

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Centro de Investigaciones Químicas  
Área Académica de Química**

**“Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato  
como alternativa de los sistemas catalíticos  
convencionales y su evaluación en la hidrodeshulfuración  
de dibenzotiofeno”.**

**Tesis**

**Que para obtener el título de  
MAESTRA EN QUÍMICA**

**Presenta**

**I.Q. Judith Pilar Morales Cerón**

**Director de tesis: Dr. Alfredo Guevara Lara**

---

*DEDICATORIA*

A MIS PADRES, JUANA E ISAI  
POR SU AMOR INCONDICIONAL,  
POR SEGUIR CREYENDO EN MÍ, LOS AMO.

“A JOURNEY OF A THOUSAND MILES MUST BEGIN  
WITH A SINGLE STEP”

---

---

## *AGRADECIMIENTOS*

*A mis sobrinos: Sheila Monserrat y Dillan, por que siempre tienen una nueva pregunta y una gran sonrisa, sólo para mí.*

*A mis hermanas: Gabriela, Elizabeth y Perla, por escucharme y respetar mi manera de ver la vida.*

*Al Dr. Alfredo Guevara Lara: por su apoyo para la realización de esta tesis, por sus enseñanzas y consejos.*

*A mis compañeros de laboratorio: Alida, Madai, Sandra, Julio y Zeferino por todo lo que me han permitido aprender de ustedes, pero sobre todo, por el privilegio de ser su amiga; gracias por apoyarme en uno de los momentos más difíciles.*

*A mis amigos del edificio: Nelly, Selene, Manuel y Eduardo, por recordarme lo bueno que es reír a carcajadas y cantar a todo pulmón.*

*A Antonio: por tu cariño y apoyo, siempre serás importante para mí.*

---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**



**Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería  
Centro de Investigaciones Químicas  
Área Académica de Química**

**“Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato  
como alternativa de los sistemas catalíticos  
convencionales y su evaluación en la hidrodesulfuración  
de dibenzotiofeno”.**

**Tesis**

**Que para obtener el título de  
MAESTRA EN QUÍMICA**

**Presenta**

**I.Q. Judith Pilar Morales Cerón**

**Director de tesis: Dr. Alfredo Guevara Lara**

---

## RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron sales de heteropolioxometalatos de NiMo que permitieron el desarrollo de catalizadores más fáciles de preparar y que representan una mejor alternativa en la eliminación del contenido de azufre en los combustibles. Los heteropolioxometalatos ( $\text{NiMo}_6$ ) se sintetizaron por el método de pH swing que permite la obtención de moléculas grandes con poca interacción con los contraiones de las soluciones de impregnación; después, se determinó la influencia de solvente y de la temperatura de secado en la conservación de las especies de NiMo, donde se pudo concluir que en agua y hasta  $200^\circ\text{C}$ , permanece la estructura del heteropolianion; los estudios por espectroscopía y de difracción de rayos X permitieron determinar las especies de Ni y Mo superficiales que favorecen la formación de la fase NiMoS la cuál ha sido probada como eficiente en el proceso de remoción del dibenzotiofeno.

Las propiedades morfológicas ( $318 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y pH neto superficial de 4), y de termoestabilidad del soporte  $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$  sintetizado por el método de sol-gel, permitieron un empleo eficiente de este sólido como soporte catalítico.

Mediante el análisis espectroscópico de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores sintetizados pudo confirmarse una buena interacción de los iones de NiMo de las sales tipo heteropolioxometalato con el soporte, mientras que los espectros Raman de estos catalizadores muestran el traslape de las bandas características de las especies  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y  $\text{NiMo}_6\text{C}$  por las bandas de  $\text{TiO}_2$  en su fase Anatasa.

La influencia del tratamiento térmico previo a la activación de los catalizadores se vio reflejada en la actividad catalítica y en la energía de activación calculada, ya que los catalizadores calcinados fueron más eficientes en el proceso de descomposición del dibenzotiofeno en comparación con sus homólogos secos.

---

---

## ABREVIATURAS

HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
DBT	Dibenzotiofeno
THDBT	Tetrahidro-dibenzotiofeno
HHDBT	Hexahidro-dibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
BF	Bifenil
BCH	Biciclohexil
DDS	Desulfuración Directa
HPA	Heteropolianion
BET	Brunauer Emmet Teller
BJH	Baner Joiyner Halenda
PIE	Punto Isoeléctrico
PCC	Punto de Carga Cero
TGA	Análisis Termogravimétrico
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido
UV-Vis	Ultravioleta Visible
FID	Detector de ionización de flama
DRX	Difracción de Rayos X
ICP-AES	Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente

---

---

<b>Resumen</b>	<b>II</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>III</b>
<b>Índice temático.</b>	<b>IV</b>
<b>Índice de tablas.</b>	<b>VIII</b>
<b>Índice de figuras.</b>	<b>IX</b>

## **ÍNDICE TEMÁTICO.**

<b>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.</b>	<b>1</b>
1.1. Problemática ambiental referente al uso de combustibles derivados del petróleo.	1
1.2. Normatividad para límites máximos permisibles de S en combustibles fósiles.	2
1.3. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.	3
1.3.1. Compuestos refractarios en el diesel.	3
1.3.2. Mecanismo de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	5
1.4. Catalizadores para hidrodesulfuración.	6
1.4.1. Fases activas en catalizadores convencionales.	6
1.4.1.1. Preparación convencional de catalizadores. Impregnación por llenado de poro	9
1.4.2. Heteropolioxometalatos. Propiedades generales y su aplicación en catálisis heterogénea.	10
1.4.2.1. Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato. Método de pH swing.	13
1.4.2.2. Especies de Ni y Mo en solución.	13
1.5. Óxidos mixtos como soportes para catalizadores.	16
1.5.1. Óxido de aluminio (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).	17
1.5.2. Óxido de titanio (TiO <sub>2</sub> )	19
1.5.3. Sistema de soporte mixto TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	19
1.5.4. Método sol-gel para la síntesis de soportes catalíticos.	20

---

---

<b>CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.</b>	<b>22</b>
2.1. Justificación.	22
2.2. Objetivo general.	22
2.3. Objetivos particulares.	22
<b>CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.</b>	<b>24</b>
3.1. Síntesis de los soportes por el método sol-gel.	24
3.2. Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato por el método de pH swing.	25
3.3. Preparación de catalizadores por impregnación por llenado de poro.	25
3.4. Metodología de caracterización fisicoquímica.	26
3.4.1. Determinación de $A_{BET}$ por Fisisorción de $N_2$ .	26
3.4.2. Determinación del Potencial $\zeta$ .	27
3.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico.	27
3.4.4. Espectroscopía Raman.	28
3.4.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta – Visible.	28
3.4.6. Difracción de Rayos X de polvos.	29
3.5. Activación del catalizador.	29
3.6. Evaluación catalítica.	29
<b>CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.</b>	<b>32</b>
4.1. Fisisorción de $N_2$ y área BET.	32
4.2. Efecto del contenido de Ti sobre la carga superficial del soporte. Potencial $\zeta$ .	34
4.3. Espectroscopía Raman de los soportes calcinados.	36
4.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los soportes calcinados.	37
4.5. Difracción de Rayos X del soporte 95% $TiO_2$ -5% $Al_2O_3$ .	38

---

---

4.6. Efecto de la adición de Ti en la estabilidad térmica del soporte 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . Análisis Termogravimétrico.	39
4.7. Conclusiones parciales.	40

## **CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE LOS HETEROPOLIOXOMETALATOS DE NiMo. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 41**

5.1. Efecto del solvente en la conservación de la estructura del heteropolioxometalato.	41
5.1.1. Espectroscopía Raman de los heteropolioxometalatos disueltos en agua y metanol.	42
5.1.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolioxometalatos disueltos en agua y metanol.	44
5.2. Efecto de la temperatura en la conservación de la estructura del heteropolioxometalato.	46
5.2.1. Espectroscopía Raman de las especies NiMo <sub>6</sub> A y NiMo <sub>6</sub> C.	46
5.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de las especies NiMo <sub>6</sub> A y NiMo <sub>6</sub> C.	48
5.3. Difracción de Rayos X de polvos de los heteropolioxometalatos de Ni y Mo.	49
5.3.1. Difracción de Rayos X de polvos del heteropolioxometalato NiMo <sub>6</sub> A.	50
5.3.2. Difracción de Rayos X de polvos del heteropolioxometalato NiMo <sub>6</sub> C.	51
5.4. Análisis cuantitativo de Ni y Mo en los heteropolioxometalatos: ICP-AES.	52
5.5. Estabilidad térmica de las sales tipo heteropolioxometalato. Calorimetría Diferencial de Barrido.	53
5.6. Conclusiones parciales.	54

## **CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES NiMo<sub>6</sub>/95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. RESULTADOS Y DISCUSIÓN. 56**

6.1. Estudio de la conservación de las sales tipo heteropolioxometalato soportadas en TiO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	56
6.1.1. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> secos a 80°C y soportados en 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	59

---

---

6.1.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> secos a 80°C y soportados en 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -	59
6.1.3. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> secos a 200°C y soportados en 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	60
6.1.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> secos a 200°C y soportados en 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ..	62
6.2. Actividad catalítica.	64
6.2.1. Energía de activación como parámetro cinético.	65
6.3. Conclusiones parciales.	68
<b>CAPITULO 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.</b>	<b>69</b>
7.1. Conclusiones.	69
7.2. Perspectivas del trabajo.	70
<b>Bibliografía.</b>	<b>71</b>
<b>Apéndice A. Métodos de caracterización fisicoquímica.</b>	<b>74</b>
<b>Apéndice B. Metodología para el cálculo de distintos parámetros cinéticos.</b>	<b>84</b>

---

---

## ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental [7].	2
Tabla 3.1. Cantidades de los precursores utilizados en la preparación de los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .	24
Tabla 3.2. Variación de pH y número de swings para la preparación de cada sal de heteropolioxometalato.	25
Tabla 3.3. Tiempos de retención de reactivos y productos involucrados en la reacción de HDS de DBT.	30
Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ y $100\%\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinados.	34
Tabla 4.2. Picos en $2\theta$ característicos del soporte $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado.	38
Tabla 5.1. Especies identificables en el difractograma del heteropolimolibdato $\text{NiMo}_6\text{A}$ y sus ángulos en $2\theta$ correspondientes.	51
Tabla 5.2. Especies identificables en el difractograma del heteropolimolibdato $\text{NiMo}_6\text{C}$ y sus ángulos en $2\theta$ correspondientes.	52
Tabla 5.3. Porcentaje en peso teórico y experimental de Ni y Mo de los heteropolimolibdatos.	52
Tabla 6.1. Datos de la cinética de reacción en presencia de los catalizadores secos y calcinados a base de heteropolimolibdatos de Ni.	64
Tabla 6.2. Comparativo de la energía de activación de los catalizadores sintetizados.	68

---

---

## ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1. Cromatograma de una muestra de diesel con un contenido de 4300, 1380 y 370 ppm de S antes de ser sometido al proceso de HDS.	4
Figura 1.2. Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno propuesto por Houalla y colaboradores [14].	5
Figura 1.3. Representación de la fase CoMoS soportado en $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [20, 21].	6
Figura 1.4. Representación de la estructura Tipo I [12].	7
Figura 1.5. Representación de la estructura Tipo II [12].	7
Figura 1.6. Representación de la orientación de las laminillas de MoS <sub>2</sub> en un soporte de TiO <sub>2</sub> .	8
Figura 1.7. Representación poliédrica de las estructuras tipo Anderson (a) y Keggin (b) [28].	11
Figura 1.8. Diagrama de especies predominio para Ni <sup>2+</sup> a 25°C [44].	14
Figura 1.9. Diagrama de especies predominio para MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> a 25°C [45].	15
Figura 1.10. Esquema representativo de los pasos involucrados en el método sol-gel.	21
Figura 4.1. Isotermas de adsorción – desorción del soporte 100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado.	33
Figura 4.2. Isotermas de adsorción – desorción del soporte 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado.	33
Figura 4.3. Variación del potencial $\zeta$ de los soportes 100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en una solución coloidal en función del pH.	35
Figura 4.4. Espectros Raman de los soportes 100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	36
Figura 4.5. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los soportes 100%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	37
Figura 4.6. Difractograma del soporte 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcinado.	38
Figura 4.7. Termograma del soporte 95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en el rango de temperatura de 30 a 600°C (5°Cmin <sup>-1</sup> ).	39
Figura 5.1. Espectros Raman de los heteropolimolibdatos NiMo <sub>6</sub> A, NiMo <sub>6</sub> B, NiMo <sub>6</sub> C y NiMo <sub>6</sub> D, disueltos en agua desionizada.	42

---

---

Figura 5.2. Espectros Raman de los heteropolimolibdatos NiMo <sub>6</sub> A, NiMo <sub>6</sub> B, NiMo <sub>6</sub> C y NiMo <sub>6</sub> D, disueltos en metanol.	43
Figura 5.3. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolimolibdatos NiMo <sub>6</sub> A, NiMo <sub>6</sub> B, NiMo <sub>6</sub> C y NiMo <sub>6</sub> D, disueltos en agua desionizada.	44
Figura 5.4. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolimolibdatos NiMo <sub>6</sub> A, NiMo <sub>6</sub> B, NiMo <sub>6</sub> C y NiMo <sub>6</sub> D, disueltos en metanol.	45
Figura 5.5. Espectros Raman del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> A, seco a 80, 140, 200, 300 y 400°C.	46
Figura 5.6. Espectros Raman del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> C, seco a 80, 140, 200, 300 y 400°C.	47
Figura 5.7. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> A, seco a 80, 140, 200, 300 y 400°C.	48
Figura 5.8. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> C, seco a 80, 140, 200, 300 y 400°C.	49
Figura 5.9. Difractograma del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> A.	50
Figura 5.10. Difractograma del heteropolimolibdato NiMo <sub>6</sub> C.	51
Figura 5.11. Termograma de los heteropolimolibdatos NiMo <sub>6</sub> A y NiMo <sub>6</sub> C en el rango de 30 a 500 °C (5°Cmin <sup>-1</sup> ).	53
Figura 6.1. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	57
Figura 6.2. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	58
Figura 6.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	59
Figura 6.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	60
Figura 6.5. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	61
Figura 6.6. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	61
Figura 6.7. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	62

---

---

Figura 6.8. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> secos y calcinados.	63
Figura 6.9. Gráfica de Arrhenius para los catalizadores a base de los heteropolioxometalatos NiMo <sub>6</sub> A y NiMo <sub>6</sub> C secos a 80°.	66
Figura 6.10. Gráfica de Arrhenius para los catalizadores a base de los heteropolioxometalatos NiMo <sub>6</sub> A y NiMo <sub>6</sub> C secos a 200°C.	67
Figura A.1. Los cuatro tipos de isothermas más comunes en adsorción de N <sub>2</sub> [51].	77
Figura A.2. Los cuatro tipos de histeresis más comunes en adsorción de N <sub>2</sub> [51].	78
Figura A.3. Representación esquemática del Modelo de la Doble Capa [52].	79

---

---

## **CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES.**

### **1.1. Problemática ambiental referente al uso de combustibles derivados del petróleo.**

El azufre se encuentra de manera natural en el petróleo crudo y en consecuencia también en sus productos de refinación como la gasolina y el diesel. Cuando se queman los combustibles fósiles, el azufre contenido en estos se emite como dióxido de azufre o como partículas de sulfatos. Además de la refinación del petróleo, los procesos industriales que contribuyen, pero en menor medida, a la presencia de grupos  $SO_x$  en la atmósfera son la calcinación de los minerales de sulfuro, la producción de óxido de sulfúrico y la de coque a partir del carbón.

El dióxido de azufre, se encuentra dentro de los ocho contaminantes principales de la atmósfera, y es responsable de dos tercios del total de la lluvia ácida [1]. Actualmente se considera que 75 millones de toneladas de azufre total son emitidas en todo el planeta debido a las diferentes actividades realizadas por el hombre [2].

En altas concentraciones, el dióxido de azufre puede ocasionar dificultad para respirar, humedad excesiva en las mucosas de las conjuntivas, irritación severa en vías respiratorias e incluso al interior de los pulmones por formación de partículas de ácido sulfúrico, ocasionando vulnerabilidad de la salud humana. La Organización Mundial de la Salud (OMS) recomienda como límite para preservar la salud pública la exposición a una concentración de 100 a 150  $\mu\text{g m}^{-3}$  promedio por 24 horas, y de 40 a 60  $\mu\text{g m}^{-3}$  en una media aritmética anual [3]. La Norma Oficial Mexicana (NOM) de  $SO_2$  establece como límite de protección a la salud, una concentración de 0.13 ppm promedio de 24 horas, una vez al año; y 0.03 ppm en una media aritmética anual para protección de la población susceptible a la exposición [4, 5].

Los problemas de contaminación ambiental relacionados con el  $SO_2$  emitido a la atmósfera son más evidentes en las ciudades con una gran cantidad de vehículos automotores. Lo anterior sugiere disminuir la cantidad de azufre emitido al medio ambiente, implantando leyes que limiten el contenido de azufre en combustibles fósiles como la gasolina y el diesel.

---

---

## 1.2. Normatividad para límites máximos permisibles de S en combustibles fósiles.

Actualmente, la Unión Europea permite solo 10 ppm de azufre en el diesel. Mientras que Estados Unidos y Canadá permiten 15 ppm [6]. Las especificaciones sobre los límites permisibles de contenido de azufre total en diesel y gasolina que establece la NOM-086-SEMARNAT-SNER-SCFI-2005 [7], se muestran en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1. Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental [7].

Producto	Límites permisibles de contenido de azufre total	
	Especificación (ppm de S en peso)	Observaciones
<b>Gasolina</b>		
Pemex Premium	Promedio: 30 Máximo: 80	A partir de octubre de 2006.
Pemex Magna	Promedio: 30 Máximo: 80	A partir de octubre de 2008 en Zona Metropolitana del Valle de Mexico (ZMVM), Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG) y Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM). A partir de enero de 2009 en el resto del país.
<b>Diesel</b>		
Pemex Diesel	Máximo: 15	A partir de enero de 2009 en ZMVM, ZMG y ZMM. A partir de septiembre de 2009 en el resto del país.
Diesel Industrial	Máximo: 5000	Diesel sólo para servicio agrícola y marítimo.

---

---

El diesel requiere una concentración de 15 ppm de S y la gasolina de 80 ppm de S como máximo, sin embargo, la gasolina que se produce en PEMEX Refinación presenta 500 ppm de S para la Gasolina Magna y 300 ppm de S para la Gasolina Premium, y en el caso del Diesel de 500 a 600 ppm de S. El alto contenido de azufre en los combustibles actualmente usados en el país requiere el desarrollo de materiales innovadores que permitan la eliminación de los compuestos refractarios azufrados presentes en dichos combustibles o al menos que permitan alcanzar los niveles exigidos por la norma oficial vigente.

### **1.3. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.**

#### **1.3.1. Compuestos refractarios en el diesel.**

Los procesos de refinación de crudo se han desarrollado con el objetivo primordial de producir combustibles tales como la gasolina, el diesel y la turbosina.

Dentro del proceso de refinación, el hidrotratamiento (HDT) es un procedimiento en el cual se aplica hidrógeno a los distintos cortes del petróleo. Los procesos de hidropurificación (HP) tienen como propósito la eliminación de moléculas indeseables, sin alterar el peso molecular promedio de la carga. Entre los procesos de HP se encuentran la hidrodesulfuración (HDS), la hidrodesnitrogenación (HDN) y la hidrodesmetalización (HDM) donde se elimina azufre, nitrógeno y metales tales como Ni y V, respectivamente. Cada proceso requiere, en general, diferentes catalizadores y condiciones de operación [8].

La naturaleza de los compuestos refractarios depende del combustible; por ejemplo, la gasolina contiene principalmente compuestos azufrados como tiofenos y benzotiofenos; mientras que el diesel contiene dibenzotiofenos y alquil-dibenzotiofenos.

La velocidad de reacción de los compuestos refractarios involucrados en el proceso de hidrodesulfuración, se muestra enseguida de mayor a menor [9]:

*Tiofenos > Benzotiofenos > Dibenzotiofenos > Alquil-dibenzotiofenos*

---

Los catalizadores utilizados comúnmente en la HDS de gasolinas son de sulfuros de Mo o W soportados en  $\gamma$ -alúmina, y promovidos por Ni o Co. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador específico que se usa, las condiciones de reacción, naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso [10].

En la Figura 1.1, se muestran los cromatogramas reportados por Schultz y colaboradores [11], de una muestra de diesel sometida a hidrodesulfuración a diferentes temperaturas.

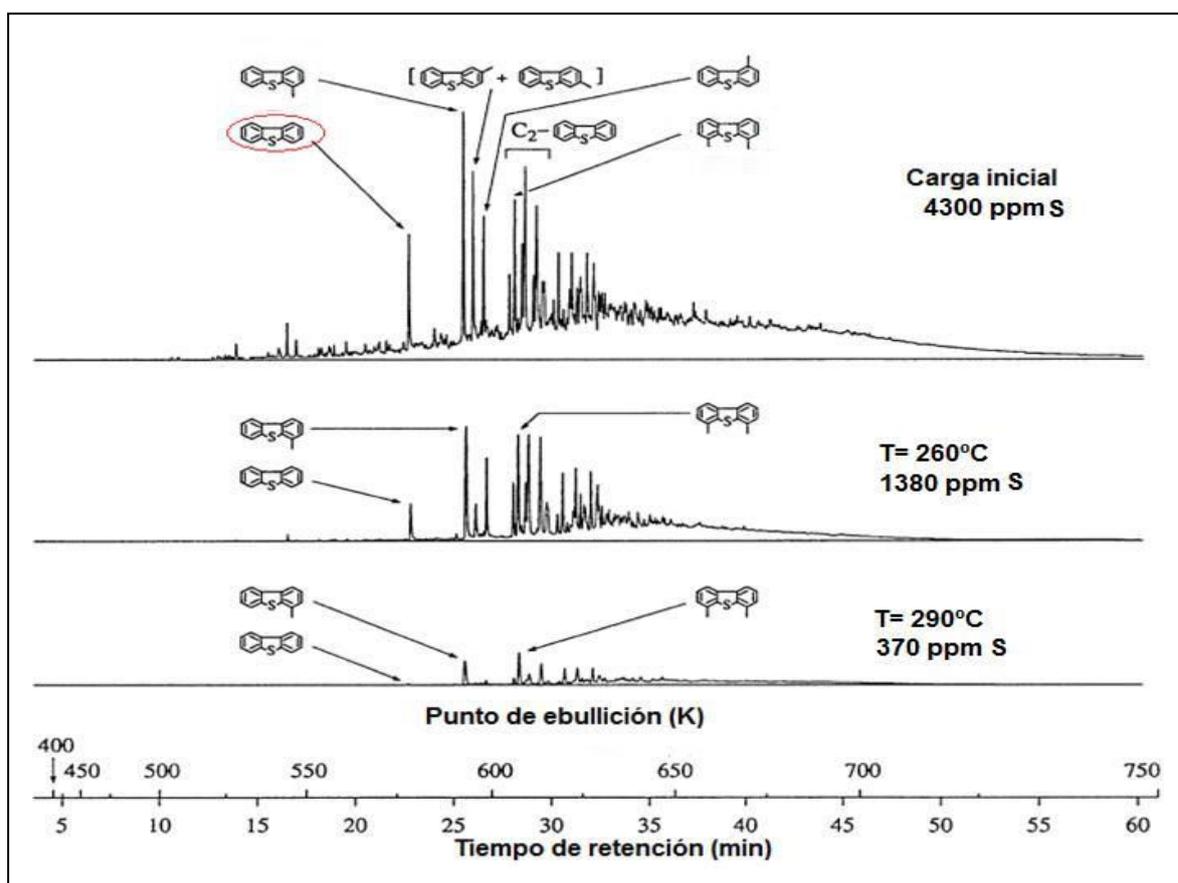


Figura 1.1. Cromatogramas de una muestra de diesel con un contenido de 4300, 1380 y 370 ppm de S antes de ser sometido al proceso de HDS [11].

