible que se presente el fenómeno de fluorescencia, haciendo difícil la detección de la especie.

III.3. Resumen de la caracterización espectroscópica de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃.

Tabla III.5. Especies detectadas en los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃ impregnados a pH= 7 y 9 por ERD UV--Vis y Raman.

Catalizador		ERD-UV-Vis	Espectroscopía Raman
NiMo/MgOTiO ₂	Secos	Ni ²⁺ _{TdDis} , Ni ²⁺ _{OhDis} , NiMgO, MoO ₄ ²⁻ _{Oh}	NO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻
	Calcinados		MoO ₄ ²⁻
NiMo/Al ₂ O ₃	Secos	Ni ²⁺ _{TdDis} , Ni ²⁺ _{OhDis} , NiMgO, MoO ₄ ²⁻ _{Oh}	NO ₃ ⁻ , MoO ₄ ²⁻
	Calcinados		MoO ₄ ²⁻

III.4. Conclusiones parciales.

Con la finalidad de estudiar las propiedades ácido-base de los soportes se caracterizaron por potencial $\zeta\zeta$. Los resultados del soporte MgO--TiO₂ sugieren que existe una alta concentración de iones OH⁻ en las soluciones de impregnación, aportados por el Mg(OH)₂ presente en el sólido, por lo que el ajuste previo a pH= 7 y 9 no afecta a la formación de distintas especies de Ni o Mo, ya que el pH final de todas las soluciones es impuesto por el soporte, que toma un valor cercano a 10.7.

El análisis por espectroscopía de reflectancia difusa UV--Vis de los catalizadores secos sugiere que al incrementar la relación molar de Ni/(Ni+Mo) se favorece la interacción Ni—soporte, por lo que el efecto promotor del metal disminuye al no interactuar con el Mo. Además, el proceso de calcinación promueve aún más la formación de la espinela Ni—Mg. El Ni presente en todos los catalizadores se encuentra como Ni²⁺_{TdDis}, independientemente del pH de impregnación.

La espectroscopía Raman de las soluciones de impregnación muestra que la especie (Mo₇O₂₄)⁶⁻ predomina en los valores de pH= 7 y 9. Esta señal desaparece después de la impregnación y el secado de los catalizadores y en su lugar se observa el predominio de la especie monomérica de Mo como MoO₄²⁻, en todos los casos. Después de la calcinación, la banda a 910 cm⁻¹ perteneciente a la especie MoO₄²⁻ no es alterada, lo que sugiere que el Mo no interactúa con el Ni. Por otro lado, para los catalizadores calcinados soportados en Al₂O₃, no fue posible obtener un espectro Raman, probablemente por la polimerización del Mo y su interacción con el Ni.

Capítulo IV

Capítulo IV.

La reacción de HDS de DBT se considera de primer orden y tiene dos productos: ciclohexilbenceno (CHB) y bifenilo (BP), siendo este último el mayoritario.

La velocidad de reacción se calculó con la Ecuación II.1., que considera un reactor diferencial y una reacción de primer orden, además, relaciona la concentración, flujo molar del DBT y la masa colocada del catalizador sulfurado, que, en todos los casos, fue de $0.01 \text{ g} \pm 3 \times 10^{-4} \text{ g}$.

La Figura IV.1. ejemplifica el procedimiento seguido para el cálculo de las energías de activación, en donde se grafica el logaritmo natural de las constantes de velocidad calculadas a 280, 300, 320 y 340°C en la evaluación del catalizador 0.5 NiMo/Al₂O₃ pH= 9 y el inverso de las temperaturas analizadas.

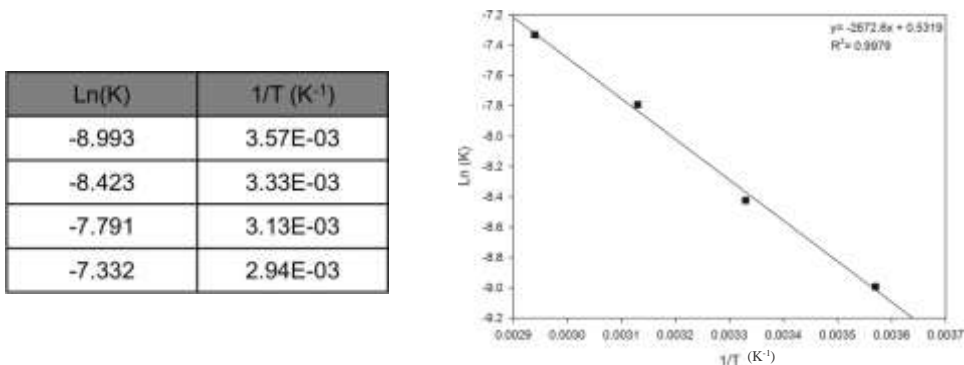


Figura IV.1. Gráfico de Arrhenius obtenida de la evaluación catalítica de 0.5 NiMo/Al₂O₃ pH= 9.

Todos los catalizadores fueron evaluados en la reacción a microescala de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y se reportan los resultados para cada una de las temperaturas utilizadas en el experimento (280, 300, 320, 340°C). Los resultados de velocidad de reacción se discuten a 300°C, debido a que los procesos industriales de hidrotratamiento se llevan a cabo a esta temperatura.

IV.1. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ impregnados a pH= 9.

Los catalizadores NiMo/Al₂O₃ fueron tomados como referencia ya que tienen una composición similar a los catalizadores industriales utilizados en el proceso de HDS y así es posible evaluar el efecto del soporte de MgO--TiO₂. En esta serie, la actividad de los catalizadores sufre un decremento constante conforme se aumenta la relación molar de Ni/(Ni+Mo). La Tabla IV.1. muestra un resumen de los resultados obtenidos de la evaluación catalítica.

Tabla IV.1. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ impregnados a pH= 9 en la HDS de DBT.

	Catalizador	T (°C)	% Conversión	% de selectividad para bifenilo	k (x10 ⁻⁵ g ⁻¹ s ⁻¹)	r (x10 ⁻⁷ molg ⁻¹ s ⁻¹)	Ea (KCalmol ⁻¹)
pH= 9	0.3 NiMo/Al ₂ O ₃	280	36.5	95.98	28.4	19.3	78.7
		300	44.3	96.35	39.4	23.4	
		320	57.1	96.51	65.9	30.2	
		340	71.2	98.47	123.0	37.6	
	0.4 NiMo/Al ₂ O ₃	280	25.4	96.77	16.8	13.4	81.9
		300	38.3	92.13	30.7	20.2	
		320	52.8	95.11	55.3	27.9	
		340	59.8	96.55	73.7	31.6	
	0.5 NiMo/Al ₂ O ₃	280	20.1	100	12.4	10.6	91.1
		300	30.8	100	22.0	16.2	
		320	45.5	96.21	41.3	24.0	
		340	56.93	95.6	65.4	30.1	

El catalizador más activo a 300°C de la serie, es el C 0.3 NiMo/Al₂O₃ pH= 9, con una velocidad de reacción de 23 x10⁻⁷ molDBT g⁻¹s⁻¹, es un 15% más activo que el catalizador C 0.4 NiMo/Al₂O₃ pH= 9 que tuvo una velocidad de reacción de 20 x10⁻⁷ molDBTg⁻¹ s⁻¹. Mientras que, el primero, es un 44% más activo comparado con el catalizador preparado con una relación molar de 0.3, que tiene una velocidad de

reacción de $16 \times 10^{-7} \text{ mol DBTg}^{-1}\text{s}^{-1}$, resulta. La Figura IV.2. muestra un resumen del comportamiento de las velocidades de reacción de esta serie.