Puede observarse que uno de los picos más intensos es de dibenzotiofeno (DBT) y aparece de 302 a 377 °C. Por lo que se considera una molécula modelo en numerosos estudios de reactividad de moléculas azufradas presentes en diesel y gasolina.

---

### 1.3.2. Mecanismo de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Diferentes autores han planteado un esquema de reacción para el DBT, con catalizadores de CoMo y NiMo, a temperaturas de 280 - 380°C y presiones de operación de hasta 50 bar aproximadamente.

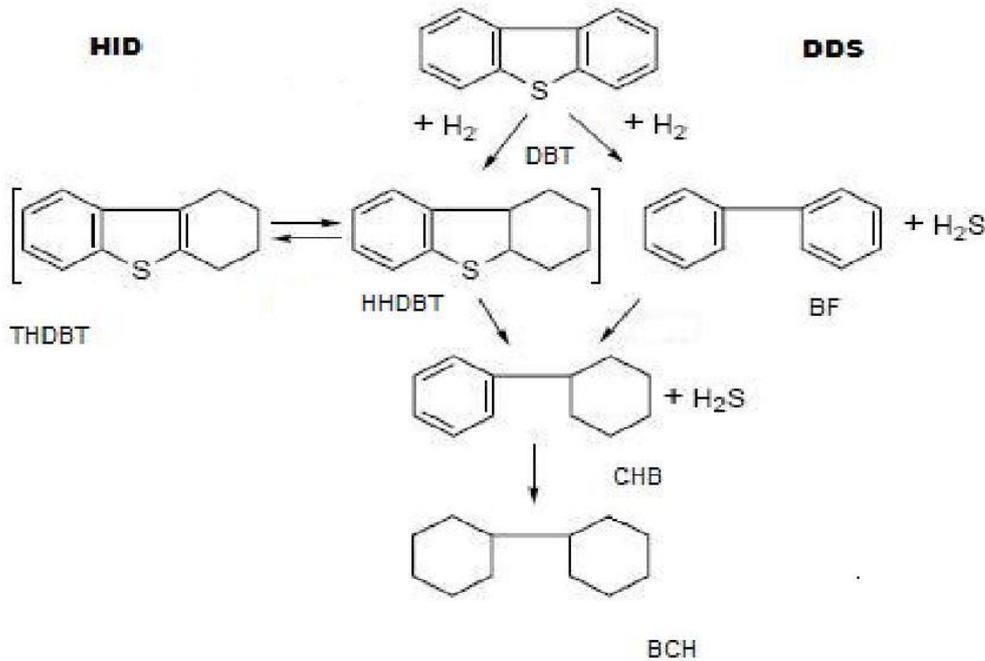


Figura 1.2. Mecanismo de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno propuesto por Houalla y colaboradores [12].

En la Figura 1.2 se observa el mecanismo de reacción del DBT propuesto por Houalla y colaboradores [12]. La HDS de DBT procede a través de dos vías de reacción. En el ruta de hidrogenación (Figura 1.2 a la izquierda), el DBT pasa por tetrahidro-dibenzotiofeno (THDBT) y hexahidro-dibenzotiofeno (HHDBT) como intermediarios para llegar al ciclohexilbenceno (CHB) que es el producto final de esta ruta (constante de reacción,  $k = 4.2 \times 10^{-8}$ ). Por otra parte, en la ruta de desulfuración directa (Figura 1.2 a la derecha), el producto principal es bifenil (BF) (constante de reacción,  $k = 2.8 \times 10^{-5}$ ). Usando catalizadores de NiMo decrece la producción de BF y aumenta la cantidad de productos de hidrogenación entre un 10 y 15% en comparación con los catalizadores de CoMo [13].

---

---

## 1.4. Catalizadores para hidrodesulfuración.

### 1.4.1. Fases activas en catalizadores convencionales.

Los catalizadores utilizados en los procesos de HDS generalmente son los de sulfuros de Mo y en menor escala de sulfuros de W, soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y promovidos por Ni o Co. Los catalizadores de CoMo son altamente efectivos en la HDS normal, ya que sus propiedades llevan a las moléculas por la ruta de desulfuración directa (DDS), la cual es promovida por el efecto del Co sobre la fase  $\text{MoS}_2$ .

La formación de las fases  $\text{NiMoS}$ ,  $\text{CoMoS}$  y  $\text{NiWS}$  que son las responsables de la actividad catalítica, ha sido ampliamente estudiada. La Figura 1.3 muestra un esquema de las distintas interacciones para el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [10].

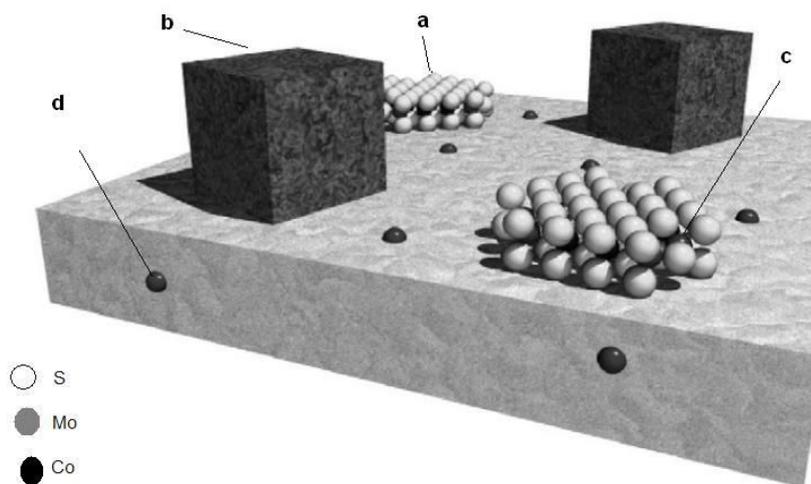


Figura 1.3. Representación gráfica de la fase  $\text{CoMoS}$  soportada en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [10, 14].

Dichas interacciones pueden ser:

- Formación de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin promotor de Co.
  - Pequeños cúmulos de  $\text{Co}_9\text{S}_8/\text{Al}_2\text{O}_3$  sin promover al  $\text{MoS}_2$ .
  - La fase  $\text{CoMoS}$ , que es la más activa en HDS, la cual puede tener distintos tipos de morfologías.
-

- 
- d) Los átomos de Co se pueden alojar en la red del soporte, probablemente en sitios tetraédricos deficientes del catión  $\text{Al}^{3+}$ , esto provoca que el promotor disminuya su participación en la decoración de las laminillas de  $\text{MoS}_2$  con la consecuente disminución de la actividad.

Topsoe y colaboradores [10] proponen que la fase  $\text{CoMoS}$  (Figura 1.3. c) puede tener dos morfologías a las que se ha dado el nombre de Tipo I y Tipo II.

La estructura de Tipo I se compone de las laminillas simples fuertemente enlazadas con el soporte por el plano basal. Por lo tanto, esta estructura tendrá una menor cantidad de bordes disponibles y de sitios activos.

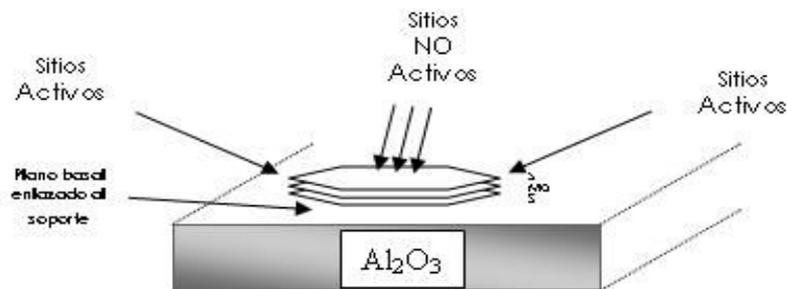


Figura 1.4. Representación gráfica de la estructura Tipo I [10].

La estructura Tipo II, se compone de multicapas enlazadas con el soporte por el plano basal. Se considera que este tipo de estructuras son las responsables de la alta actividad de los catalizadores de  $\text{MoS}_2$  soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y promovidos por Ni o Co.

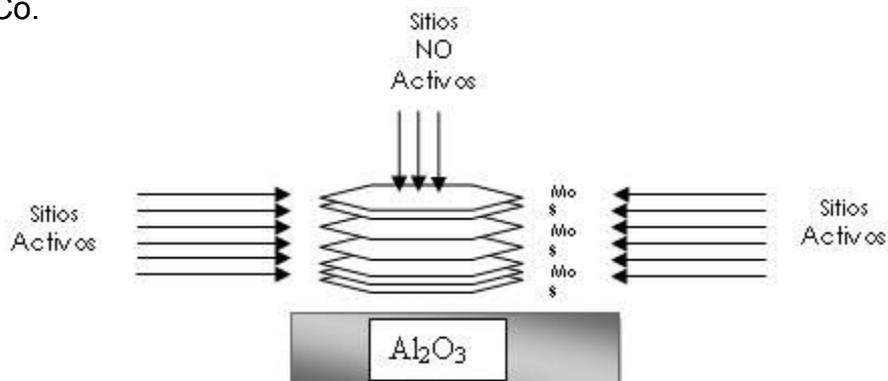


Figura 1.5. Representación gráfica de la estructura Tipo II [10].

---

---

De acuerdo a lo reportado por Sakashita [15], la presencia de cúmulos tipo  $\text{MoO}_x$  favorece la formación de la fase sulfuro Tipo II, mientras que la fase Tipo I se ve favorecida por la presencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$ . También observó la formación de laminillas de  $\text{MoS}_2$  unidos por las orillas debido a la presencia de estructuras oxidas  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{MoO}_4^{2-}$ . Por otra parte, Shimada [16] confirmó la dependencia de las condiciones de sulfuración en la presencia de grupos  $\text{MoS}_2$  enlazados a un soporte de  $\text{TiO}_2$  tan solo por uno de los bordes. A continuación se muestra un esquema de la propuesta de este autor para la orientación de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$ .

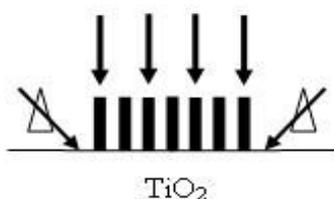


Figura 1.6. Representación gráfica de la orientación de las laminillas de  $\text{MoS}_2$  en un soporte de  $\text{TiO}_2$ .

En la Figura 1.6 se observa que las laminillas podrían estar enlazadas con el soporte tan solo por uno de los bordes, a diferencia de los dos tipos de estructuras anteriores, en esta orientación la cantidad de sitios activos sería mayor.

La necesidad de cumplir con las normas vigentes requiere de un máximo de eficiencia de los catalizadores NiMo. En este contexto, la formación de la fase NiMoS depende de los óxidos precursores empleados durante de proceso de deposición de la fase activa.

Durante los procesos de preparación convencionales es posible formar las fases  $\text{NiS}_x$ ,  $\text{MoS}_2$ ,  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ,  $\text{MoO}_3$  y  $\text{NiMoSO}_x$ , las cuales son inactivas en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Debido a que la naturaleza de la especie depositada depende de su interacción con el soporte, es necesario estudiar especies precursoras como los heteropolioxometalatos que pueden presentar una buena interacción con el soporte sin perder el efecto promotor del Ni.

---

---

#### **1.4.1.1 Preparación convencional de catalizadores. Método por impregnación de llenado de poro.**

Las propiedades de los catalizadores heterogéneos se ven afectadas durante cada etapa de preparación y por la calidad de las materias primas. La selección del método de elaboración depende de las características físicas y químicas deseadas del producto final. Los catalizadores impregnados son obtenidos a partir de un soporte pre-fabricado (con textura porosa y dureza mecánica) que se pone en contacto con una solución que contiene a la fase activa [17].

El proceso de impregnación por llenado de poro involucra una interacción no específica entre la solución que contiene la fase activa y el soporte. La buena dispersión de las especies activas observadas para un catalizador soportado puede ser atribuida a diferencias en la precipitación del precursor durante el secado [17].

De manera general el método de impregnación involucra tres pasos:

- a) Contacto del soporte con la solución de impregnación en un cierto periodo de tiempo.
- b) Tratamiento térmico del soporte para remover el líquido embebido.
- c) Activación del catalizador por calcinación, reducción u otro método apropiado.

Se pueden emplear dos métodos de contacto, dependiendo de la cantidad de solución.

- d) Con exceso de solución
- e) Con repetida aplicación de solución.

En ambas técnicas la variable de mayor importancia es la temperatura, que afecta tanto a la solubilidad del precursor y a la viscosidad de la solución y, como consecuencia, el tiempo de humectación.

Muchos autores han realizado trabajos sobre distintos aspectos de la impregnación y la génesis de los óxidos precursores, sin embargo, los detalles de la naturaleza y su estructura siguen aún en debate.

---

---

#### 1.4.2. Heteropolioxometalatos. Propiedades generales y su aplicación en catálisis heterogénea.

Los heteropolioxometalatos son compuestos derivados de un conjunto de complejos de  $MO_6$  (M=metal) pseudo-coordinados octaédricamente que comparten las esquinas o los bordes, fusionados alrededor de un tetraedro que puede contener un elemento del grupo principal o un metal de transición [18, 19].

La composición, tamaño y la forma de la estructura definen las propiedades del heteropolioxometalato [20]. La estructura plana de algunos de ellos tiene la ventaja de poseer una buena área de contacto con la superficie del soporte.

Las principales características de los heteropolioxometalatos son:

- a) Son solubles además de que mantienen su estructura en solución y en estado sólido.
- b) Tienen diferentes cargas, formas y tamaños lo que permite obtener diferentes estructuras.
- c) Pueden ser agrupaciones de valencias mixtas o actuar como ligantes que incorporan uno o más iones de metales de transición en los sitios activos de su estructura [21].

Los heteropolioxoaniones más usados en catálisis heterogénea son [22]:

- a) Sales basadas en polioxometalatos Keggin. Las cuales son estructuras del tipo  $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$  (M= W, Mo) con diferentes donadores, originando fases cristalinas con estequiometrías de 1:3, 1:6, 1:7 y 1:8.
  - b) Sales basadas en polioxometalatos Anderson-Evans. Las cuales son estructuras del tipo  $[M'(OH)_6M_6O_{18}]^{n-}$  (M= W, Mo y M'= P, Si,  $Fe^{3+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $H_2^{2+}$ ), interesantes en catálisis heterogénea por dos aspectos:
    - (i) Este tipo de polioxoaniones son estructuras planares.
    - (ii) Pueden contener un ion paramagnético (Cr, Ni, Fe, etc.).
-

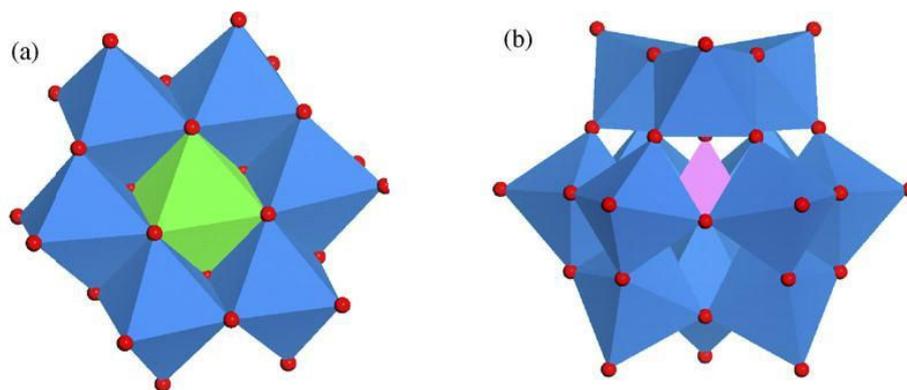


Figura 1.7. Representación poliédrica de las estructuras tipo Anderson (a) y tipo Keggin (b) [23].

Los polianiones tipo  $[XMo_6O_{24}H_x]^{n-}$  ( $X =$  heteroátomo,  $x = 0$  ó  $6$ ) (Figura 1.7.a), son estructuras planas hexagonales compuestas por un ion central  $X$  rodeado por 6 grupos octaédricos  $MoO_6$  (radio  $\sim 6\text{\AA}$ ). Cada grupo  $MoO_6$  comparte un borde con cada uno de sus 2 vecinos  $MoO_6$  y otro borde con el octaedro  $XO_6$  o  $X(OH)_6$ ; este tipo de estructura plana tiene la ventaja de proporcionar una buena área de contacto con la superficie del soporte [24].

Las sales de amonio tipo heteropolianion  $[CoMo_6O_{24}H_6]^{3-}$  (estructura tipo Anderson), presentan una simetría planar hexagonal  $D_{3d}$  compuesta por un ion central de  $Co$  rodeado por 6 grupos octaédricos  $MoO_6$  [25].

Cabello y colaboradores [24] observaron que la velocidad de HDS para tiofeno con un catalizador a base de heteropolioxometalatos de  $CoMo$  es similar a la de los catalizadores industriales, aunque el contenido de  $Co$  en una relación de  $Co/(Co+Mo) = 0.14$  es menor comparado con el sistema convencional ( $0.25 - 0.4$ ) [10]; además, mientras que el catalizador convencional es preparado por una serie de pasos, el método propuesto por estos autores sólo requiere un paso de impregnación y un paso de secado; esto con el fin de prevenir que el  $Co$  reaccione parcialmente con el soporte y forme una espinela  $CoAl_2O_4$  inactiva en el proceso de HDS. En este caso, el efecto promotor del  $Co$  es más efectivo cuando el heteropolimolibdato es absorbido. La estructura molecular planar del anión y la interacción de absorbente con el soporte son los factores que hacen más fácil no sólo la cobertura de la superficie del soporte (monocapa de  $CoMo_6$ ), sino también la disponibilidad de sitios metálicos.

---

---

En catalizadores NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ha confirmado un mejor efecto promotor de Ni en catalizadores a base de heteropolioxometalatos de NiW<sub>6</sub>O<sub>24</sub>H<sub>6</sub><sup>4-</sup> comparado con sus análogos convencionales [26]. Dicho efecto incrementa con la proporción de Ni/W, indicando que los átomos de Ni en la estructura del heteropolioxometalatos se encuentran disponibles para la formación de la fase NiWS.

En general, los heteropolioxoaniones de Mo y W han atraído mucha atención en el área de reacciones catalíticas ya sea en forma de cúmulos, soportados o como precursores de óxidos mixtos. Algunas ventajas que presentan sobre otros sistemas, particularmente relacionadas con sus características estructurales, son [27]:

- a) Arreglo ordenado de elementos metálicos que permite la uniformidad en la depositación.
- b) Propiedades ácidas asociadas a la presencia de heteroátomos.
- c) Disponibilidad de sitios de diversa reactividad en la estructura.
- d) Estabilidad y conservación de la estructura en solución.
- e) Buena solubilidad.
- f) Proporción metálica definida.

Aún existe un debate concerniente a la influencia de los contra-iones y el rol del área superficial específica de los soportes óxidos en la estabilidad térmica de los heteropolioxometalatos.

A pesar de la amplia investigación sobre las aplicaciones prácticas de los heteropolioxometalatos, especialmente en catálisis y en medicina (como agentes antivirales y antitumorales), considerando el centenar de polioxometalatos conocidos y sus derivados es justo decir que su potencial aplicación en estas y en otras áreas permanece aún poco estudiada. Además, el desarrollo de catalizadores útiles requiere de un conocimiento más amplio de los mecanismos de reacción y los sitios superficiales involucrados en la absorción de diversas moléculas en la estructura del heteropolioxoanion, lo que sugiere el estudio de los heteropolioxometalatos como catalizadores para hidrodesulfuración.

---

---

#### **1.4.2.1. Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato. Método de pH swing.**

La formación de los heteropolioxometalatos, y especialmente la síntesis dirigida hacia estructuras específicas (incluyendo estructuras en red), presenta un gran desafío, pero con enormes beneficios potenciales.

La síntesis de polioxoaniones incluye procesos en solventes acuosos y no acuosos y la incorporación de diversos grupos funcionales orgánicos y/o su posible interacción con metales de transición [22].

Los catalizadores de hidrotreatmento de NiMo son generalmente preparados por impregnación incipiente de la  $\gamma$ -alúmina con soluciones acuosas de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ . Este proceso se lleva a cabo por pasos sucesivos de impregnación secado – calcinado para cada uno de los componentes, o por impregnación simultánea. Después del secado, los materiales son generalmente calcinados entre 400 y 600 °C aproximadamente; estas temperaturas son lo suficientemente altas para descomponer las sales precursoras y suficientemente bajas como para prevenir reacciones de estado sólido entre los óxidos metálicos recién formados y el soporte. Otros parámetros importantes en la preparación de los catalizadores es el contenido de agua presente en la muestra y la posible presencia de contraiones en las soluciones de impregnación, ya que esto puede contribuir a que los sólidos sinterizen durante el proceso de secado o que los iones metálicos que actúan como fases activas no interactúen entre sí, disminuyendo así el efecto promotor de los átomos de Ni.

#### **1.4.2.2. Especies de Ni y Mo en solución.**

El pH y las concentraciones de las soluciones de impregnación son factores que influyen en las características químicas de los iones complejados y la estructura de las fases obtenidas. Para determinar la influencia del pH en la interacción de las especies de Ni y Mo en solución acuosa y determinar las condiciones óptimas del método, se analizan los diagramas de especies predominio de las Figuras 1.8 y 1.9.

---

---

En solución acuosa, el  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ , presenta el siguiente equilibrio:



De acuerdo con este equilibrio y el diagrama de especies predominio [44] que se presenta a continuación el ion  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra presente hasta pH 9; a partir de pH 6.5 aproximadamente, el níquel se puede complejar en otras especies como  $\text{NiOH}^+$ ,  $\text{Ni}(\text{OH})_3^-$  y  $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$ .

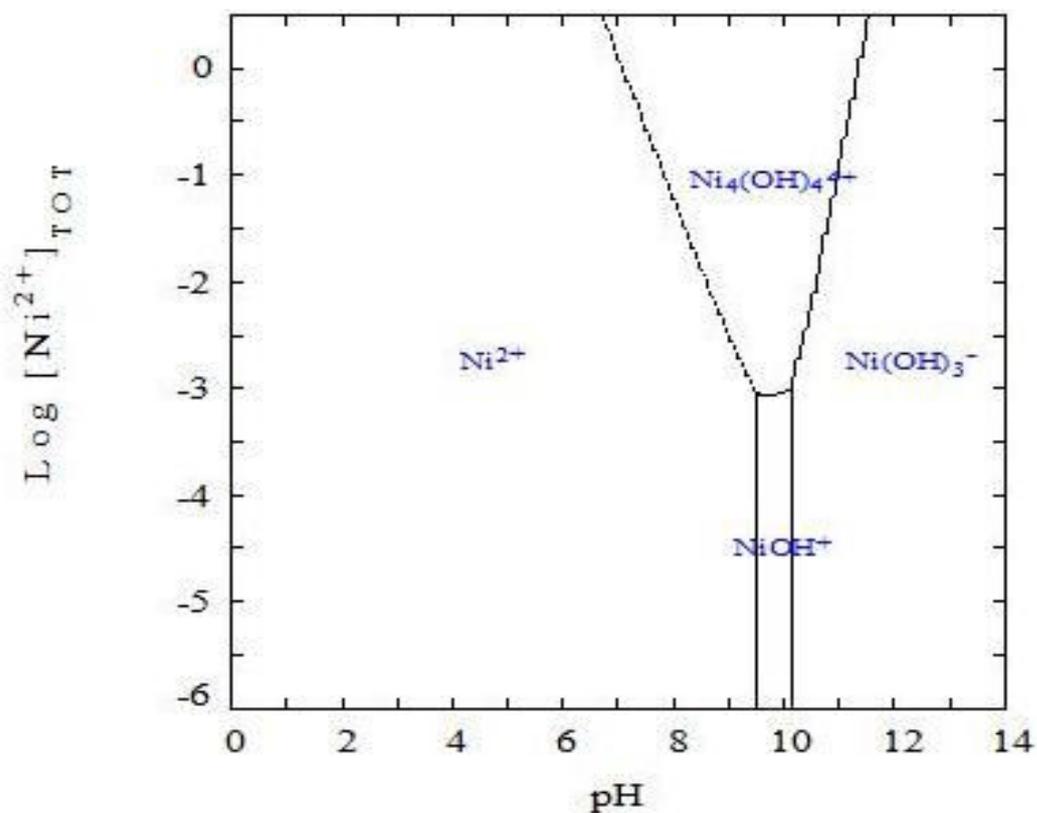


Figura 1.8. Diagrama de Especies Predominio para  $\text{Ni}^{2+}$  a 25 °C [28].

Mediante análisis espectroscópico se ha asociado la presencia de compuestos con grupos  $\text{OH}^-$  a la baja cobertura de los complejos metálicos de Ni en la superficie del soporte, lo que demerita la actividad catalítica de las fases activas impregnadas. En este contexto, es deseable mantener el pH de las soluciones de impregnación a pH bajo donde el ion  $\text{Ni}^{2+}$  se encuentra libre para poder interactuar con los átomos de Mo.

---

Por otra parte, con la finalidad de conocer el comportamiento de los iones de Mo en solución, se realizó el análisis de un diagrama de especies predominio para  $\text{MoO}_4^{2-}$  [29], que se muestra a continuación.

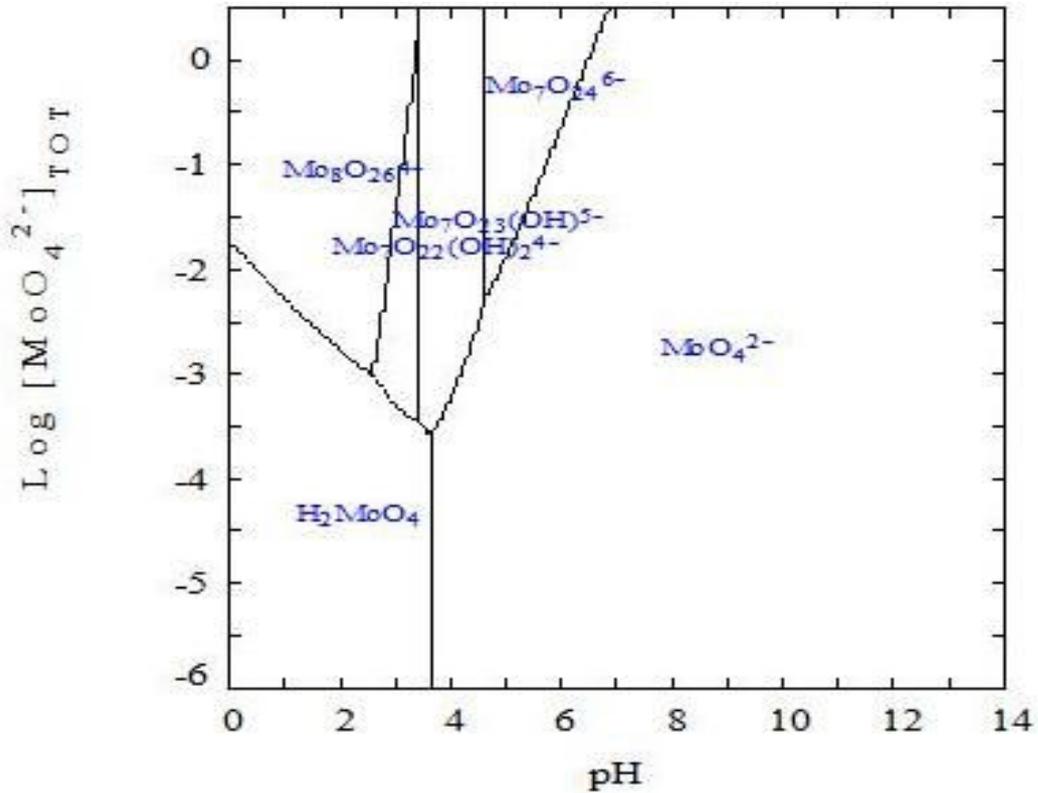
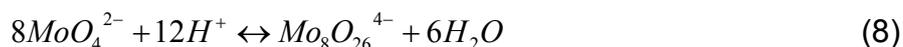
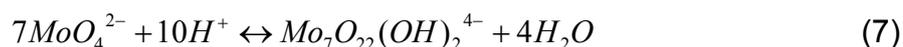
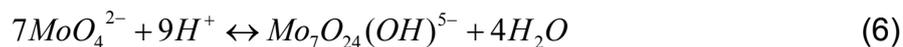
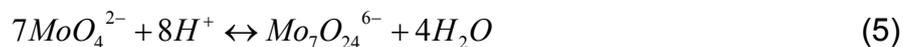


Figura 1.9. Diagrama de Especies Predominio para  $\text{MoO}_4^{2-}$  a 25 °C [29].

El equilibrio propuesto para las especies de  $\text{MoO}_4^{2-}$  es el siguiente [30]:



Bajo condiciones ambientales las estructuras superficiales del óxido de molibdeno están controladas por el pH y en una solución acuosa pueden estar presentes  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  [31], entre otras especies de menor importancia.

---

A pH elevado las especies de  $\text{MoO}_4^{2-}$  son los complejos más estables, mientras que a pH bajo las especies predominantes son las de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ .

La  $\gamma$ -alúmina tiene un punto de carga cero (PCC) a pH cercano a 8 [32], por lo que su superficie está cargada positivamente a pH bajo y cargada negativamente a pH alto, esto significa que los aniones de Mo se absorben mejor a pH bajo donde el pH es menor que el PCC. Cuando los iones de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  se comienzan a adsorber sobre la superficie, el pH se incrementa y como consecuencia el polímero  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  se separa formando  $\text{MoO}_4^{2-}$  que es adsorbido, mientras que los grupos  $\text{OH}^-$  son liberados. La presencia de estos grupos OH aún a altas cargas de Mo muestran que los complejos metálicos no cubren por completo la superficie de alúmina.

En un método pH swing controlado se usa  $\text{HNO}_3$  1M y amonio acuoso con variaciones de pH de 2 a 8. La adición del ácido permite disolver las pequeñas partículas del compuesto acuoso, permitiendo la formación de partículas más grandes [33]. A partir de una solución inicial de pH conocido, se eleva el pH hasta una solución básica, para después disminuir el pH hasta una solución ácida, con esto se completa un swing; otra de las ventajas del método de pH swing es que cuando se incrementa el número de swings, el tamaño de partículas aumenta.

### **1.5. Óxidos mixtos como soportes para catalizadores.**

Los óxidos mixtos corresponden a un grupo de materiales con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas y de interfase a las de los óxidos simples que lo conforman [17]. Debido a que la actividad de los catalizadores para HDS depende de la estabilidad que les proporcione el soporte, es importante una correcta selección de los óxidos metálicos empleados en un sistema catalítico.

La superficie de un soporte tiene efectos en las propiedades de un catalizador, en este caso la acidez juega un papel muy importante, los metales bien dispersos de las fases activas forman óxidos que pueden actuar como sitios ácidos Lewis, adicionando acidez Brönsted al soporte, esto genera que la relación entre centros (Lewis y Brönsted) se modifique.

---

---

Los sitios ácidos Lewis pueden ser relacionados con la dispersión de los metales en la superficie y la fuerza ácida puede ser relacionada directamente con la habilidad de la superficie para activar cierto tipo de agentes. La acidez del soporte en catalizadores para HDS, modifica las rutas de reacción, de ahí que algunos autores han señalado que la función ácida del soporte ayuda a isomerizar a algunas moléculas de alquildibenzotiofenos para proteger al S y aumentar la actividad de HDS [34].

Topsoe [10] sugiere que la interacción entre el metal y el soporte se da principalmente a través de los sitios Brönsted más básicos y que además, las interacciones electrónicamente más estables pueden formar especies tetraédricas, difíciles de sulfurar. Sin embargo, algunas teorías como la de Bataille y colaboradores [35] afirman que los sitios ácidos Lewis de los metales depositados, son los responsables de la desulfuración directa ya que estos centros son capaces de activar y retener al átomo de azufre del sulfuro de hidrógeno que se convierte en un ácido Brönsted.

Por otra parte, los óxidos de metales de valencias bajas son compuestos iónicos que tienen una fuerte polarización del enlace metal-oxígeno y una baja electronegatividad. Estos iones metálicos presentan una alta dispersión que se refleja en un aumento de los sitios ácidos Lewis.

**1.5.1. Óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).** El soporte hasta ahora utilizado en la industria es la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (que se forma aproximadamente a  $600^\circ\text{C}$ ); ya que cumple con las especificaciones texturales, superficiales y mecánicas requeridas para sintetizar catalizadores para HDS. Una característica muy importante es su alta área superficial de aproximadamente  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y volúmenes de poro cercanos a  $1 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ . En cuanto a su acidez, las pruebas de adsorción de moléculas ácidas y básicas han mostrado que en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  existen sitios ácidos tipo Lewis [36]. La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permite al Ni migrar hacia adentro de su red cristalina, disminuyendo con esto la cantidad de átomos promotores disponibles para decorar las laminillas de sulfuro metálico.

---

---

En general, para la  $\gamma$ -alúmina, la cantidad de coordinaciones tetraédricas del catión  $\text{Al}^{3+}$  es menor que en la  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lo cual deja libres estos sitios a lo largo de la estructura. Por otra parte, la interacción de los óxidos metálicos soportados en la alúmina se lleva a cabo a través de los  $\text{OH}^-$  superficiales, desplazándolos para adsorberse en la superficie.

En función del método de síntesis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se obtienen estructuras con diversos empaquetamientos de los iones de  $\text{O}^{2-}$  en la  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que varían de hexagonal ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a cúbico compacto ( $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) con simetría trigonal, lo que se debe a la deshidratación de la mezcla precursora.

Los cationes de  $\text{Al}^{3+}$  son localizados en los huecos que se forman en el empaquetamiento de los aniones  $\text{O}^{2-}$  y forman sitios tetraédricos y octaédricos.

En la fase  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  las coordinaciones tetraédricas pueden estar ligeramente disminuidas, lo que le otorga una menor acidez, que depende en mayor medida del grado de hidratación de la superficie.

La posición del Al en el centro de la estructura, permite elucidar las interacciones entre el soporte y las fases activas, así como de los promotores. Los sitios de la estructura que no fueron ocupados por un catión de aluminio están disponibles y tienden a ser ocupados por otros cationes como los de  $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Co}^{2+}$  que al introducirse en la estructura de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  forman aluminatos que son altamente estables y por lo tanto inertes, sin embargo se ha demostrado que si se evita que estos sitios sean ocupados por el promotor, la sulfurabilidad se incrementa y por lo tanto la actividad de los catalizadores es mayor [37].

Ya se encuentra bien establecido que la función primaria del soporte de  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la actividad catalítica es la dispersión y la estabilidad las especies sulfuradas  $\text{MoS}_2$  a través de una fuerte interacción sulfuro – soporte [25].

Uno de los inconvenientes de usar  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  con una estructura mesoporosa es su baja resistencia hidrotérmica, por lo que se han probado hacer mezclas de óxidos metálicos con el fin de mejorar las propiedades del soporte catalítico, siendo los óxidos mixtos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{TiO}_2$  uno de los sistemas más estudiados recientemente.

---

---

**1.5.2. Óxido de titanio (TiO<sub>2</sub>).** El óxido de titanio se usa como soporte en su fase Anatasa, que se forma entre 383 – 396 °C [38]. Las propiedades superficiales del óxido de titanio provistas por los cationes Ti<sup>3+</sup> y Ti<sup>4+</sup> hacen que se comporte como un material dieléctrico. Particularmente, la presencia del catión Ti<sup>4+</sup> en la superficie, coordinado tetraédricamente, provoca que la superficie sea más homogénea lo que a su vez causa que los aniones de los metales de la fase activa no formen trióxidos (MoO<sub>3</sub>). El uso de óxido de titanio como soporte también influye sobre la reductibilidad de las especies soportadas, siendo mayor que la de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El óxido de titanio ha sido ampliamente estudiado en las reacciones de HDS por sus propiedades catalíticas, se sabe que los catalizadores soportados en este óxido llegan a tener hasta 5 veces más actividad que los soportados en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con una cantidad equivalente de Mo por nm<sup>2</sup>, no obstante, debido a su baja área superficial se ha descartado como catalizador industrial a pesar de contar con una alta resistencia mecánica.

A pesar de su baja área superficial (entre 40 a 60 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) los óxidos de titanio se han estudiado en reacciones de HDS por su alta actividad por m<sup>2</sup> de catalizador, sus propiedades óxido – reductoras, pero sobre todo por su alta resistencia mecánica lo que lo convierte en una buena opción para obtener un catalizador resistente a las altas presiones y temperaturas a las que se opera en las unidades industriales.

**1.5.3. Sistema de soporte mixto TiO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** J. Ramírez y colaboradores [39] aseguran que en un sistema de óxidos de Al y Ti, la titania se encuentra dentro de la estructura de espinela de alúmina y el átomo de titanio esta rodeado por 4 átomos de oxígeno con simetría tetraédrica. Asimismo suponen que forma titanato de alúmina con simetría tetraédrica y octaédrica en distribución aleatoria. También aseguran que la actividad catalítica en un sistema NiW aumenta de manera proporcional al contenido de titania en el catalizador [40].

En la búsqueda de mejores propiedades texturales y mecánicas se han llevado a cabo diversas investigaciones sobre este sistema mixto [41, 42, 43] y sus observaciones han originado la optimización de los procesos de preparación e impregnación de la fase activa, algunos de los cuales serán explicados más adelante.

---

---

#### 1.5.4. Método sol-gel para la síntesis de soportes catalíticos.

Este método tiene prometedoras ventajas sobre la precipitación, ofrece mejor control sobre el área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. Además, los alcóxidos comercialmente disponibles permiten la formación de un gran número de geles con alta uniformidad y estabilidad [17]. Las propiedades químicas de los materiales derivados con este método pueden ser manipulados mediante la incorporación de grupos funcionales orgánicos, organometálicos e inorgánicos en la estructura del gel [27].

Los compuestos moleculares que se forman por la co-polimerización de precursores inorgánicos usados en la síntesis sol-gel, forman estructuras sólidas estables a temperaturas bajas de reacción con áreas superficiales altas (hasta  $400 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ), con tamaños de partículas del orden de nanómetros y tiene propiedades físicas y químicas adicionales que los hacen útiles como soportes para catalizadores.

En el proceso los precursores organometálicos y metálicos se mezclan hasta formar una solución homogénea. El precursor organometálico es hidrolizado por medio de la adición de agua, controlando al mismo tiempo el pH y la temperatura de reacción. La síntesis de xerogeles y aerogeles ocurre en dos etapas: la pre-gelación y la post-gelación. Durante la pre-gelación los alcóxidos y precursores metálicos se hidrolizan y condensan para formar un gel (Figura 1.10).

La hidrólisis ocurre cuando se agrega agua al alcóxido, el cual se encuentra disuelto en algún alcohol u otro disolvente, generando así intermediarios oligoméricos del ácido correspondiente al alcóxido usado y otros oligómeros que se transforman en el gel, el cual conserva gran cantidad de agua en la estructura y una microestructura heterogénea cristalina que se encuentra encapsulada dentro del sólido amorfo inicial. En la condensación y polimerización, los alcóxidos (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH) formados durante la hidrólisis para producir metaloxanos (M-O-M). Durante este paso se determinan la estructura primaria y las propiedades del gel. Estas reacciones ocurren de manera simultánea y no compiten entre sí.

---

Mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, se forman partículas coloidales o micelas del orden de los nanómetros de diámetro. Conforme avanzan las reacciones las partículas continúan aumentando de tamaño hasta que se forma el gel del óxido. Posteriormente el disolvente se elimina, ya sea por calentamiento en presencia de aire, lo cual conduce a la formación de un xerogel, o bajo condiciones supercríticas, se produce un aerogel.

A continuación se muestra un esquema representativo de los pasos involucrados en el método de sol-gel.

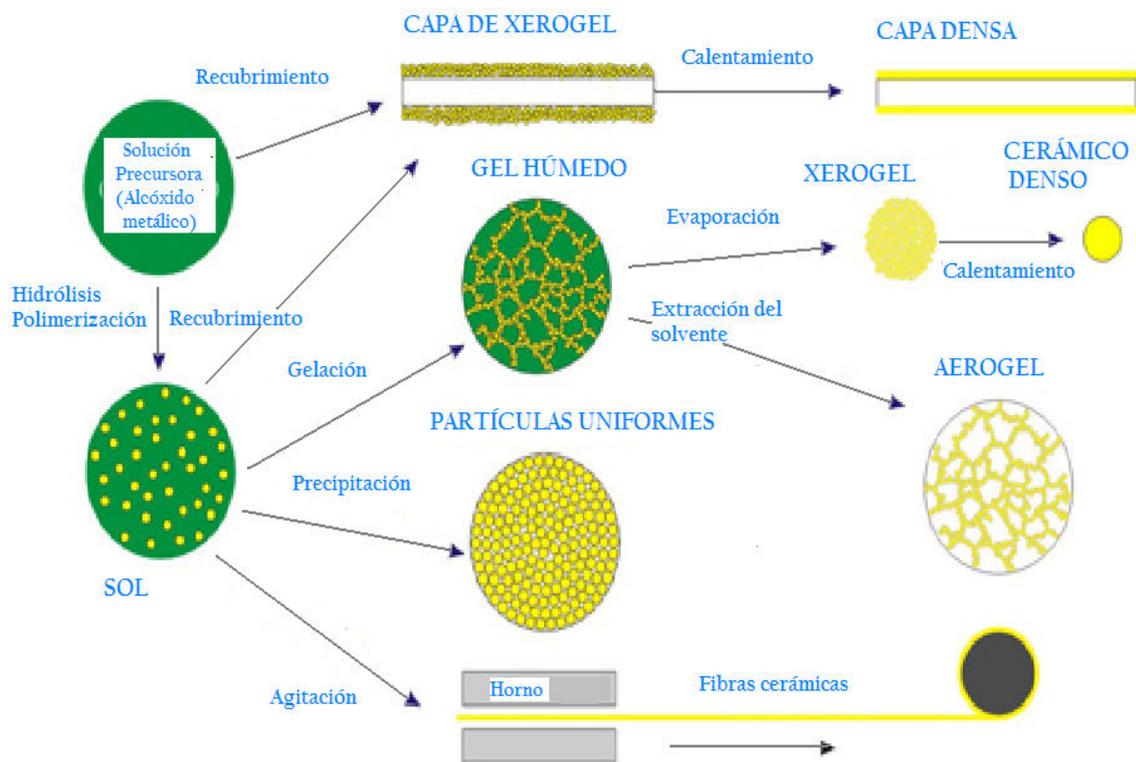


Figura 1.10. Esquema representativo de los pasos involucrados en el método sol-gel.

---

## **CAPÍTULO 2. JUSTIFICACIÓN Y OBJETIVOS.**

### **2.1. Justificación.**

Debido a la necesidad de obtener combustibles con contenidos de azufre que cumplan las normas oficiales vigentes y mejorar el rendimiento en la eliminación de azufre, un gran número de investigaciones tienen como objetivo principal determinar la participación de los átomos promotores de Ni o Co. Además de la formación y caracterización de fases activas que sustituyan a las convencionalmente usadas en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. En este contexto los heteropolioxometalatos presentan características únicas, que los colocan como una alternativa viable para la formación de catalizadores más activos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Es por lo anterior que uno de los objetivos fundamentales de este proyecto de tesis es la síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato soportados en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  como una alternativa viable que permita mejorar el rendimiento en la eliminación de azufre.