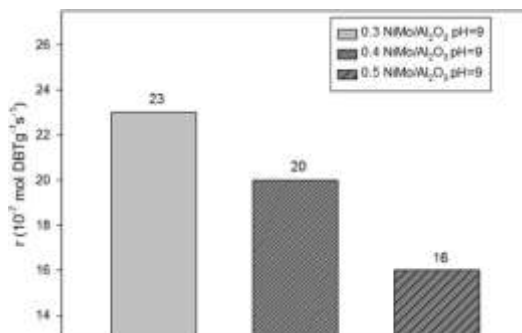


Figura IV.2. Representación gráfica del decremento de la velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ impregnados a pH= 9.

IV.2. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 7.

El resumen de los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 7, se muestra en la Tabla IV.2.

La selectividad de todos los catalizadores soportados en MgO--TiO₂ es del 100% para bifenilo, lo que sugiere que todas las moléculas de DBT desulfuradas siguieron la ruta de la hidrogenólisis.

Tabla IV.2. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 7 en la HDS de DBT.

	Catalizador	T (°C)	% Conversión	% de selectividad para bifenilo	k (x10 ⁻⁵ g ⁻¹ s ⁻¹)	r (x10 ⁻⁷ molg ⁻¹ s ⁻¹)	Ea (KCalmol ⁻¹)
pH= 7	0.3 NiMo/MgOTiO ₂	280	12.2	100	6.9	6.4	77
		300	17.7	100	10.6	9.3	
		320	28.6	100	19.8	15.1	
		340	35.3	98	27.1	18.7	
	0.4 NiMo/MgOTiO ₂	280	10.1	100	5.5	3.0	89.9
		300	15.6	100	9.1	5.3	
		320	25.4	100	16.7	8.2	
		340	37.1	100	28.9	13.3	
	0.5 NiMo/MgOTiO ₂	280	12.3	100	6.9	6.5	57
		300	18.65	100	11.4	9.9	
		320	19.9	100	12.3	10.5	
		340	30.52	100	21.7	16.1	

El catalizador con la relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.5 es el más activo de esta serie a 300°C, con un valor de velocidad de reacción de 9.9 x10⁻⁷ molDBTg⁻¹s⁻¹. Este catalizador es 6.4% más activo en comparación con el que se sintetizó con una relación molar de 0.3, que tiene una velocidad de reacción de 9.3 x10⁻⁷ molDBTg⁻¹s⁻¹ y 21% más activo que el preparado con una relación molar de 0.4, con una velocidad de reacción de 8.2 x10⁻⁷ molDBTg⁻¹s⁻¹. La Figura IV.3. muestra un resumen del comportamiento de las velocidades de reacción de esta serie.

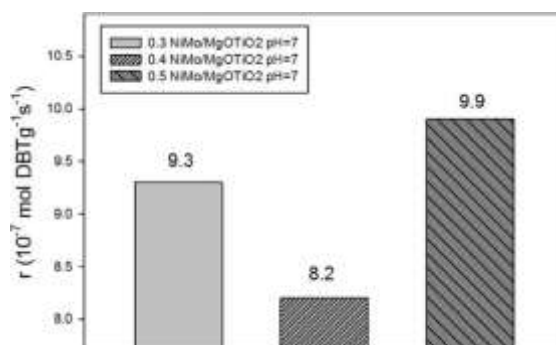


Figura IV.3. Representación gráfica del comportamiento de la velocidad de reacción en los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 7.

IV.3. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 9.

Los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 9 también fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla IV.3.

Nuevamente, la selectividad de todos los catalizadores soportados en MgO--TiO₂ es del 100% para bifenilo. Al igual que en los catalizadores soportados en Al₂O₃, la velocidad de reacción y las constantes de velocidad aumentan conforme se incrementa la temperatura, ya que se proporciona una mayor cantidad de energía a la reacción.