### **2.2. Objetivo general.**

Sintetizar catalizadores a base de sales de heteropolimolibdatos de Ni soportadas en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , cuyas propiedades permitan su empleo efectivo en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

### **2.3. Objetivos particulares.**

1. Desarrollar soportes  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la técnica de sol-gel y caracterizarlos por Fisisorción de  $\text{N}_2$ , Potencial  $\zeta$ , Análisis Termogravimétrico, Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis, Espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X para conocer las propiedades superficiales de dichos soportes.
-

- 
2. Determinar los parámetros tales como pH, temperatura, naturaleza del solvente y presencia de contraiones; que permitan obtener heteropolioxometalatos estables y caracterizarlos mediante Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-vis, Espectroscopia Raman, Difracción de Rayos X y Calorimetría Diferencial de Barrido.
  3. Caracterizar los heteropolioxometalato de NiMo soportados para conocer la influencia de las propiedades del soporte de  $95\%TiO_2-5\%Al_2O_3$  en las interacciones de los iones del sistema catalítico mediante Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-vis y Espectroscopía Raman.
  4. Evaluar los catalizadores en la reacción de HDS de DBT para comprobar la efectividad de dichos sólidos en la reducción del contenido de azufre.
-

---

## CAPÍTULO 3. SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA.

### 3.1. Síntesis de los soportes por el método sol-gel.

Los soportes para catalizadores heterogéneos son preparados por métodos químicos húmedos como precipitación o sol-gel. Las principales ventajas del método sol-gel sobre otros procesos de baja temperatura es que proporciona sólidos con alta área superficial específica y una apropiada porosidad en los rangos de meso y macroporos. La estructura sólida es formada, a partir de la solución, mediante la hidrólisis y condensación de las moléculas precursoras en solución [44].

Con el fin de determinar la influencia del contenido de Ti en el soporte, se sintetizaron óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  en concentraciones de 95% $\text{TiO}_2$ -5% $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 100% $\text{Al}_2\text{O}_3$  por el método sol-gel. El Isopropóxido de titanio [ $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ ] y el isopropóxido de aluminio [ $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ ], fueron disueltos en 2-propanol (1 g de isopropóxido/10 mL de 2-propanol), a temperatura y agitación controlada (60 °C y 100 rpm aproximadamente). El gel fue obtenido por hidrólisis agregando  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada gota a gota y secado a 120°C (5°Cmin<sup>-1</sup>) durante 12 horas para obtener el aerogel. Una vez seco, fue homogeneizado y calcinado a 550°C (5°Cmin<sup>-1</sup>) durante 4 horas.

Las cantidades utilizadas de cada precursor para la preparación de 5 gramos de soporte se muestran a continuación en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Cantidades de los precursores utilizadas en la preparación de los soportes  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Soporte	Isopropóxido de Ti (mol)	Isopropóxido de Al (mol)	2-propanol (mL)
95% $\text{TiO}_2$ -5% $\text{Al}_2\text{O}_3$	0.05864	0.00617	200
100% $\text{Al}_2\text{O}_3$	-	0.09807	200

---

---

### 3.2. Síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato por el método de pH swing.

Para la obtención de 2 gramos de heteropolioxometalato de NiMo (HPA-NiMo) en una relación de  $Ni/(Ni+Mo)=0.3$ , se mezclaron 0.00195 moles de  $NiNO_3 \cdot 6H_2O$  y 0.00164 moles de  $NH_4Mo_7 \cdot 4H_2O$  en 15 mL de agua desionizada, dicha solución presentó un pH inicial de 4.5. El heteropolimolibdato de Ni se obtuvo mediante el método de pH swing, ajustando el pH de la solución inicial a un pH básico (con  $NH_4OH$  1M) y posteriormente llevarlo a un pH ácido (con  $HNO_3$  1M).

Las variaciones del pH para las muestras preparadas son las siguientes:

Tabla 3.2. Variación de pH y número de swings para la preparación de cada sal de heteropolioxometalato.

Heteropolioxometalato	Variación de pH	# Swing
NiMo <sub>6</sub> A	10 $\longleftrightarrow$ 3	5
NiMo <sub>6</sub> B	10 $\longleftrightarrow$ 3	3
NiMo <sub>6</sub> C	9 $\longleftrightarrow$ 4	5
NiMo <sub>6</sub> D	9 $\longleftrightarrow$ 4	3

Las muestras fueron deshidratadas, homogeneizadas, y posteriormente secadas a 80, 140, 200, 300 y 400 °C ( $5^\circ Cmin^{-1}$ ).

### 3.3. Preparación de catalizadores por impregnación por llenado de poro.

Para la impregnación de 14% en peso de  $MoO_3$  por gramo del soporte 95%mol  $TiO_2$ -5%mol  $Al_2O_3$ , se agregaron 0.2270 g de la sal tipo heteropolioxometalato en 5 mL de agua desionizada y posteriormente el soporte se agregó a la solución. El catalizador formado se dejó reposar por 24 horas y después fue secado a 120°C ( $5^\circ Cmin^{-1}$ ) durante 4 horas y calcinado a 400°C ( $5^\circ Cmin^{-1}$ ) durante 4 horas.

---

---

### 3.4. Caracterización fisicoquímica.

Debido a que en los nuevos materiales se modifican diferentes parámetros, es necesario llevar a cabo estudios de caracterización para conocer los cambios inducidos en las especies al ser depositadas y como se relacionan esos cambios en la formación de las fases activas.

Las bases de las técnicas de caracterización empleadas en este trabajo se muestran en el Apéndice A.

#### 3.4.1. Determinación de $A_{BET}$ por Fisorción de $N_2$ .

El estudio de Fisorción de  $N_2$  fue realizado en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente, entre 0.10 y 0.15 gramos de cada soporte calcinado y homogeneizado fue sometido a desgasificación a 300 °C por 4 horas.

Para determinar el área superficial específica  $A_{BET}$  se empleó la ecuación del Método Brunauer, Emmet y Teller (BET), cuya ecuación es [45]:

$$A_{BET} = (V_m / 22414) N_a \sigma \quad (9)$$

Donde:

$N_a$  es el número de Avogadro.

$\sigma$  es el área cubierta por una molécula de  $N_2$ .

$V_m$  se puede calcular a partir de:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)p/p_s)} \quad (10)$$

Donde:

$V_{ads}$  es el volumen adsorbido.

$p/p_s$  es la presión relativa.

$c$  es el parámetro relacionado con la interacción adsorbato – adsorbente.

El tamaño de poro se calculó por el Método Baner, Joiyner y Halenda (BJH) mediante una aproximación de la ecuación de Kelvin [45]:

---

---

---

$$\ln(p / p_s) = -(2\gamma\omega_m \cos\theta)/(RT r_c) \quad (11)$$

Donde:

$r_c$  es el radio de poro.

$\gamma$  es la tensión superficial.

$\omega_m$  es el volumen molar del absorbato líquido.

$\theta$  es el ángulo de contacto.

R es la constante de los gases ideales.

T es la temperatura del análisis.

Por su parte, el volumen de poro se determinó usando el método t-plot propuesto por DeBoer y colaboradores [45], a partir de la ecuación siguiente:

$$V_p = (V_f / 22414)M / \rho_l \quad (12)$$

Donde:

$V_f$  es el volumen de  $N_2$  gaseoso necesario para llenar los poros del sólido.

$\rho_l$  es la densidad del absorbato.

### **3.4.2. Determinación del Potencial $\zeta$ .**

Para llevar a cabo las mediciones del PCC se utilizó un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Las muestras fueron preparadas en una suspensión coloidal de 0.5 g de soporte por litro de una solución de KOH 0.1M.

### **3.4.3. Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico.**

El análisis TGA/DSC fue realizado en un equipo Mettler Toledo TGA/DSC-1, usando como referencia Indio (6.6 mg), las muestras fueron calentadas a una velocidad de 5°C por minuto, hasta alcanzar la temperatura final (550 – 600 °C)

---

---

---

#### 3.4.4. Espectroscopía Raman.

Los enlaces metal – oxígeno son activos en Raman por lo que se usó este método espectroscópico para determinar las estructuras (con simetrías tetraédricas y/o octaédricas) de las especies Mo-O presentes en las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato y en los catalizadores soportados. Los espectros Raman fueron obtenidos con un equipo GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs; previamente, las muestras fueron homogeneizadas y tamizadas.

El barrido de las muestras se realizó con potencia láser de 40-300 mW entre 3600-100  $\text{cm}^{-1}$ , con resolución de 2–4  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.4.5. Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta- Visible.

La espectroscopía de reflectancia difusa se usó para determinar la simetría y el entorno de los iones metálicos de transición y proporciona evidencia de enlaces metal – metal.

Los valores de reflectancia para cada muestra fueron tratados con la función de Kubelka - Munk [46], esta función se utiliza para relacionar la intensidad de la reflexión difusa de la muestra, con la intensidad de referencia así como con los coeficientes de absorción molar y el de dispersión, mediante las ecuaciones:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (13)$$

$$R'_{\infty} = \frac{R_{muestra}}{R_{referencia}} \quad (14)$$

Donde:

k es el coeficiente de absorción molar.

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se utilizó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (reflectancia del 99%); las muestras previamente pulverizadas,

---

---

homogeneizadas y tamizadas fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 200 a 1100 nm, y una velocidad de 960 nm min<sup>-1</sup>.

#### **3.4.6. Difracción de Rayos X de polvos.**

Para determinar las fases cristalinas de los componentes activos en las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato se usó un difractómetro Bruker D5005 equipado con un cátodo de cobre CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0.1518$  nm), en el dominio del ángulo  $2\theta = 5^\circ$  a  $70^\circ$  con una velocidad de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ .

#### **3.5. Activación del catalizador.**

La sulfuración de los catalizadores secos y calcinados se realizó en un reactor pyrex con una mezcla de 10% H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> con un flujo de 44 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>S y 22 cm<sup>3</sup>min<sup>-1</sup> de H<sub>2</sub>; a 400°C ( $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) durante 4 horas.

#### **3.6. Evaluación catalítica.**

Los catalizadores activados se valoraron en una reacción modelo de HDS de dibenzotiofeno con 0.05 g de catalizador en un reactor de lecho fijo alimentado con un flujo de  $3 \times 10^{-4} \text{ Lh}^{-1}$  de una solución de 500 ppm de DBT en heptano y un flujo de  $3.5 \text{ Lh}^{-1}$  de H<sub>2</sub> a 30 bar de presión de H<sub>2</sub> y variaciones de temperatura de 300, 310, 320 y 330 °C (últimas 8 horas).

Primero, el sistema se estabilizó por 12 horas; durante las siguientes 8 horas se tomaron muestras de los productos de la reacción cada hora, las cuáles se analizaron en un cromatógrafo Perkin-Elmer AutoSystem XL equipado con un detector de ionización de flama FID y una columna capilar HP-Ultra 2 (L= 24 m, D.I.= 0.32 mm). Para el análisis de los cromatogramas, fue necesario preparar muestras patrón con una concentración conocida de los reactivos y los principales productos de la reacción de HDS de DBT, y así determinar los tiempos de retención de productos y reactivos que se muestran en la Tabla 3.3.

---

---

El heptano fue usado como solvente y el dodecano como referencia interna.

Tabla 3.3. Tiempos de retención de reactivos y productos involucrados en la reacción de HDS de DBT.

Compuesto	Tiempo de retención (min)
Heptano	3.0
Dodecano	5.5
CHB	8.0
BF	9.5
DBT	18.5

El cálculo de conversiones, selectividades y velocidades de reacción se realizó considerando el área bajo la curva de los picos en los cromatogramas obtenidos. De tal manera que la expresión que permite calcular el grado de conversión de reactivos a productos, es:

$$X_A = \frac{\sum A_B}{\sum (A_A + A_B)} \quad (15)$$

Donde:

$A_A$  es el área bajo la curva del reactivo (DBT).

$A_B$  es el área bajo la curva del(os) producto(s).

La ecuación de velocidad de reacción es:

$$-r_A = \frac{F_{A,0} X_{A,S}}{W} \quad (16 \text{ y } 35)$$

Donde:

$F_{A,0}$  es el flujo molar del reactivo.

$W$  es el peso del catalizador.

---

---

De igual manera se realizó el cálculo de la energía de activación ( $E_a$ ) de los catalizadores de ambas series. Considerándolo como un parámetro comparativo de la energía mínima necesaria para llevar a cabo la hidrosulfuración del DBT de cada catalizador, se ajustó la ecuación de Arrhenius como una ecuación de una línea recta, de tal manera que:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (17 \text{ y } 39)$$

Donde

$k$  es la constante de velocidad de reacción.

$R$  es la constante de los gases ideales.

$A$  es el factor preexponencial.

Las consideraciones para el uso de estas ecuaciones se engloban en el Apéndice B.

---

---

## **CAPÍTULO 4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

La actividad de los catalizadores depende de la estabilidad que les proporcione el soporte. Diversos estudios han utilizado a los óxidos mixtos de titanio y aluminio como soportes para distintos catalizadores [39, 40]. A pesar de que el óxido de aluminio ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) proporciona una adecuada porosidad y área superficial que permite la dispersión de las fases activas, este tipo de soporte no proporciona la estabilidad térmica necesaria para procesos a altas temperaturas. Se sintetizaron óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que se espera que la estabilidad térmica del  $\text{TiO}_2$  en su fase anatasa en combinación con las propiedades de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  permita obtener un sólido que proporcione las características químicas y texturales adecuadas para poder soportar a las sales de heteropolioxometalato.

A continuación se presentan los resultados de la caracterización de los soportes en función al contenido de  $\text{TiO}_2$ .

### **4.1. Fisisorción de $\text{N}_2$ y área BET.**

Las isothermas de adsorción – desorción obtenidas en el análisis de Fisisorción de  $\text{N}_2$  permiten conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Además, esta técnica de caracterización permite calcular el área superficial BET, el tamaño y volumen de poro.

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran las isothermas de adsorción – desorción para el soporte  $100\%\text{Al}_2\text{O}_3$  y el soporte  $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ .

La isoterma de adsorción Tipo IV de ambos soportes puede ser asociada a la presencia de sólidos mesoporosos [45]. Según la IUPAC ambos soportes presentan histeresis Tipo H1 que pueden ser asociadas a la presencia de conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos, de tamaño y forma uniforme [45].

---

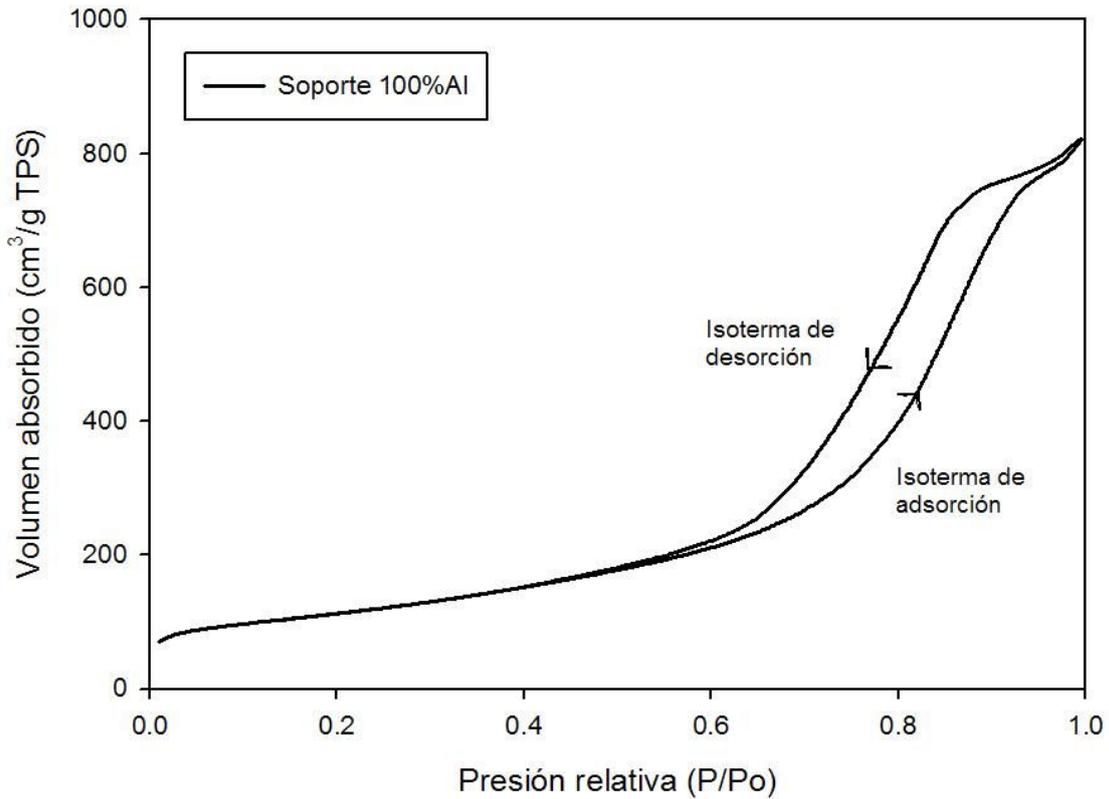


Figura 4.1. Isothermas de adsorción – desorción del soporte 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado.

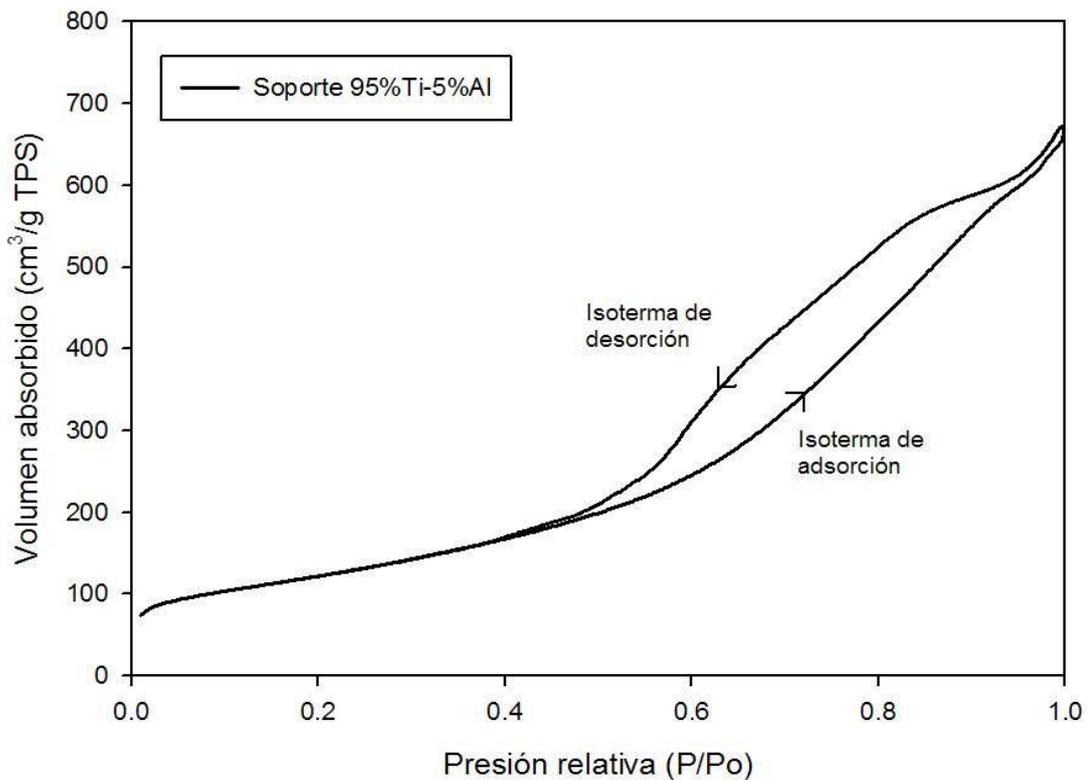


Figura 4.2. Isothermas de adsorción - desorción del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado.

---

Las propiedades texturales obtenidas de los sistemas de los soportes se presentan en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados.

<b>Soporte</b>	<b>Área superficial BET (m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Volumen de poro (cm<sup>3</sup>g<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tamaño de poro (Å)</b>
95%TiO <sub>2</sub> -5%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	318	0.56	51
100% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	398	1.28	83

A partir los datos anteriores puede observarse una disminución del área superficial BET, el volumen y tamaño de poro, para el soporte con alto contenido de TiO<sub>2</sub> si se compara con el de 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; a pesar de esta diferencia, ambos sólidos presentan una superficie conformada por mesoporos por lo que es posible afirmar que el método sol-gel permite obtener óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con un área superficial adecuada para el proceso de HDS.

#### **4.1.2. Efecto del Ti sobre la carga superficial del soporte de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Potencial $\zeta$ .**

Para poder predecir las distintas interacciones entre los iones de la solución y el soporte durante el proceso de impregnación, es preciso conocer la distribución de carga en la superficie del soporte, es decir, la cantidad de sitios activos ácidos o básicos. Puede considerarse que a pH bajo la cantidad de protones aumenta y, por lo tanto, las cargas negativas superficiales de los óxidos se saturan hasta potenciales positivos. A pH alto, aumenta la cantidad de hidroxilos y las cargas positivas superficiales de los óxidos se saturan hasta potenciales negativos.

Debido a que el punto isoeléctrico es independiente de la fuerza iónica de la solución de KOH en la que se disuelven los soportes, se considera que el punto de carga cero es el mismo que el punto isoeléctrico, el cuál puede ser asociado con el pH neto superficial de los soportes.

---

---

A continuación se muestra la variación del potencial  $\zeta$  de las soluciones coloidales de los soportes preparadas como se indica en el apartado 3.4.2.

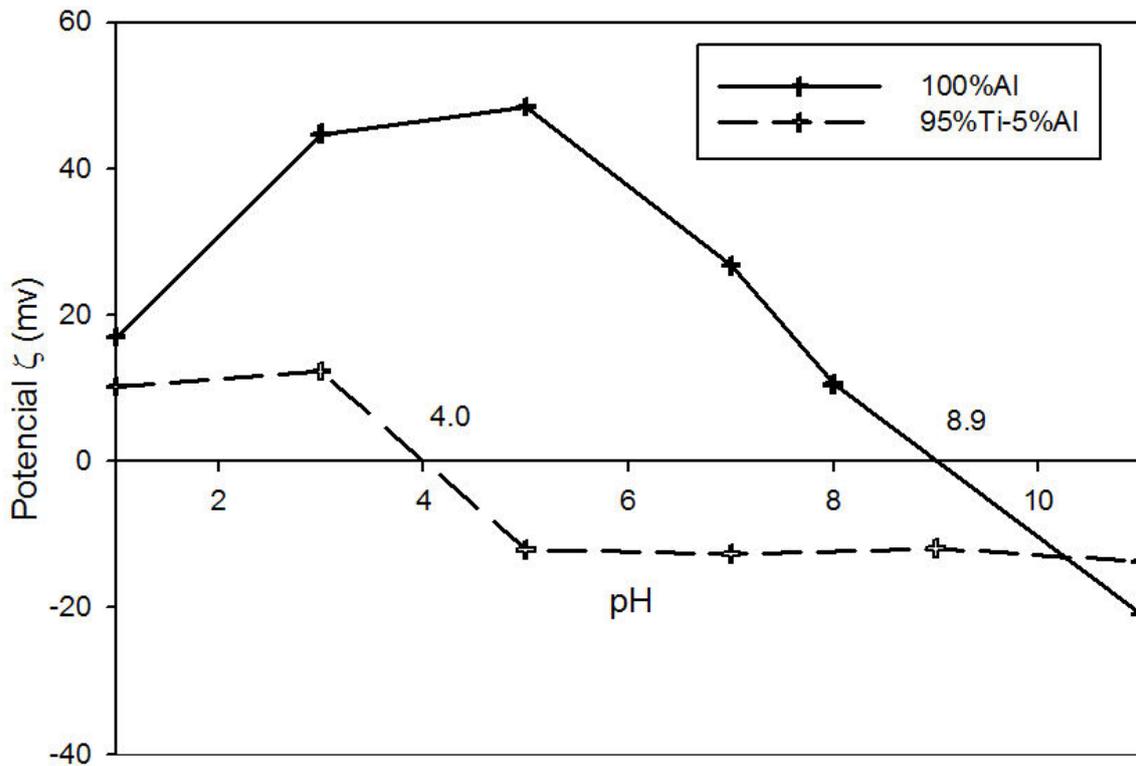


Figura 4.3. Variación del potencial  $\zeta$  de los soportes  $100\%Al_2O_3$  y  $95\%TiO_2-5\%Al_2O_3$  en una solución coloidal en función del pH.

La Figura 4.3 muestra que el óxido de 100%Al presentó el mayor PCC, por lo que tiene mayor carácter básico ( $pH = 8.9$ ), mientras que el óxido de  $95\%TiO_2-5\%Al_2O_3$  presenta el menor PCC, siendo el de mayor carácter ácido; es decir que la adición de  $TiO_2$  provoca un cambio significativo en el pH neto superficial. Estos parámetros son importantes para conocer la influencia del pH neto superficial en la distribución de las especies de NiMo durante el proceso de impregnación.

---

---

### 4.3. Espectroscopía Raman de los soportes calcinados.

Para continuar con la caracterización de los soportes, es deseable determinar si los sólidos obtenidos por el método sol-gel, presentan la estructura cristalina deseada. Es decir, se pretende observar a la alúmina en su fase  $\gamma$  o a la titania en su fase Anatasa, debido a que los soportes que representan estas fases han sido probados como efectivos en la dispersión de las fases activas de los catalizadores para hidrodesulfuración. Con el objetivo de establecer la permanencia de las especies de Anatasa en el soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con la calcinación se hizo un análisis por espectroscopía Raman para identificar las bandas características de esta fase y se muestran en la Figura 4.4.

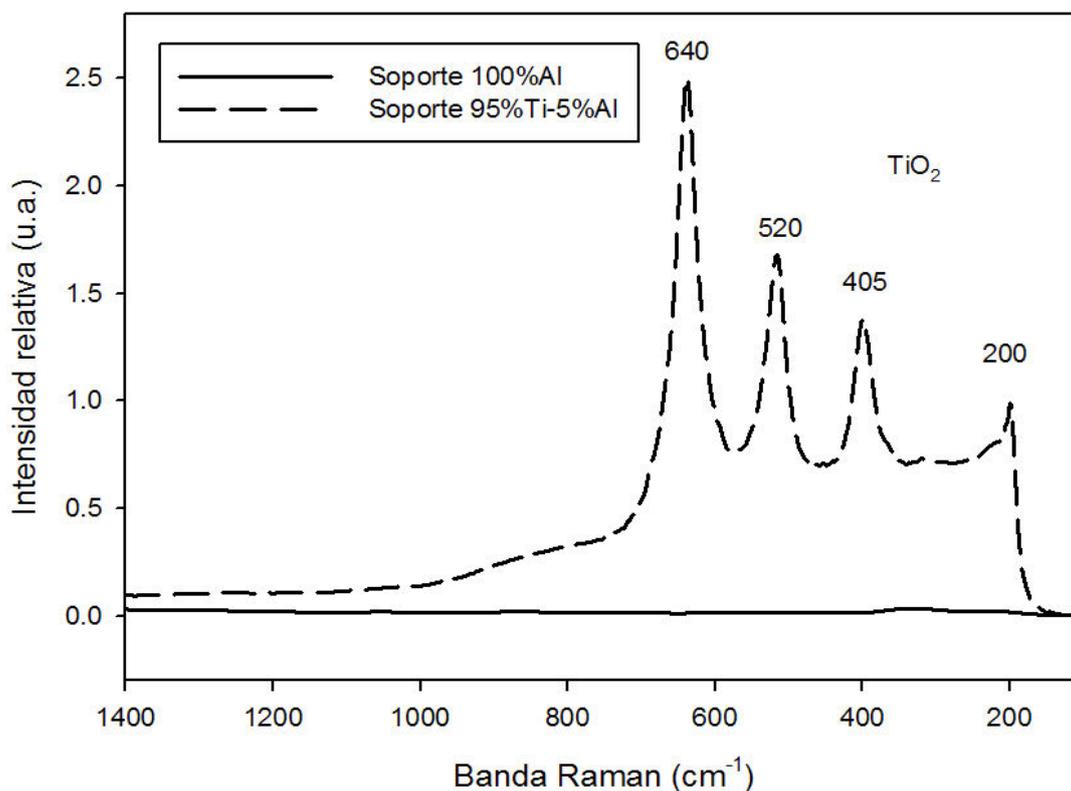


Figura 4.4. Espectros Raman de los soportes 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados.

El soporte 100%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presenta bandas Raman características, mientras que el soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, presenta bandas características de TiO<sub>2</sub> en fase Anatasa a 640, 520 y 405 cm<sup>-1</sup>[37] para el modo de vibración Ti-O; cabe

---

---

mencionar también que la banda a  $200\text{ cm}^{-1}$  puede ser asociada al modo de vibración O-Ti-O.

#### 4.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los soportes calcinados.

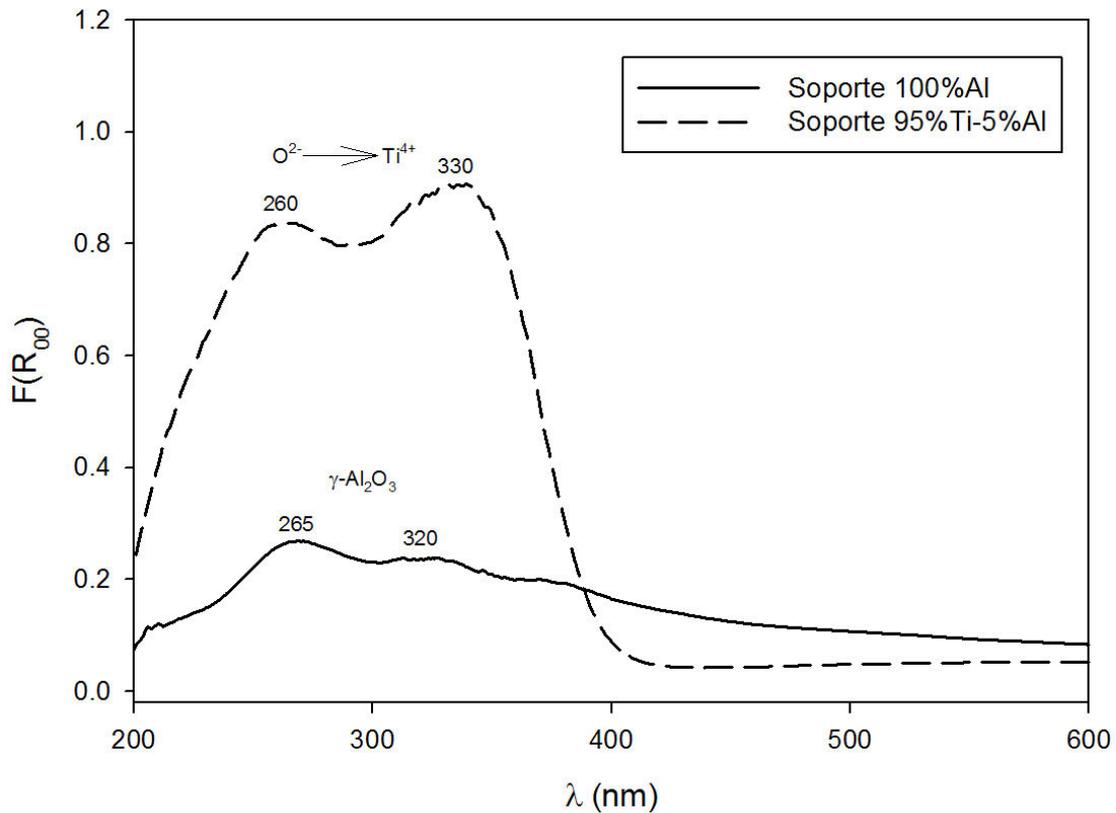


Figura 4.5. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los soportes  $100\%\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinados

La Figura 4.5 muestra los espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de los soportes calcinados; el soporte  $100\%\text{Al}_2\text{O}_3$  presenta bandas entre 265 – 320 nm relacionadas con la presencia de  $\gamma$ -alúmina [39]; mientras que para el soporte  $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$  calcinado, las bandas de  $\gamma$ -alúmina se encuentran traslapadas por bandas atribuidas a transferencias de carga  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  entre 260 – 330 nm [38].

---

---

#### 4.5. Difracción de Rayos X del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para determinar la estructura cristalina del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el difractograma obtenido (Figura 4.6) se compara con la ficha JCPDS-ICDD.

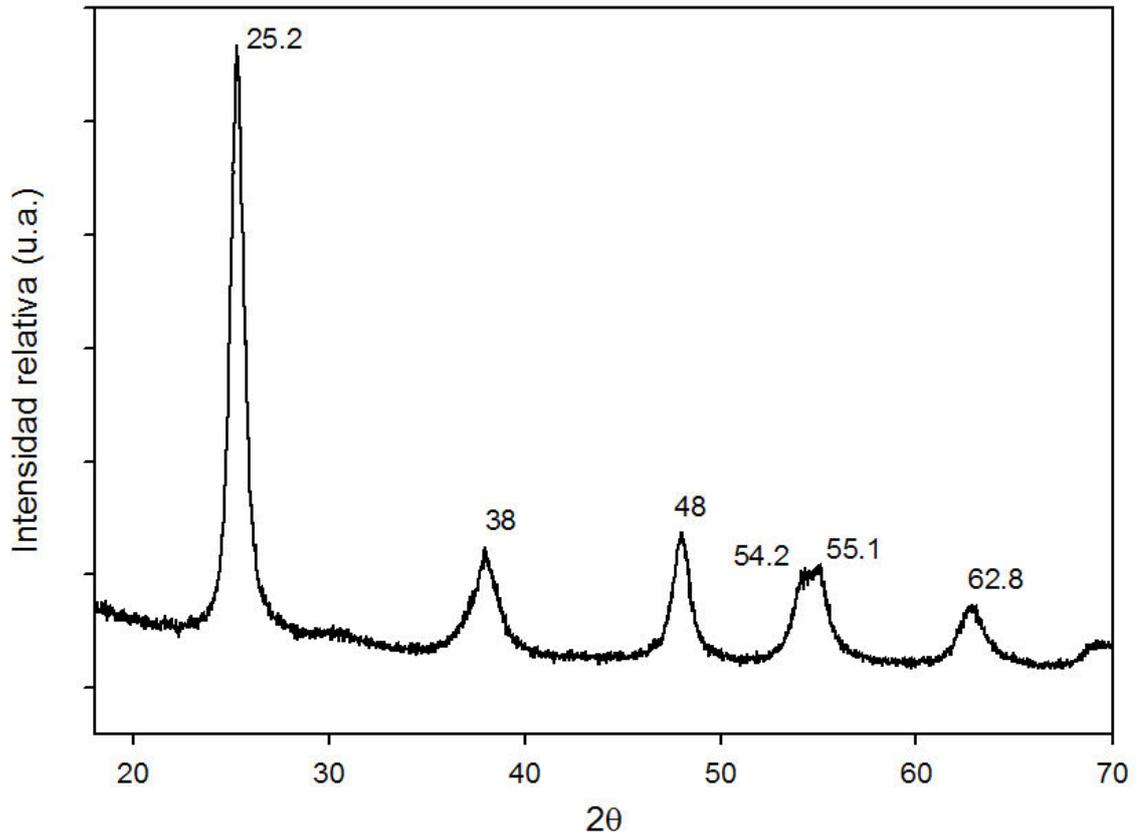


Figura 4.6. Difractograma del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado.

En la Tabla 4.2, se muestran los picos de difracción de rayos X característicos del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 4.2. Picos en 2θ característicos del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinado.

<b>Especie</b>	<b>Referencia. Ficha JCPDS-ICDD</b>	<b>2θ</b>
TiO <sub>2</sub> (Anatasa)	00-021-1272	25.2, 48, 38, 54.2, 55.1, 62.8

---

---

Puede observarse que el sólido con alto contenido de  $\text{TiO}_2$  presenta picos en  $2\theta$  característicos de  $\text{TiO}_2$  en su fase Anatasa (Ficha JCPDS-ICDDS), lo que concuerda con los resultados obtenidos por espectroscopia Raman: por el método de difracción de rayos X no fue posible elucidar picos de característicos de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  lo cual puede deberse a que la titania esta cubriendo completamente a la alúmina perdiendo su cristalinidad y, al bajo contenido de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en esta matriz de óxidos mixtos.

De igual manera, se corrobora que el método sol- gel favorece la obtención de la estructura cristalina esperada.

#### 4.6. Efecto de la adición de Ti en la estabilidad térmica del soporte del $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$ . Análisis Termogravimétrico.

Una vez obtenido un sólido con las características químicas y texturales deseables, es necesario determinar la estabilidad del soporte sintetizado, ya que la temperatura es un factor muy importante en los procesos de hidrot ratamiento. Para determinar la estabilidad térmica del soporte con alto contenido de Ti se realizó el estudio de análisis termogravimétrico, esperando que no existan pérdidas significativas de peso durante el calentamiento de la muestra hasta  $600^\circ\text{C}$ .

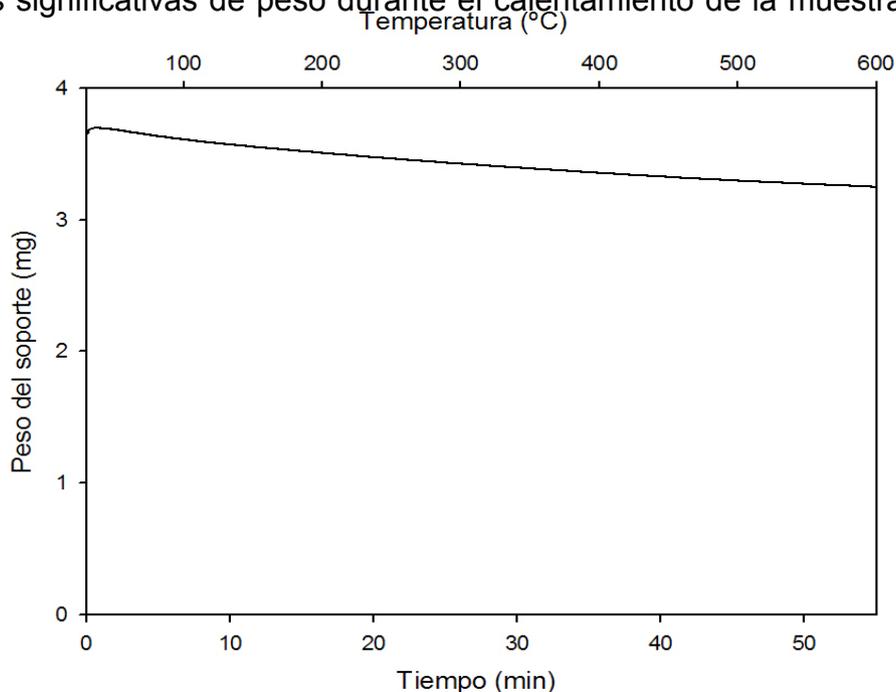


Figura 4.7. Termograma del soporte  $95\%\text{TiO}_2\text{-}5\%\text{Al}_2\text{O}_3$  en el rango de temperatura de  $30$  a  $600^\circ\text{C}$  ( $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ).

---

---

El termograma de la Figura 4.7 del sólido 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> muestra que el soporte no presenta una pérdida significativa de peso (del 9% aproximadamente), entre 30 – 600 °C, por lo se considera que el sólido es termoestable en este rango de temperatura. Se puede afirmar entonces, que la adición de Ti a la matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le confiere estabilidad térmica. Por lo que este soporte presenta las características necesarias para ser utilizado en la síntesis de catalizadores eficientes en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

#### **4.7. Conclusiones parciales.**

- El método sol-gel permite obtener óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con altas áreas superficiales, volumen y tamaño de poro adecuados, en el rango de los mesoporos.
  - El pH neto superficial del soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es de carácter ácido.
  - El sólido con mayor concentración de Ti presenta estructuras cristalinas de TiO<sub>2</sub> en su fase Anatasa, y debido al bajo contenido de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presentó ninguna estructura cristalina en fase  $\gamma$ . Lo anterior fue corroborado por espectroscopía y difracción de rayos X.
  - La adición de Ti a la matriz de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, le confiere estabilidad térmica al soporte de óxidos mixtos.
  - El soporte de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta las características necesarias (alta área superficial y estabilidad térmica), para ser utilizado en la síntesis de catalizadores eficientes en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
-

---

## **CAPÍTULO 5. CARACTERIZACIÓN DE LOS HETEROPOLIOXOMETALATOS DE NiMo. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

El desarrollo de nuevos catalizadores implica el estudio de la síntesis, el análisis del mecanismo de reacción y la caracterización fisicoquímica (composición y estructura) de las nuevas estructuras sintetizadas para posteriormente realizar un test catalítico y comprobar su efectividad en la remoción de distintas moléculas modelo.

Para optimizar el método de síntesis de las sales de heteropolioxometalato y como parte de la caracterización fisicoquímica, se realizó un análisis para determinar en que medio las especies de Ni y Mo continúan interactuando al momento de la impregnación, es decir, que solvente permite conservar la estructura del heteropolioxometalato después de soportarlo.

Para lo anterior, se probaron dos disolventes polares: agua y metanol (siendo el metanol el más polar de los dos). Se espera que las especies de NiMo disueltas en agua se conserven sin destruir la interacción entre los iones de estas especies activas.

Es importante señalar que se observó que los heteropolioxometalatos de NiMo se disolvieron en ambos solventes. Por lo que las diferencias en cada uno de los sistemas deberá ser determinado mediante la identificación de las especies mediante espectroscopía.

### **5.1. Efecto del solvente en la conservación de la estructura del heteropolioxometalato.**

Para determinar que solvente permite conservar la estructura de los heteropolimolibdatos; estos fueron disueltos en agua desionizada y metanol, y posteriormente secados a 80°C por considerarse que los espectros de las especies de Ni y Mo cuando los sólidos se encuentran secos a bajas temperaturas son representativos de las interacciones de las especies en solución.

A continuación se muestran los espectros de los sólidos sometidos a este proceso.

---

---

### 5.1.1. Espectroscopía Raman de los heteropolioxometalatos disueltos en agua y metanol.

A partir de los espectros Raman de la Figuras 5.1 y 5.2 puede observarse que los sólidos disueltos en metanol presenta bandas del ion  $\text{NO}_3^-$  a  $1044 \text{ cm}^{-1}$  aproximadamente [47], pero ninguna banda significativa de especies de Mo; mientras que cuando los heteropolimolibdatos son disueltos en agua desionizada, se observan bandas de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  de coordinación octaédrica en  $928 \text{ cm}^{-1}$  y bandas de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  de coordinación octaédrica aproximadamente a  $961 \text{ cm}^{-1}$  [48]. A continuación se muestra los espectros Raman de las 4 sales de heteropolioxometalatos preparadas por el método de pH swing y secas a  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

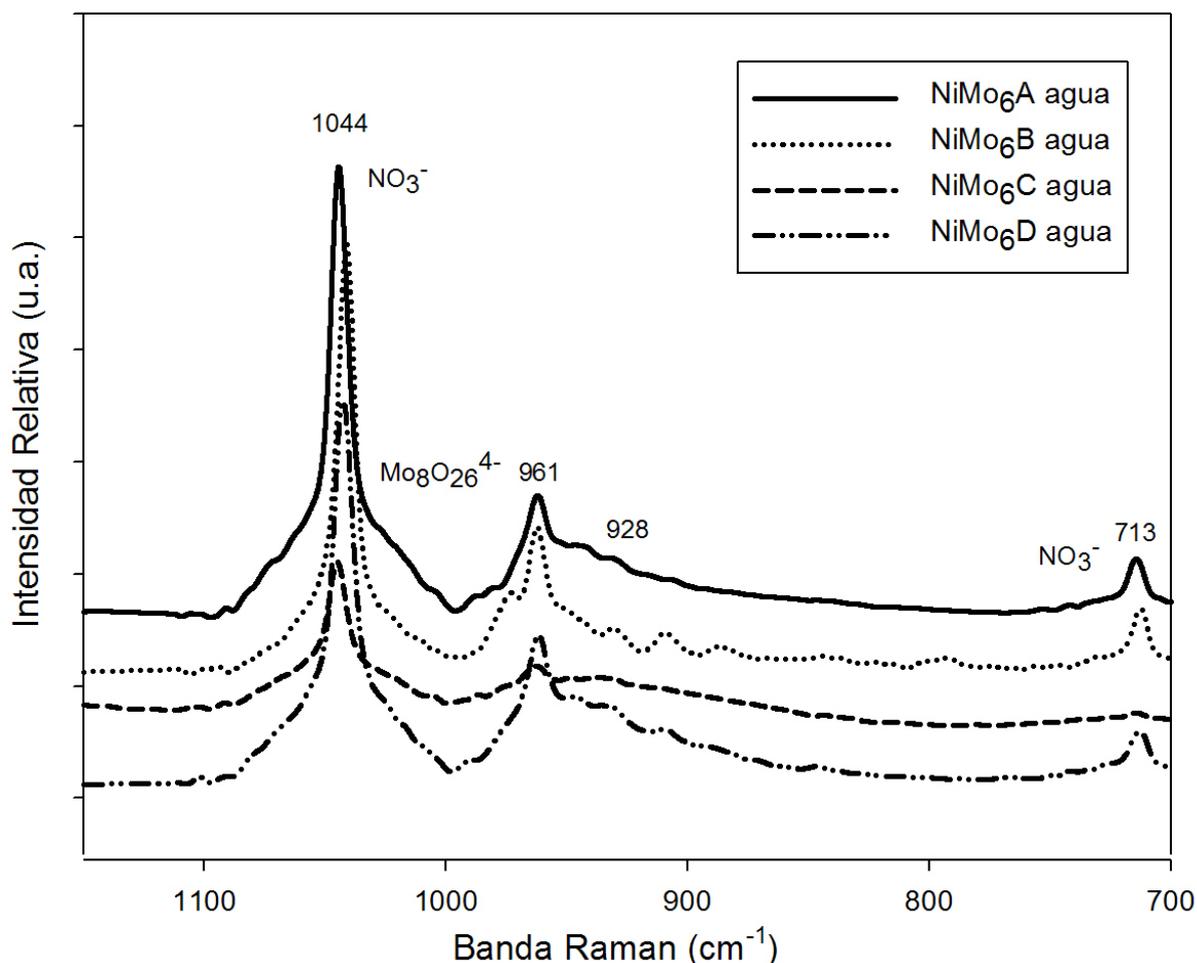


Figura 5.1. Espectros Raman de los heteropolimolibdatos NiMo<sub>6</sub>A, NiMo<sub>6</sub>B, NiMo<sub>6</sub>C y NiMo<sub>6</sub>D; disueltos en agua desionizada.