El catalizador más activo a 300°C de la serie es el C 0.3 NiMo/MgO--TiO₂ pH= 9, con una velocidad de reacción de $17.4 \times 10^{-7} \text{ molDBT g}^{-1}\text{s}^{-1}$, que es un 74% más activo que el catalizador C 0.5 NiMo/MgO--TiO₂ pH= 9 que tuvo una velocidad de reacción de $10 \times 10^{-7} \text{ molDBTg}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mientras que comparado con el catalizador preparado con una relación molar de 0.4, que tiene una velocidad de reacción de $8.1 \times 10^{-7} \text{ molDBTg}^{-1}\text{s}^{-1}$, resulta un 114% más activo. La Figura IV.4. muestra un resumen del comportamiento de las velocidades de reacción de esta serie.

La elevada actividad del catalizador C 0.3 NiMo/MgO--TiO₂ pH= 9 se puede explicar debido a que la cantidad de Ni adicionada es la óptima para que el metal promotor interactúe correctamente con el Mo. Probablemente, al aumentar la relación molar de Ni/(Ni+Mo), el soporte se satura y los sitios vacantes están en su mayoría ocupados por Ni y no por el Mo. Esto se puede suponer analizando la caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa.

Tabla IV.3. Resumen de la evaluación catalítica de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 9 en la HDS de DBT.

	Catalizador	T (°C)	% Conversión	% de selectividad para bifenilo	k (x10 ⁻⁵ g ⁻¹ s ⁻¹)	r (x10 ⁻⁷ molg ⁻¹ s ⁻¹)	Ea (KCalmol ⁻¹)
pH= 9	0.3 NiMo/ MgOTiO ₂	280	24.1	100	15.7	12.7	82.4
		300	33.1	100	24.5	17.5	
		320	43.0	100	37.3	22.7	
		340	60.3	100	75.3	31.9	
	0.4 NiMo/ MgOTiO ₂	280	12.3	100	6.9	6.4	86.6
		300	19.1	100	11.5	10.0	
		320	28.2	93	19.3	14.7	
		340	41.3	96	34.5	21.6	
	0.5 NiMo/ MgOTiO ₂	280	8.1	100	4.3	4.3	65.8
		300	15.3	100	9.0	8.1	
		320	21.4	100	13.5	11.3	
		340	22.4	100	14.3	11.8	

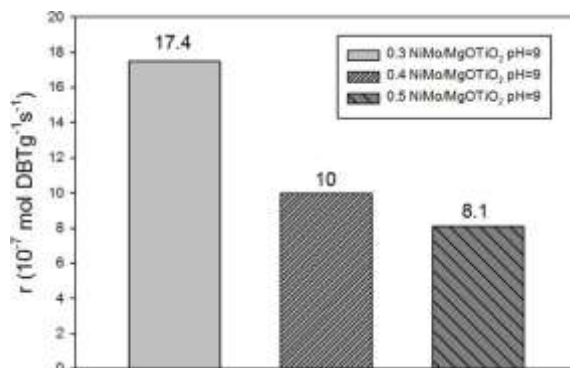


Figura IV.4. Representación gráfica del decremento de la velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 9.

IV.4. Conclusiones parciales.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno permitió evaluar y estudiar la actividad de los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ y comparar su actividad con los catalizadores

NiMo/Al₂O₃. Los resultados de las velocidades de reacción de los catalizadores NiMo soportados en MgO--TiO₂ y Al₂O₃, ambos impregnados a pH= 9, muestran un decremento en los valores conforme la relación molar de Ni/(Ni+Mo) aumenta, probablemente debido a la fuerte interacción del Ni con el soporte, por lo que disminuye el efecto promotor.

Los catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH=7 tienen un comportamiento diferente, en el que la velocidad de reacción disminuye para posteriormente aumentar conforme incrementa la concentración de Ni. El porcentaje de conversión y las constantes de velocidad siguen la misma tendencia.

Es evidente que los catalizadores utilizados como referencia de NiMo/Al₂O₃ impregnados a pH= 9, presentan velocidades de reacción superiores, en todos los casos, a los catalizadores de NiMo/MgO--TiO₂ impregnados a pH= 7 y 9.

Capítulo V

Capítulo V.

V.1. Conclusión general.

En este trabajo se estudió el efecto del soporte de MgO--TiO₂, comparado con el soporte de referencia de Al₂O₃, y la variación en la concentración de Ni en las interacciones presentes en catalizadores NiMo utilizados para el proceso de hidrodesulfuración de diésel y gasolina.

El uso del soporte de MgO--TiO₂ favorece la interacción Ni—soporte, formando una espinela, por lo que la actividad catalítica disminuye. El catalizador con la mejor velocidad de reacción soportado en MgO--TiO₂ es un 26% menos activo que el catalizador con el mejor rendimiento soportado en Al₂O₃. Las especies depositadas en el catalizador no dependen, en este caso, del pH de impregnación, sino del pH impuesto por el soporte utilizado.

Finalmente, los resultados de la evaluación catalítica muestran que el mecanismo de desulfuración directa es el mayoritario en todos los casos.

V.2. Perspectivas.

Debido a que no se logró el objetivo de desulfurar eficientemente la gasolina, se propone que, para estudios posteriores, se varíe la relación molar de Ni/(Ni+Mo) con valores inferiores a 0.3 para encontrar la concentración óptima de Ni para este tipo de catalizadores. Además, se propone utilizar otro método de impregnación del Ni, para evitar la formación de la espinela Ni--Mg, utilizando otro tipo de sal precursora y realizando la calcinación de las especies de Mo antes de adicionar el metal Ni.

Por otro lado, se sugiere que el ajuste a pH= 7 de la solución de impregnación, se realice con 25--50 mL de agua desionizada, adicionando la sal precursora de Mo, el sólido de MgO--TiO₂ y ácido nítrico concentrado, para neutralizar los iones OH⁻ aportados por el soporte.

Referencias.

- [1] M. Contreras, G. García, B. Icaza. (2013). Calidad del aire: una práctica de vida. Centro de Educación y Capacitación para el Desarrollo Sustentable: SEMARNAT.
- [2] NOM--018--STPS--2000. Sistema para la identificación y comunicación de peligros y riesgos por sustancias químicamente peligrosas en los centros de trabajo.
- [3] National Institute for Occupational Safety and Health. (16 de octubre del 2006). International Chemical Safety Cards. Última fecha de consulta: 29 de agosto del 2018. Sitio web: <https://www.cdc.gov/niosh/ipcsneng/neng0074.html>
- [4] Norma Oficial Mexicana NOM--086--SEMARNAT--SENER--SCFI--2005.
- [5] C. Ho. (2004). Deep HDS of diesel fuel: chemistry and catalysis. Catal. T., 98, 3--18.
- [6] SEMARNAT. (2016). Informe de la Situación del Medio Ambiente en México. Compendio de Estadísticas Ambientales. Indicadores Clave, de Desempeño Ambiental y de Crecimiento Verde. Edición 2015. México.
- [7] J. García, M. Grutter, D. Cintora. (2007). Evaluación del riesgo por contaminantes criterio y formaldehído en la ciudad de México. Rev. Int. Contam. Amb., 23, 169--175.
- [8] R. Alexandri, L. Guerrero, F. Rodríguez, A. Ubaldo, A. Ramos, F. Rueda. (2015). Perspectiva de petróleo y petrolíferos 2015--2029. México: Secretaría de Energía.
- [9] Petróleos Mexicanos. (2015). Glosario de términos usados en la industria petrolera. Base de Datos Institucional. México.
- [10] F. Carey, Organic Chemistry. 4th ed., EE. UU., McGraw--Hill, (2000).
- [11] K. Knudsen, B. Cooper, H. Topsøe. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. Appl. Catal., 189, 205--215.
- [12] M. V. Landau. (1997) Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils. Catal. T., 36, 393--429.
- [13] T. Kabe, H. Tajima. (1993). Deep Desulfurization of Light Oil (Part 1) Hydrodesulfurization of Methyl--substituted Benzothiophenes and Dibenzothiophenes in Light Gas Oil. J. Jpn. Petrol. Inst. 36, 467--471.
- [14] F. Adam, F. Bertocini, N. Brodusch, E. Durand, D. Thiebaut, D. Espinat. (2007). New benchmark for basic and neutral nitrogen compounds speciation in middle distillates using comprehensive two--dimensional gas chromatography. J. Chromat. A., 1148, 55--64.
- [15] H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov. (1999). Gas oil deep hydrodesulfurization: refractory compounds and retarded kinetics, Catal. T., 49 87--97.
- [16] T. Isoda, S. Nagao, Y. Korai, I. Mochida. (1996). HDS Reactivity of alkylidibenzothiophenes in Gas Oil. 1. Acid Assisted Desulfuration of 4,6--