---

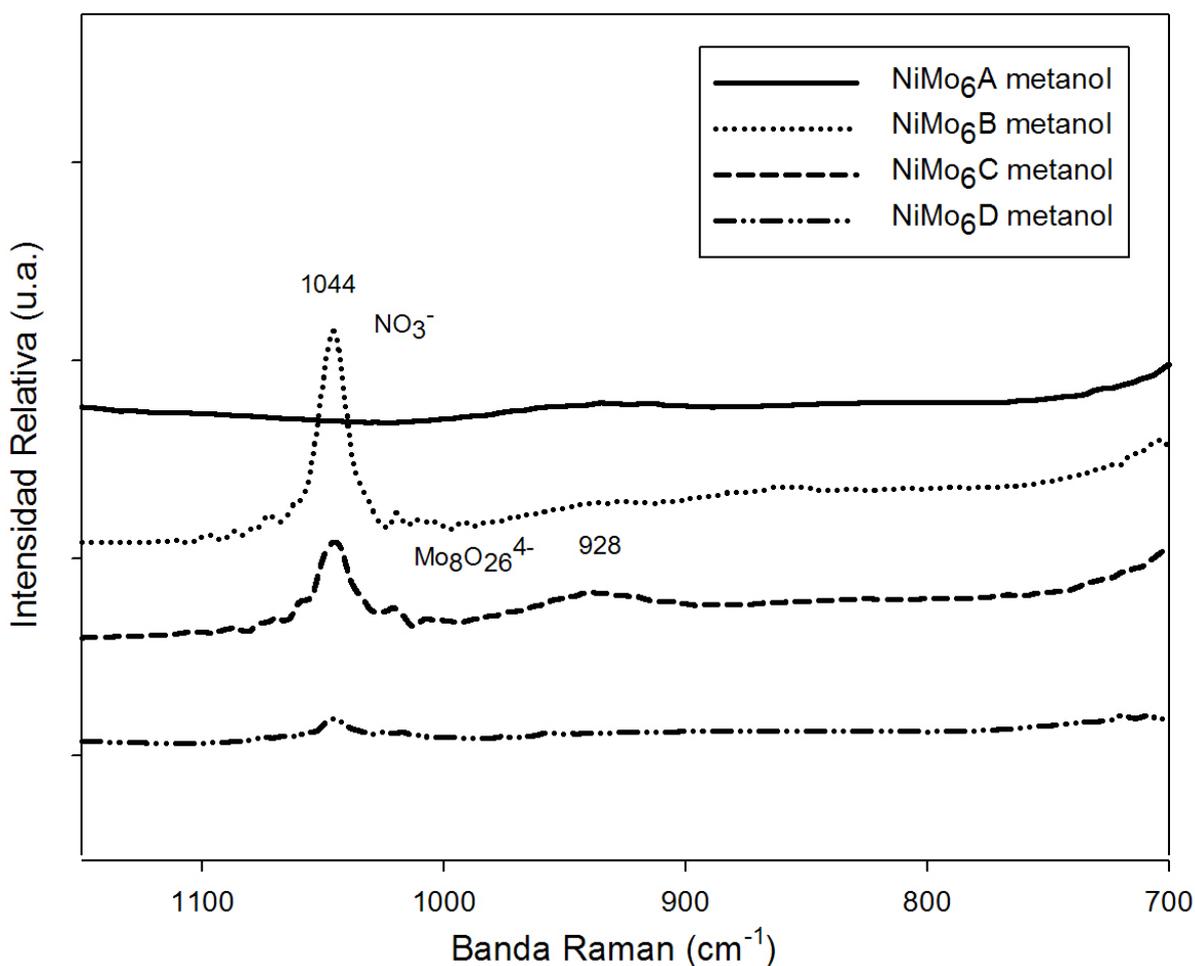


Figura 5.2. Espectros Raman de los heteropolimolibdatos NiMo<sub>6</sub>A, NiMo<sub>6</sub>B, NiMo<sub>6</sub>C y NiMo<sub>6</sub>D; disueltos en metanol.

Por el momento, no es posible determinar la influencia del tipo de solvente en la presencia de las especies superficiales de Ni y Mo, ya que mediante Espectroscopia Raman solo fue posible identificar las especies de Mo; se espera que el estudio por Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis de las especies de Ni permita determinar una diferencia significativa en la presencia de las especies en función del solvente usado en el proceso de impregnación.

---

### 5.1.2. Espectroscopía UV-Vis de los heteropolioxometalatos disueltos en agua y metanol.

En este caso la espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis permite determinar la coordinación del  $\text{Ni}^{2+}$  en los heteropolioxometalatos preparados. A continuación se muestra los espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis de las 4 sales de heteropolioxometalatos preparadas por el método de pH swing y secas a  $80\text{ }^\circ\text{C}$ .

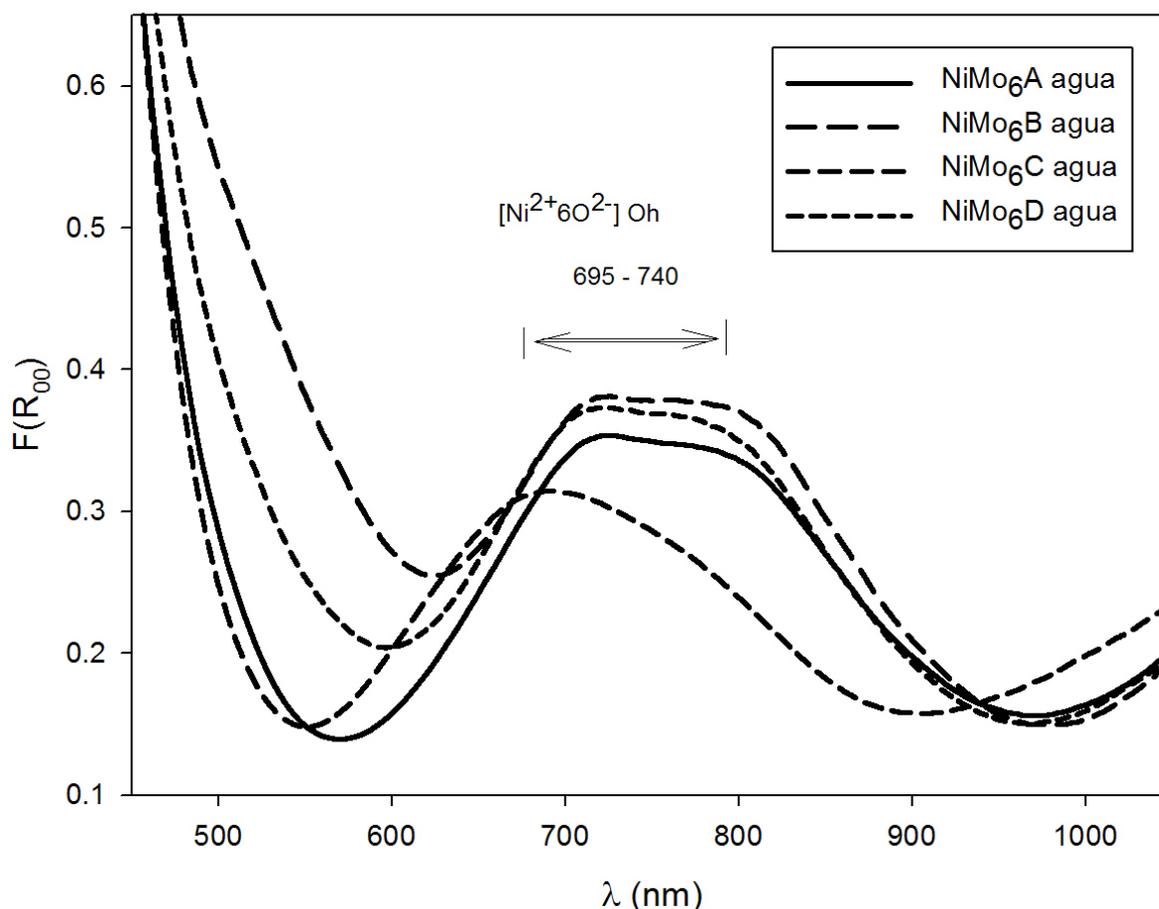


Figura 5.3. Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis de los heteropolimolibdatos  $\text{NiMo}_6\text{A}$ ,  $\text{NiMo}_6\text{B}$ ,  $\text{NiMo}_6\text{C}$  y  $\text{NiMo}_6\text{D}$ ; disueltos en agua desionizada.

A partir de los espectros UV-Vis de la Figura 5.3; se puede considerar que la coordinación del  $\text{Ni}^{2+}$  en las sales de  $\text{NiMo}$  no se modifica por efecto del solvente empleado en el proceso de impregnación; se pueden identificar las especies  $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$  con simetría local octaédrica entre 695 y 740 nm [43, 49] para todas las sales de  $\text{NiMo}$  disueltas en agua desionizada, mientras que se observan bandas

---

---

de menor intensidad cuando los heteropolioxometalatos fueron disueltos de metanol (ver Figura 5.4)

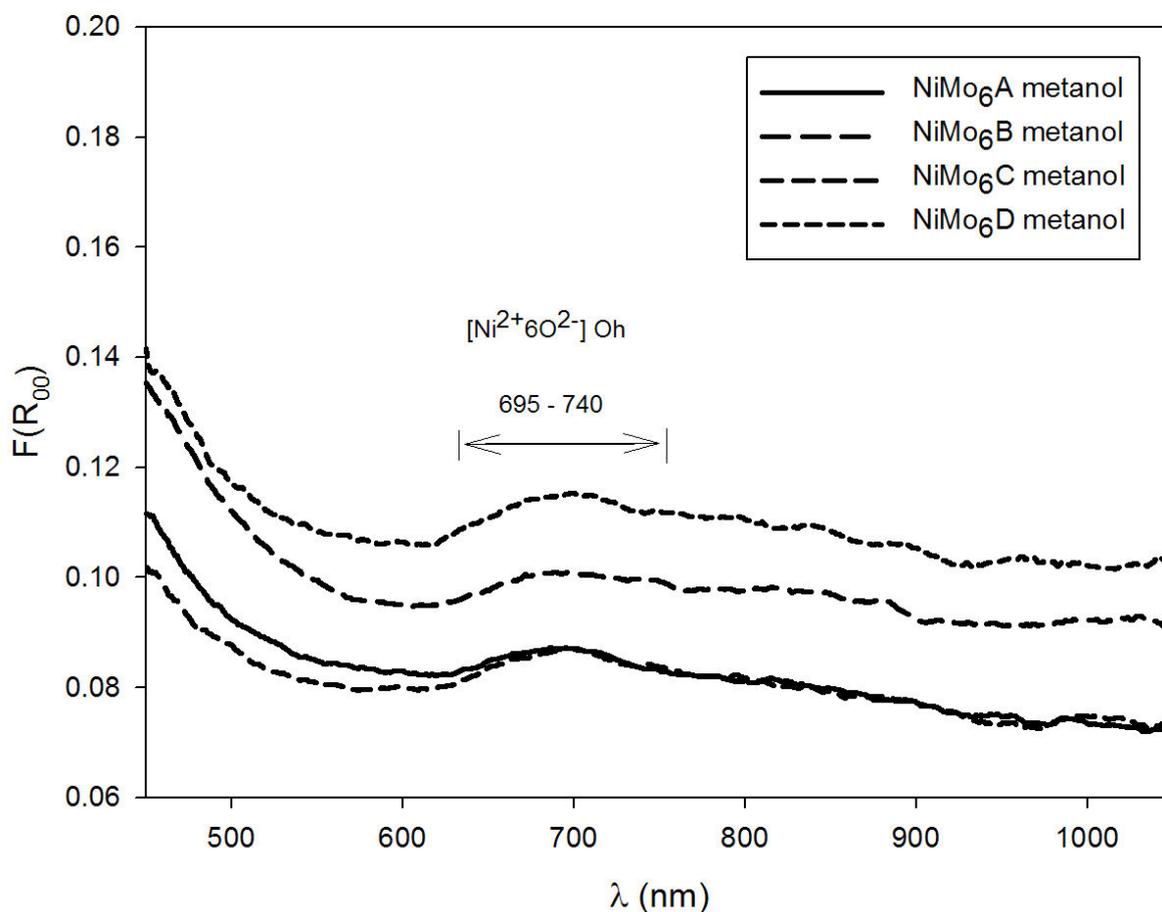


Figura 5.4. Espectros de Reflectancia Difusa UV-vis de los heteropolimolibdatos NiMo<sub>6</sub>A, NiMo<sub>6</sub>B, NiMo<sub>6</sub>C y NiMo<sub>6</sub>D; disueltos en metanol.

Es importante señalar que a partir del análisis por espectroscopia Raman y de Reflectancia Difusa UV-Vis no pudo asociarse la influencia del número de swings durante el método de preparación en la presencia de las especies NiMo en los heteropolioxometalatos. Considerando que a mayor número de swings, la interacción de los iones de Ni y Mo será mayor, se seleccionaron los sólidos NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C que fueron preparados con un número mayor de swings que sus análogos (ver apartado 3.2.). Lo anterior permite simplificar también la caracterización de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato y su evaluación en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

---

## 5.2. Efecto de la temperatura en la conservación de la estructura del heteropolioxometalato.

Otro aspecto importante en la caracterización de los heteropolioxometalatos es la influencia de la temperatura en la conservación de su estructura. Las sales  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y  $\text{NiMo}_6\text{C}$  disueltas en agua desionizada fueron secadas a 80, 140, 200, 300 y 400 °C ( $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ ) y posteriormente caracterizadas por Espectroscopia Raman y Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.

### 5.2.1. Espectroscopia Raman de las especies $\text{NiMo}_6\text{A}$ y $\text{NiMo}_6\text{C}$ .

Las Figuras 5.5 y 5.6 muestran los espectros Raman de las especies  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y  $\text{NiMo}_6\text{C}$  en función de la temperatura de secado.

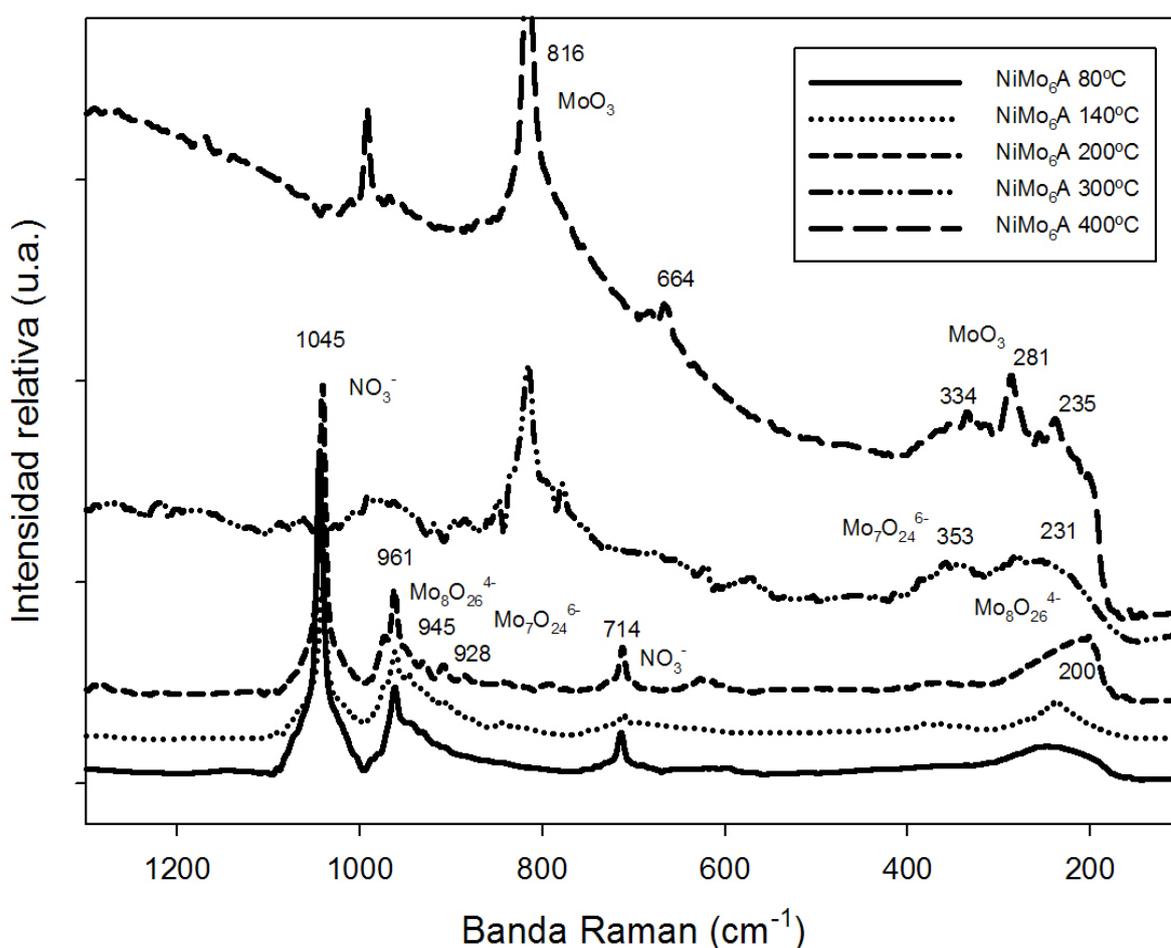


Figura 5.5. Espectros Raman del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{A}$  seco a 80, 140, 200, 300 y 400 °C.

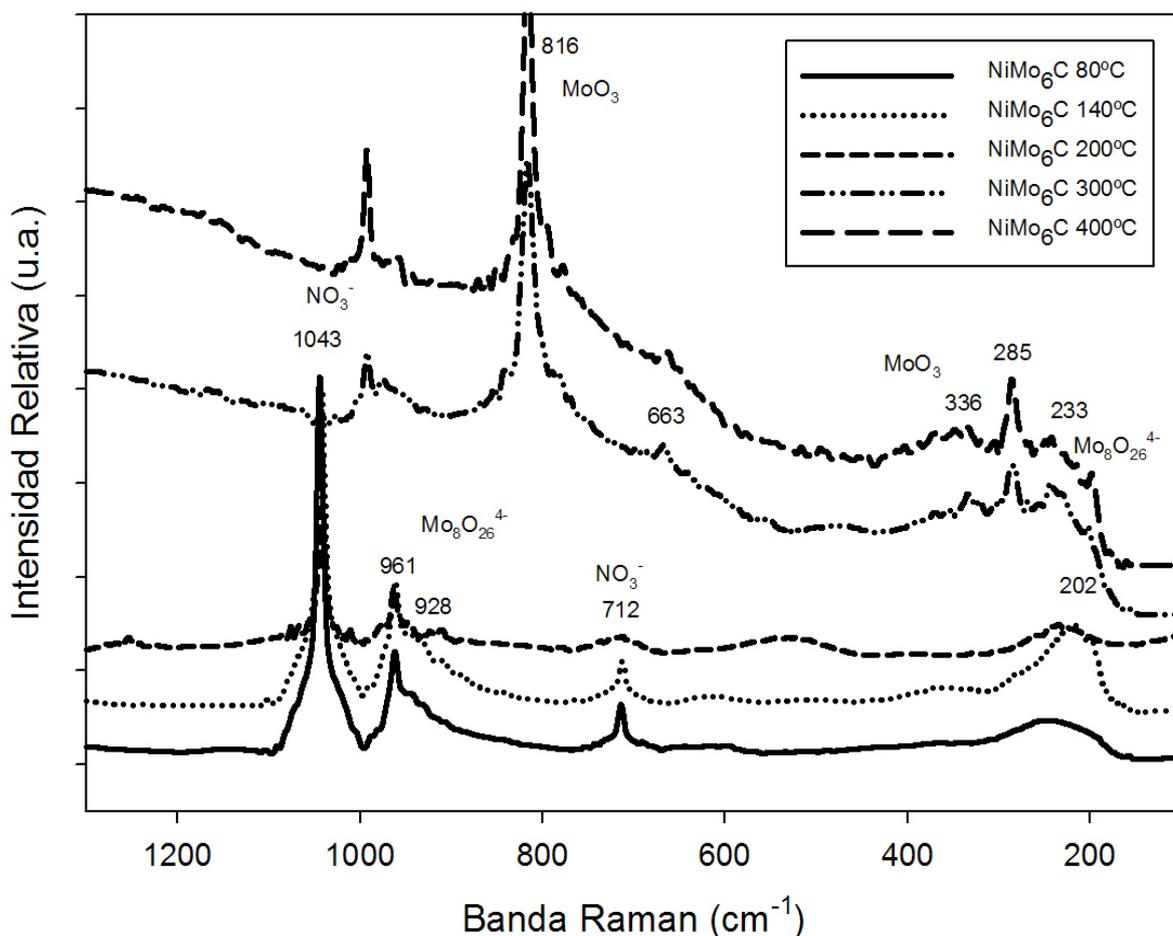


Figura 5.6. Espectros Raman del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$  seco a 80, 140, 200, 300 y 400 °C.