Dimethyldibenzothiophene Through Isomerization and Cracking, ACS Division of Petroleum Chemistry, Inc. Prep., 41, 559--562.

[17] G. Knudsen, H. Cooper, H. Topsøe. (1999). Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *App. Catalysis, A.*, 189, 205--215.

[18] G. Pérot. (2003). Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization. *Catal. T.* 86, 111--128.

[19] B. Leliveld. (1999). Albemarle Catalyst Company, BV Steven Mayo Albemarle Corporation.

[20] T. Remans, W. Stork, J. Van Veen, A. Gabrielov, J. Swain D. di Camillo, R.S. Parthasarathi. (2003). European Catalyst and Technology Conference, Prague, February.

[21] T. Remans, W. Stork, J. Van Veen, A. Gabrielov, J. Swain D. di Camillo, A. Tan. (2004). European Catalyst and Technology Conference, Canner, March.

[22] A. Cruz. (2012). Estudio de las interacciones moleculares en catalizadores NiMo/MgO--TiO₂ y NiW/TiO₂--Al₂O₃ y su efecto en la hidrodesulfuración de combustibles (tesis de doctorado). Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.

[23] H. Topsøe, B. Clausen, F. Massoth. (1996). Hydrotreating Catalysis. *Catal. Sci. and Tech.*, 11, 1--269.

[24] A. Stanislaus, A. Marafi, M. Rana. (2010). Recent advances in the science and technology of ultra low sulfur diesel (ULSD) production. *Cat. T.*, 153, 1--68.

[25] H. Topsøe, B. Hinnemann, J. Nørskov, J. Lauritsen, F. Besenbacher, P. Hansen, G. Hytoft, R. Egeberg, K. Knudsen. (2005). The role of reaction pathways and support interactions in the development of high activity hydrotreating catalysts. *Cat. T.*, 107--108, 12--22.

[26] H. Topsøe. (2007). The role of Co--Mo--S type structures in hydrotreating catalysts. *App. Catal. A.*, 322, 3--8.

[27] J. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. Olesen, P. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. Nørskov, B. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher. (2007). Location and coordination of promoter atoms in Co-- and Ni--promoted MoS₂--based hydrotreating catalysts. *J. of Catal.*, 249, 220--233.

[28] J. V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher. (2001). Atomic--Scale Structure of Co--Mo--S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts. *J. Cat. Com.*, 197, 1--5.

[29] T. Klimova, D. Casados, J. Ramírez. (1998). New selective Mo and NiMo HDS catalysts supported on Al₂O₃--MgO(x) mixed oxides, *Catal. T.*, 43, 135--146.

[30] C. Thomazeau, V Martin, P. Afanasiev. (2000). Effect of support on the thermal decomposition of (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O in the inert gas atmosphere, *App. Catal. A.*, 199, 61--72.

- [31] L. Kaluza, Z. Vit, M. Zdrzil. (2005). Preparation and properties of filled monolayer of MoO₃ deposited on Al₂O₃ supports by solvent-assisted spreading, *Appl. Catal. A.*, 282, 247--259.
- [32] A. Yu, E. Myers. (1979). US Patent 4, Chem. Abstr. 90, 132--162.
- [33] R. J. Bertolacini. (1980). US Patent 4, Chem. Abstr. 91 203--229.
- [34] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix. (1989). Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt—molybdenum catalysts comparison of alumina-, silica—alumina and titania supported catalysts, *Appl. Catal.*, 52, 211--224.
- [35] J. Ramirez, L. Cedeño, G. Busca. (1999). The Role of Titania Support in Mo--Based Hydrodesulfurization Catalysts. *J. of Catal.*, 184, 59--67.
- [36] T. López, J. Hernández, R. Gómez, X. Bokhimi, J. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro, A. García, T. López, J. Hernández, R. Gómez, X. Bokhimi, J. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro, A. García Ruiz. (1999). Synthesis and Characterization of TiO₂--MgO Mixed Oxides Prepared by the Sol--Gel Method. *Lang.*, 15, 5689--5693.
- [37] J. Livage, M. Henry, C. Sanchez. (1988). Sol--gel chemistry of transition metal oxides. France: Pergamon Press, 18, 259--341.
- [38] L. Hench, J. West. (1990). The sol--gel process. *Chem. Rev.*, 90, 33--72.
- [39] H. Kuhn, H. Försterling, D. Waldeck. (2009). Principios de fisicoquímica. John Wiley & Sons, Inc. CENGAGE.
- [40] J. Torrent, V. Barrón. (2008). Methods of Soil Analysis. EE.UU. Madison. Cap. 3, 367--385.
- [41] A. A. Christy, O. Kvalheim, R. Velapoldi. (1995). Quantitative analysis in diffuse reflectance spectrometry: A modified Kubelka--Munk equation. *Vibrational Spectroscopy*, 9, 19--27.
- [42] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli. (1998). Surface area and pore texture of catalysts *Catal. Today*, 41, 207--219.
- [43] B. J. Kirby, E. Hasselbrink Jr. (2004). Zeta potential of microfluidic substrates: 1. Theory, experimental techniques, and effects on separations. *Electrophoresis*, 25, 187--202.
- [44] G. W. Lu, P. Gao. (2010). Handbook of Non--Invasive Drug Delivery Systems. EE. UU. William Andrew Publishing, Cap. 3, 59--91.
- [45] T. López, J. Hernández, R. Gómez, X. Bokhime, J.L. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro, A. García. (1999). Synthesis and Characterization of TiO₂--MgO Mixed Oxides Prepared by the Sol--Gel Method, *Langmuir*, 15, 5689--5693.
- [46] Chin Li, P. Somasundaran. (1991). Reversal of Bubble Charge in Multivalent Inorganic Salt Solutions--Effect of Magnesium. *J. of Colloid and Interface Science*, 146, 215--218.

- [47] C. Lepetit, M. Che. (1995). Discussion on the Coordination of Ni²⁺ Ions to Lattice Oxygens in Calcined Faujasite--Type Zeolites Followed by Diffuse Reflectance Spectroscopy . J. Phys. Chem., 100, 3137--3143.
- [48] S. C. Chang, M. Laugers, S. Bare. (1992). Surface Chemistry of Magnesium Oxide--Supported Molybdenum Oxide: An In Situ Raman Spectroscopic Study . J. Phys. Chem., 96, 10358--10365.
- [49] J. C. Carter, P. Khulbe, J. Gray, J. Van Zee, S. Angel. (2004). Raman spectroscopic evidence supporting the existence of Ni₄(OH)₄⁴⁺ in aqueous, Ni(NO₃)₂ solutions. Analytica Chimica Acta, 514, 241--245.
- [50] G. Mestl, T. Srinivasan. (1998). Raman Spectroscopy of Monolayer-- Type Catalysts: Supported Molybdenum Oxides, Catalysis Reviews: Science and Engineering, 40, 451--570.