Como puede observarse en las Figuras 5.5 y 5.6, cuando los heteropolioxometalatos  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y  $\text{NiMo}_6\text{C}$  son secados a 80, 140 o 200°C; sus espectros Raman muestran bandas a 1043, 714 y 712  $\text{cm}^{-1}$  características de la presencia del ion  $\text{NO}_3^-$  [47], bandas a 961, 928, 202 y 200  $\text{cm}^{-1}$  características de la presencia de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  de coordinación octaédrica [31], además de una banda a 945  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de  $\text{NiMo}_6\text{A}$ , característica de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  de coordinación octaédrica [48]. A 300°C, el heteropolioxometalato presenta bandas a 353, 233 y 231  $\text{cm}^{-1}$ , que podrían ser asociadas a la presencia de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  de coordinación octaédrica [43], además de la presencia de bandas a 980 y 816  $\text{cm}^{-1}$  asociadas a la formación de  $\text{MoO}_3$  cristalino, cuya presencia aumenta a 400°C con bandas adicionales a 663, 664, 336, 334 y 281  $\text{cm}^{-1}$  [50], lo que indica que a temperaturas mayores a 200°C, ocurre una reestructuración de los heteropolimolibdatos de Ni que provoca la pérdida de especies de Mo catalíticamente activas.

---

### 5.2.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de las especies NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C.

El análisis por espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolioxometalatos secos a distintas temperaturas permite determinar como afecta la temperatura de secado en la coordinación del catión Ni<sup>2+</sup>.

Los espectros UV-Vis de los sólidos NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C de las Figuras 5.7 y 5.8 muestran bandas entre 705 – 740 nm, asociadas a la presencia de la especie [Ni<sup>2+</sup>6O<sub>2</sub>] de coordinación octaédrica [43], cuando estos son secados a 80, 140 o 200°C.

Pueden observarse también, las bandas a 970 nm asociadas a la presencia del catión Ni<sup>2+</sup> con una coordinación tetraédrica distorsionada para los heteropolimolibdatos de Ni que fueron secados a 300 o 400°C.

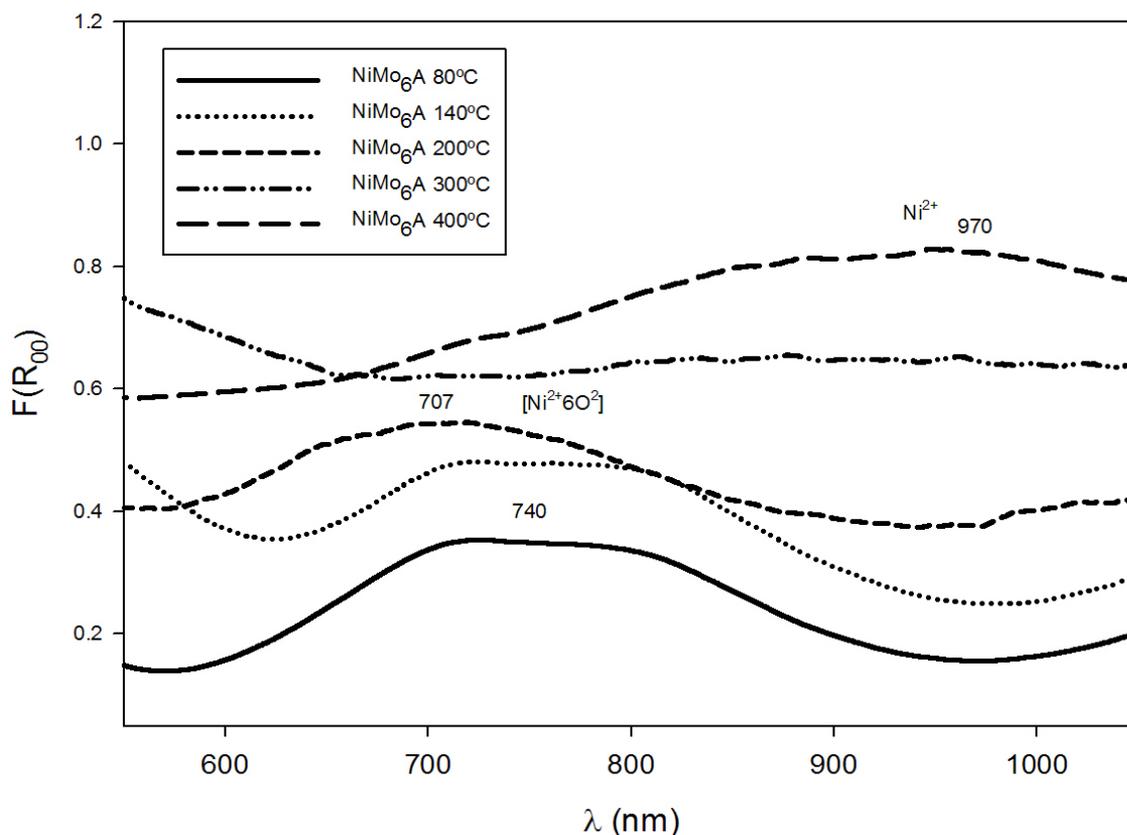


Figura 5.7. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis del heteropolimolibdato NiMo<sub>6</sub>A seco a 80, 140, 200, 300 y 400 °C.

---

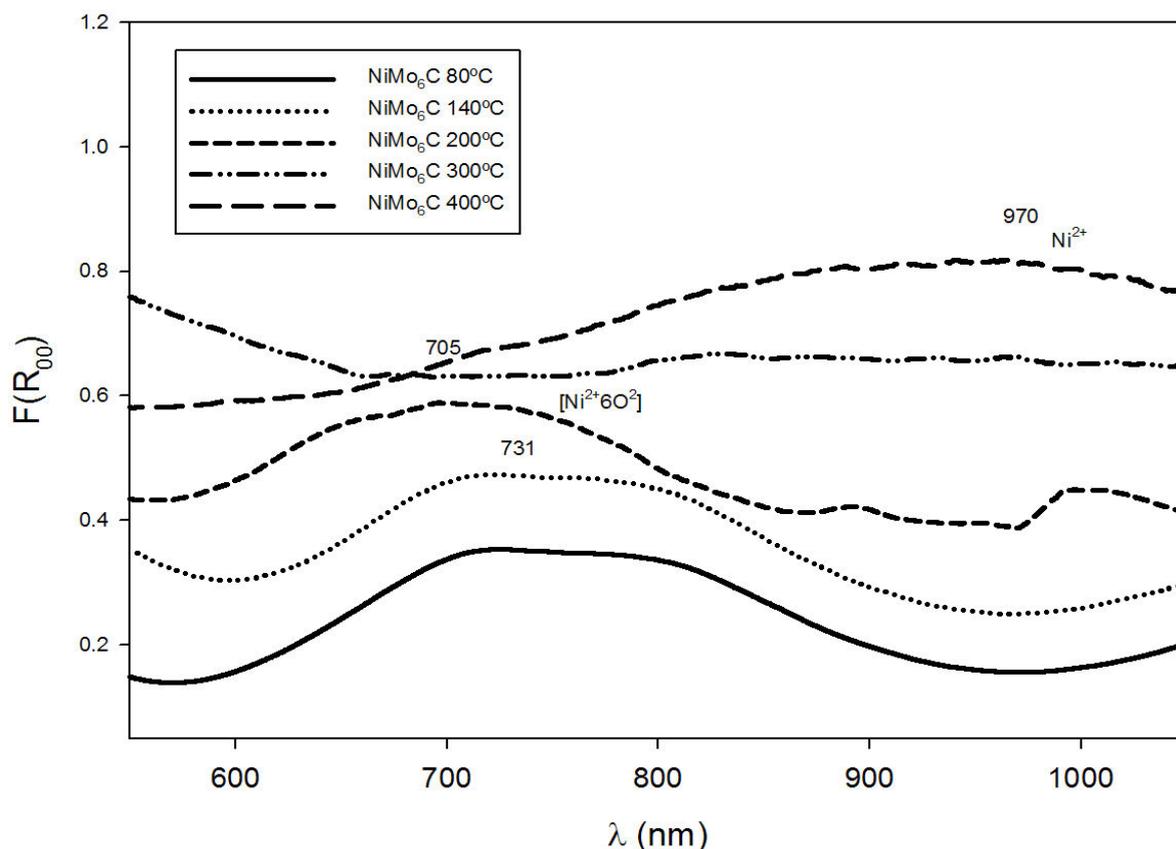


Figura 5.8. Espectros de Reflectancia Difusa UV-Vis del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$  seco a 80, 140, 200, 300 y 400 °C.

En base a los espectros Raman y de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolimolibdatos de Ni secos a distintas temperaturas, fue posible confirmar que se conserva la estructura del heteropolimolibdato de Ni hasta 200°C aproximadamente; una posible reestructuración de las especies superficiales en las sales de heteropolioxometalato origina la formación de  $\text{MoO}_3$  cristalino a temperaturas más elevadas.

### 5.3. Difracción de Rayos X de polvos de los heteropolioxometalatos de Ni y Mo.

Mediante la técnica de difracción de rayos X se identificaron las especies superficiales de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato y es posible corroborar los resultados obtenidos por espectroscopia; además, la naturaleza del método permite conocer el efecto de los contraiones en la interacción de las especies de NiMo.

---

### 5.3.1. Difracción de Rayos X de polvos del heteropolioxometalato $\text{NiMo}_6\text{A}$ .

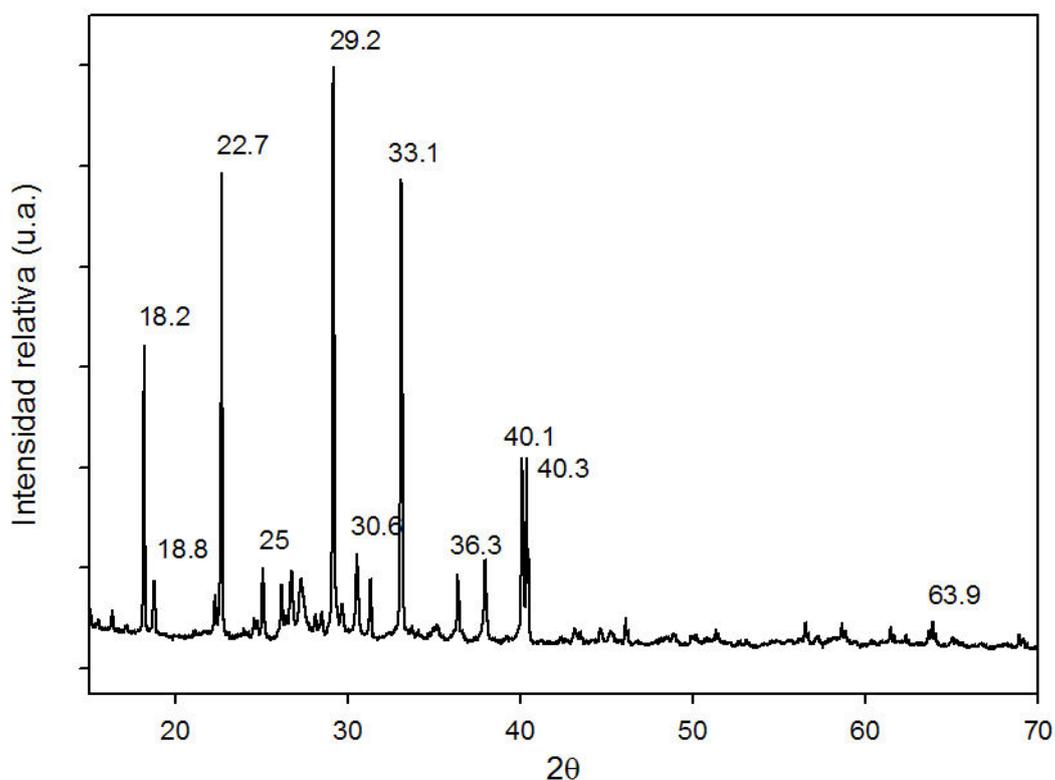


Figura 5.9. Difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{A}$ .

El difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{A}$  seco a  $80^\circ\text{C}$  de la Figura 5.9, se comparó en base al archivo JCPDS-ICDDS y las especies identificables en este sólido y los valores del ángulo  $2\theta$  para los picos correspondientes, se muestran en la Tabla 5.1.

Se puede apreciar en el difractograma de  $\text{NiMo}_6\text{A}$  los picos característicos de las especies  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , en las que los iones de Ni y Mo se encuentran interactuando entre sí. Es importante señalar la presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con picos de alta intensidad; la formación de esta especie es debida a la interacción de los contraiones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  presentes en las soluciones de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato.

La formación de las fases  $\text{NiOOH}$  y  $\text{MoO}_3$  con picos de menor intensidad puede asociarse a que una parte de los iones de Ni y Mo no interactúan entre sí y forman especies independientes, lo que puede demeritar la actividad catalítica de las especies soportadas.

---

Tabla 5.1. Especies identificables en el difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y sus ángulos en  $2\theta$  correspondientes.

Especie	Referencia. Ficha JCPDS-ICDDS	$2\theta$
$\text{NiMoO}_4$	00-095-0142	33.1, 25, 27.3, 33.8, 28.5
$\text{NiOOH}$	00-006-0141	37.3, 18.8, 63.9
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	00-037-0855	40.3, 17.9, 45.7, 49.2, 64.8
$\text{MoO}_3$	00-021-0569	25.8, 35.5, 9.7, 53.1
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	00-008-0452	29.2, 22.7, 18.2, 40.1, 34.9

### 5.3.2. Difracción de Rayos X de polvos del heteropolimolibdato $\text{NiMo}_6\text{C}$ .

A continuación se muestra el difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$  seco a  $80^\circ\text{C}$ .

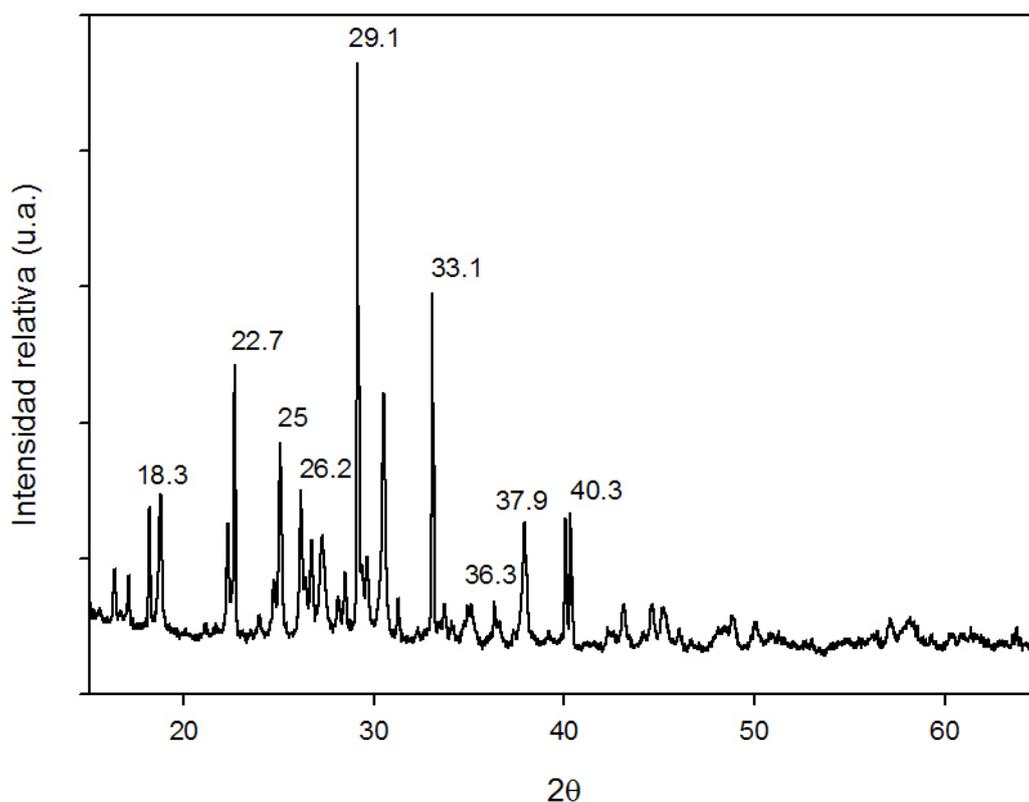


Figura 5.10. Difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$ .

Tabla 5.2. Especies identificables en el difractograma del heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$  y sus ángulos en  $2\theta$  correspondientes.

<b>Especie</b>	<b>Referencia. Ficha JCPDS-ICDDS</b>	<b><math>2\theta</math></b>
$\text{NiMoO}_4$	00-095-0142	33.1, 25, 26.2, 36.3, 28.5
$\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$	00-037-0855	40.3, 17.9, 45.7, 49.2, 64.8
$\text{NH}_4\text{NO}_3$	00-008-0452	29.1, 22.7, 18.3, 40, 37.9

Las especies identificables en el heteropolimolibdato  $\text{NiMo}_6\text{C}$  y los valores del ángulo  $2\theta$  de los picos del difractograma obtenido se muestran en la Tabla 5.2; pueden identificarse las especies  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ . Igualmente se identificaron los picos de alta intensidad característicos de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , formado por la interacción de los contraiones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  presentes en las soluciones de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato.

Ya que en este sólido no se identificó la formación de las fases  $\text{NiOOH}$  y  $\text{MoO}_3$ , puede asociarse la presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  a una buena interacción de los iones de Ni y Mo.

#### **5.4. Análisis cuantitativo de Ni y Mo en los heteropolioxometalatos: ICP-AES.**

Considerando los valores teóricos en base a la relación  $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$ , y tomando sólo la masa de los elementos metálicos para el cálculo del porcentaje en peso de las muestras, a continuación se muestran los resultados por espectroscopía de emisión atómica- ICP.

Tabla 5.3. Porcentaje en peso teórico y experimental de Ni y Mo de los heteropolimolibdatos.

<b>Heteropolioxometalato</b>	<b>Ni (%)</b>	<b>Mo (%)</b>
$\text{NiMo}_6$ (teórico)	4.87	7.96
$\text{NiMo}_6\text{A}$ (exp)	3.25	9.20
$\text{NiMo}_6\text{C}$ (exp)	3.24	9.08

---

Como lo muestra la Tabla 5.3, se encontraron diferencias significativas para los porcentajes en peso de Ni y Mo de las sales de NiMo lo que puede atribuirse a pérdidas durante el método de preparación de los heteropolioxometalatos por el método de pH swing.

### 5.5. Estabilidad térmica de las sales tipo heteropolioxometalato. Calorimetría Diferencial de Barrido.

Otro aspecto importante de la caracterización de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato, es la estabilidad térmica que presentan, por lo que se realizó un estudio por calorimetría diferencial de barrido para determinar la influencia de la temperatura en la presencia de fases activas de Ni y Mo en los compuestos preparados.

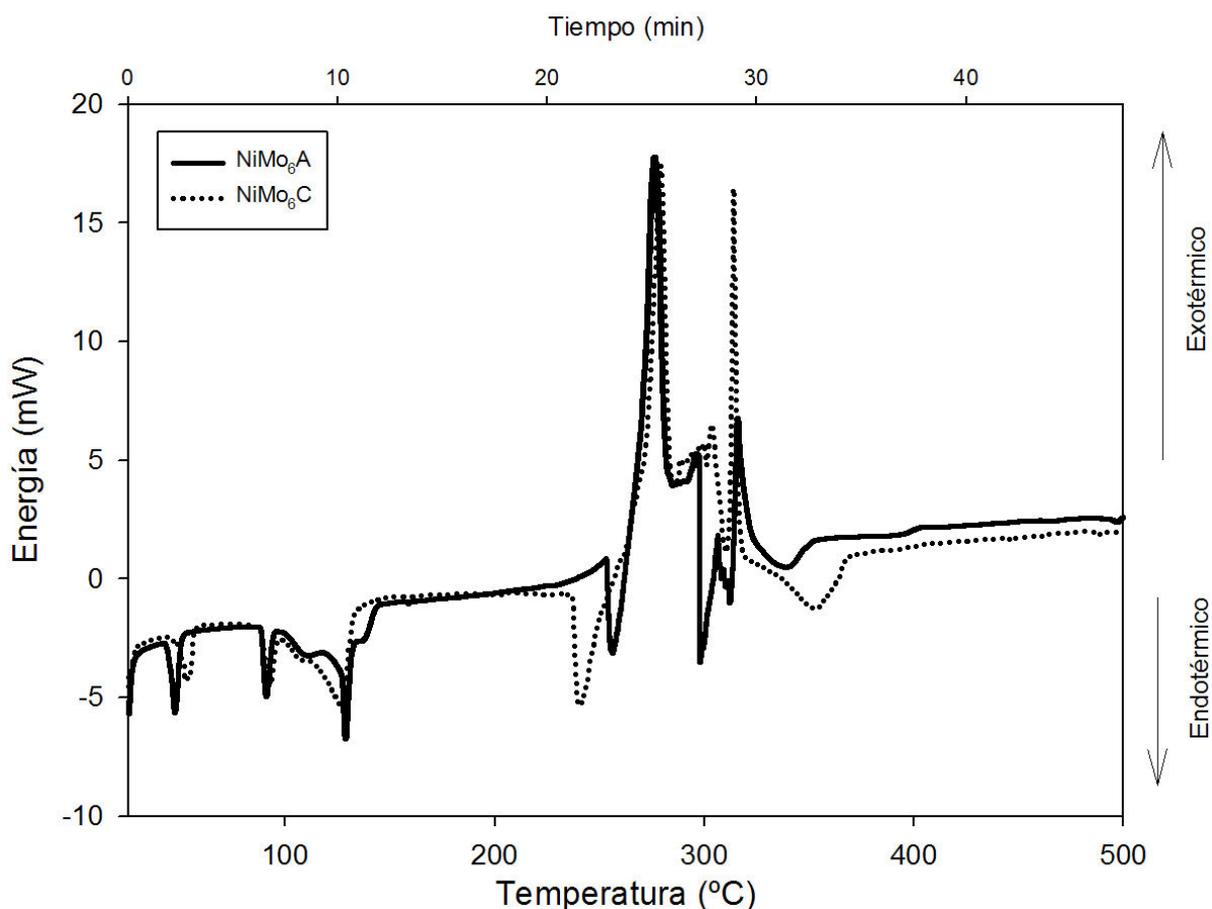


Figura 5.11. Termograma de los heteropolimolibdatos NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C en el rango de 30 a 550°C (5°Cmin<sup>-1</sup>).

---

---

En el termograma de la Figura 5.11 pueden observarse picos endotérmicos desde 40°C hasta 140°C que pueden ser asociados a la pérdida de agua contenida en las muestras analizadas; además pueden observarse que no existen cambios endotérmicos ni exotérmicos entre 140 y 220 °C aproximadamente, por lo que se considera que los heteropolimolibdatos de Ni son estables hasta 220°C aproximadamente, esto puede ser asociado a la estabilidad de las especies  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  caracterizadas por espectroscopía Raman.

Después de 220°C, pueden observarse diversos picos endotérmicos y exotérmicos asociados a una posible restructuración de las especies superficiales de Ni y Mo en los heteropolioxometalatos y la formación de especies cristalinas como  $\text{MoO}_3$  caracterizada por espectroscopía Raman.

Con lo anterior y a los resultados de espectroscopía Raman y de Reflectancia Difusa UV-Vis, se puede concluir que la temperatura de secado de las sales de NiMo es un factor importante para la conservación de la estructura deseada y la presencia de fases activas de NiMo que sean eficientes durante el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

## 5.6. Conclusiones parciales.

- Usando agua como solvente durante el proceso de impregnación se determinó que las especies de Ni y Mo continúan interactuando debido a la presencia de especies de Ni con simetría local tetraédrica entre 685 y 690 nm y bandas de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  de coordinación octaédrica entre 943 y 950  $\text{cm}^{-1}$  y de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  de coordinación octaédrica aproximadamente a 955  $\text{cm}^{-1}$ , determinadas por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y espectroscopía Raman.
  - Mediante el estudio espectroscópico no pudo asociarse la influencia del número de swings durante el método de preparación en la presencia de las especies NiMo en los heteropolioxometalatos.
  - A mayor número de swings la interacción de los iones de Ni y Mo es mayor.
-

- 
- Cuando los heteropolioxometalatos  $\text{NiMo}_6\text{A}$  y  $\text{NiMo}_6\text{C}$  son secados a 80, 140 o 200°C; sus espectros Raman presentan bandas a 961, 928, 202 y 200  $\text{cm}^{-1}$  de  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  con coordinación octaédrica, además de una banda a 945  $\text{cm}^{-1}$  en el caso de  $\text{NiMo}_6\text{A}$ , característica de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  de coordinación octaédrica. A temperaturas mayores a 200°C, ocurre una reestructuración de los heteropolimolibdatos de Ni que provoca la pérdida de especies de Mo catalíticamente activas asociada a la formación de  $\text{MoO}_3$  cristalino.
  - Por DRX de los heteropolioxometalatos, se pudieron identificar especies  $\text{NiMoO}_4$  y  $\text{Ni}_2\text{Mo}_3\text{O}_8$ , en las que los iones de Ni y Mo se encuentra interactuando entre sí; así como la presencia de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  con picos de alta intensidad debida a la interacción de los contraiones  $\text{NO}_3^-$  y  $\text{NH}_4^+$  presentes en las soluciones de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato.
  - Mediante la caracterización fisicoquímica de las sales de NiMo se pudo advertir la importancia de la temperatura de secado en la conservación de la estructura de NiMo deseada, por lo que se seleccionaron especies secas a 80 y 200°C para sintetizar los catalizadores.
  - Por espectroscopía UV-Vis se pudo concluir que la estructura del heteropolimolibdato se conserva después del proceso de impregnación ya que el catalizador muestra la misma banda característica de la sal precursora.
  - Fue posible desarrollar un método de síntesis de sales de NiMo tipo heteropolioxometalato; ya que el estudio de la influencia de la temperatura de secado, del pH y la naturaleza del solvente en la etapa de impregnación confirmaron que existe una adecuada interacción de los iones Ni y Mo de estas especies sin soportar.
-

---

## **CAPÍTULO 6. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.**

Mediante la caracterización fisicoquímica de las sales de NiMo se pudo advertir la importancia de la temperatura de secado en la conservación de la estructura de NiMo deseada, por lo que se emplearon primero las sales tipo heteropolioxometalato NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C secas a 80°C y fueron soportadas en la matriz mixta de 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; y posteriormente se seleccionaron las sales tipo heteropolioxometalato NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C pero esta vez secas a 200°C y fueron soportadas en la matriz mixta de 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Una vez realizado el proceso de impregnación, los catalizadores formados fueron secados a 120°C (5°Cmin<sup>-1</sup>) durante 4 horas y calcinados a 400°C (5°Cmin<sup>-1</sup>) durante 4 horas. En este contexto, la calcinación tiene como propósito unir a la superficie del soporte a las especies de Ni y Mo, este anclaje debe ser producto de una interacción óptima que permita a las especies de Mo y Ni ser sulfuradas y formar la fase activa NiMoS esperada. Si la interacción entre el heteropolioxometalato y el soporte fuese muy fuerte, el heteropolioxometalato se descompondrá y no permitirá una interacción óptima entre las especies de Ni y Mo; por el contrario, si la interacción fuese muy débil el heteropolioxometalato se lixiviará durante el proceso de activación o de reacción. La situación deseable es tener una interacción entre el Ni-Mo que permita la unión al soporte pero que no modifique la estructura de las sales tipo heteropolioxometalato, para que el catalizador pueda ser activado y se forme la fase NiMoS.

### **6.1. Estudio de la conservación de las sales tipo heteropolioxometalato soportadas en TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**

Los resultados del análisis por espectroscopía permitieron determinar la permanencia de las especies de Ni y Mo por efecto de la impregnación usando sales de NiMo que fueron secadas a distintas temperaturas.

Los catalizadores basados en heteropolioxometalatos secos a 80°C y después soportados en 95%TiO<sub>2</sub> se nombrarán NiMo<sub>6</sub>(80)/95%TiO<sub>2</sub>; mientras que los

---

---

catalizadores basados en heteropolioxometalatos secos a 200°C y después soportados en 95%TiO<sub>2</sub> se nombraran NiMo<sub>6</sub>(200)/95%TiO<sub>2</sub>;

### 6.1.1. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo<sub>6</sub> secos a 80°C y soportados en 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Con el objetivo de conocer las interacciones moleculares entre la sal de NiMo y el soporte 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (o 95%TiO<sub>2</sub>), se obtuvieron los espectros Raman y de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores soportados.

La Figura 6.1 muestra los espectros Raman de las especies NiMo<sub>6</sub>A(80)/95%TiO<sub>2</sub>. El espectro de los catalizadores secos a 120°C muestra bandas a 945 cm<sup>-1</sup> característica del ion Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, después de la calcinación a 400°C esta banda disminuye, lo que sugiere una pérdida de heteropolioxometalatos.

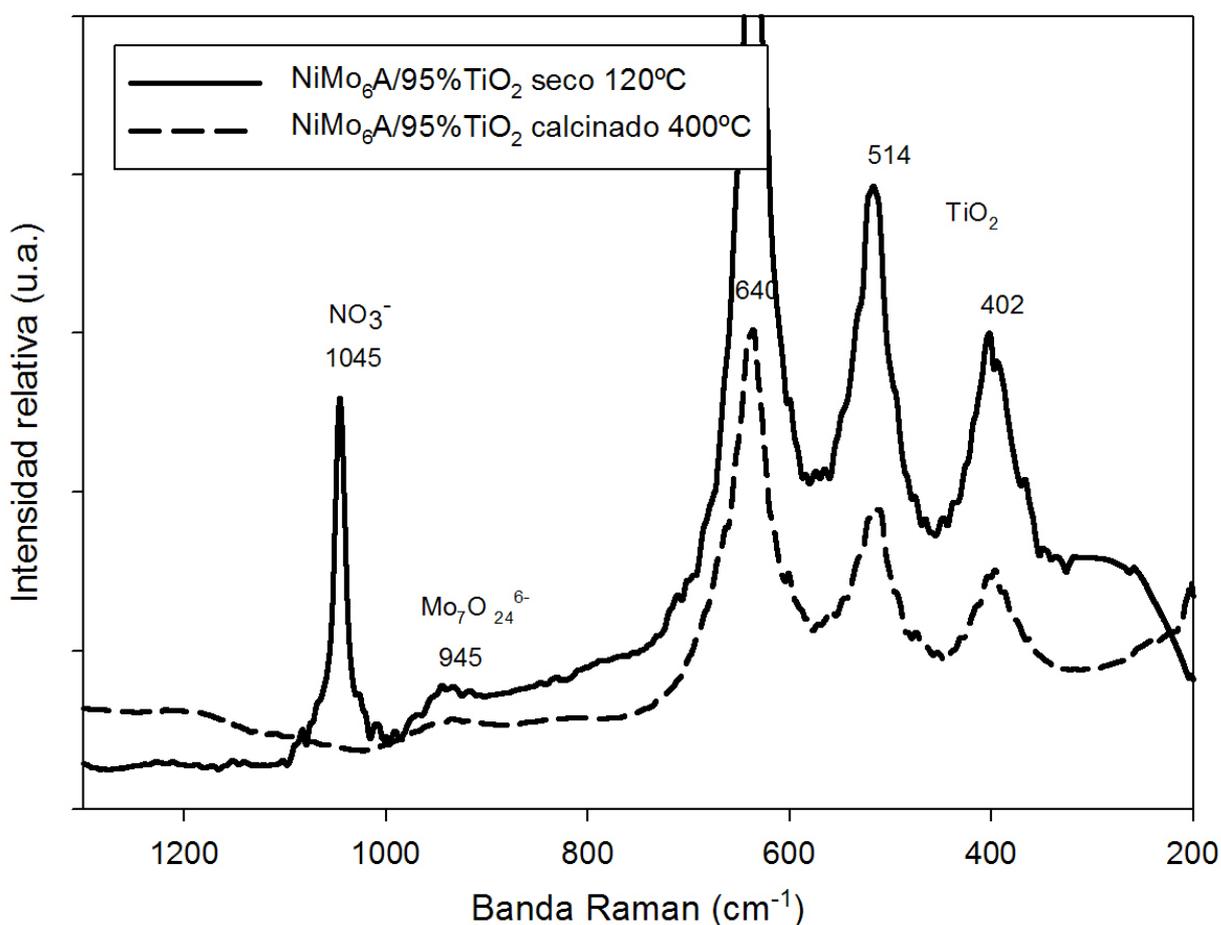


Figura 6.1. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados.

---

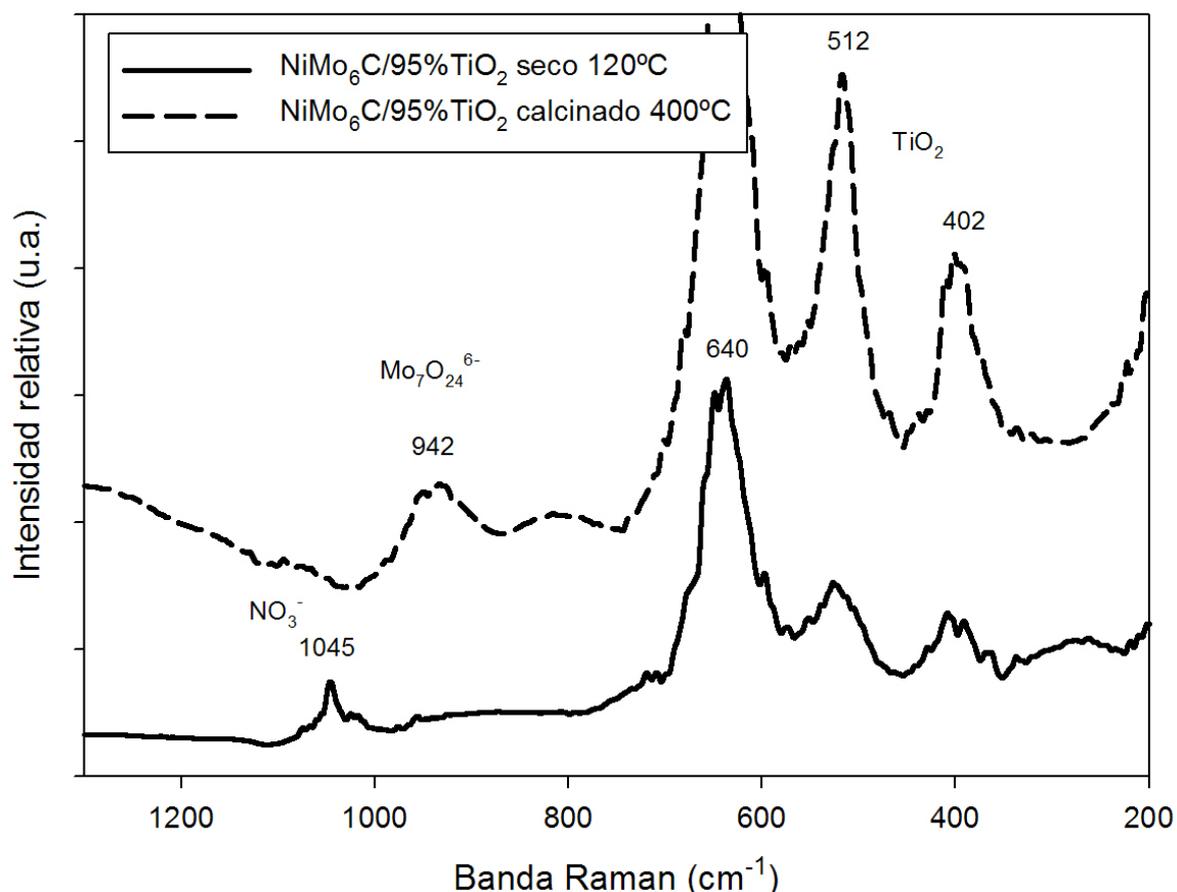


Figura 6.2. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>C(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados.

Además, los espectros Raman de los catalizadores secos muestran la banda del ion nitrato NO<sub>3</sub><sup>-</sup> aproximadamente en 1045 cm<sup>-1</sup> [47] y las bandas en 638, 514, 512, 402 y 200 cm<sup>-1</sup> que son características de la presencia de TiO<sub>2</sub> en fase anatasa [37], las cuales están traslapando a las bandas características de los modos de vibración Mo=O y Mo-O-Mo presentes en los heteropolimolibdatos de Ni, por lo que entre 800 y 200 cm<sup>-1</sup> no es posible distinguir bandas características de Mo. Mientras que para los catalizadores calcinados, los espectros Raman muestran bandas asociadas a la presencia de TiO<sub>2</sub> en fase Anatasa. La Figura 6.2 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>C(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados. En este caso, el catalizador seco presenta una banda muy pequeña mientras que después de la calcinación se observa la banda a 942 cm<sup>-1</sup> la cual se asocia al ion Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>.

---

### 6.1.2. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub> secos a 80°C y soportados en 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para determinar la coordinación de las especies de Ni se obtuvieron los espectros UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(80)/95%TiO<sub>2</sub> y NiMo<sub>6</sub>C(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados, empleando los heteropolioxometalatos secos a 80°C.

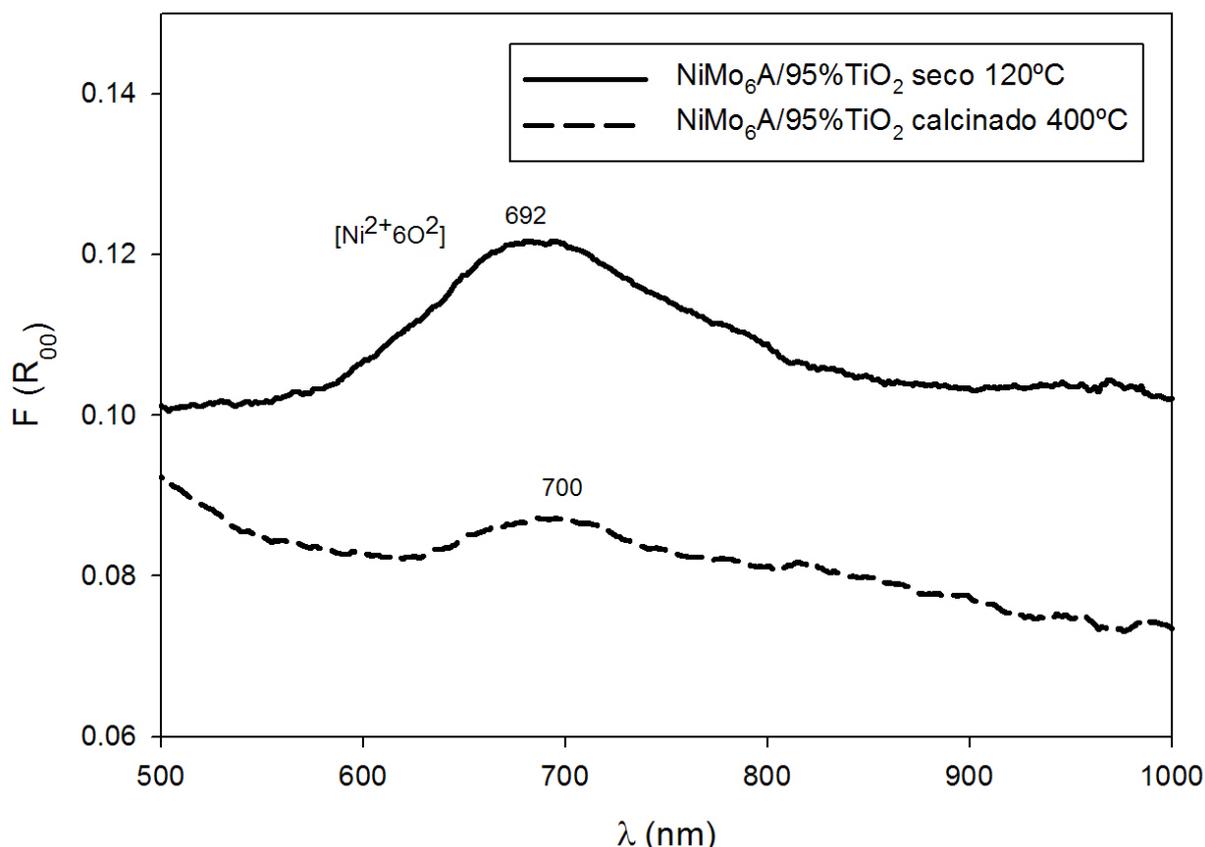


Figura 6.3. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados.

La Figura 6.3 muestra los espectros UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados, el catalizador seco a 120°C muestra una banda a 692 nm, la cuál se asocia a la presencia del complejo  $[Ni^{2+}6O_2]$  con simetría local octaédrica [43]; después de la calcinación, la banda disminuye, lo que sugiere que la estructura del heteropolimolibdato se conserva después del proceso de impregnación, ya que el catalizador muestra la misma banda característica de la sal precursora. Resultados similares son observados con el catalizador NiMo<sub>6</sub>C(80)/95%TiO<sub>2</sub> (Figura 6.4).

---

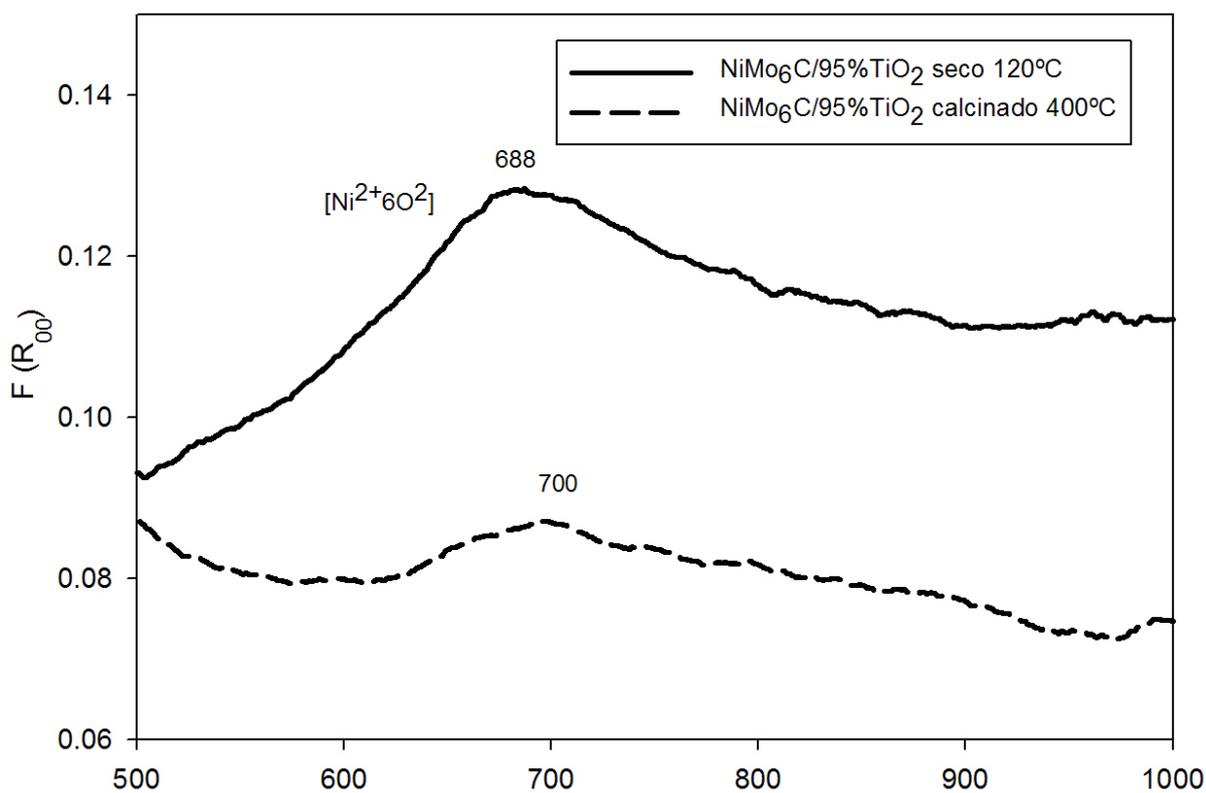


Figura 6.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>C(80)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados.

### 6.1.3. Espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo<sub>6</sub> secos a 200°C y soportados en 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Debido a que la conservación de la estructura de los heteropolimolibdatos de Ni depende de la temperatura de secado, también se emplearon los heteropolioxometalatos secos a 200°C para sintetizar los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(200)/95%TiO<sub>2</sub> y NiMo<sub>6</sub>C(200)/95%TiO<sub>2</sub>.

Las Figuras 6.5. y 6.6 muestran que los espectros Raman de los catalizadores secos donde se observan bandas de TiO<sub>2</sub> traslapando a las bandas de los modos de vibración Mo=O y Mo-O-Mo presentes en las sales precursoras NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C, además de las bandas asociadas a la presencia del ion NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a 1046 y 1047 cm<sup>-1</sup> [47]. Por otro lado, los espectros de los catalizadores calcinados presentan las mismas bandas características de TiO<sub>2</sub> en fase Anatasa además de una banda de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> de coordinación octaédrica [48] para NiMo<sub>6</sub>A(200)/95%TiO<sub>2</sub> y NiMo<sub>6</sub>C(200)/95%TiO<sub>2</sub> a 943 y 940 cm<sup>-1</sup> respectivamente.

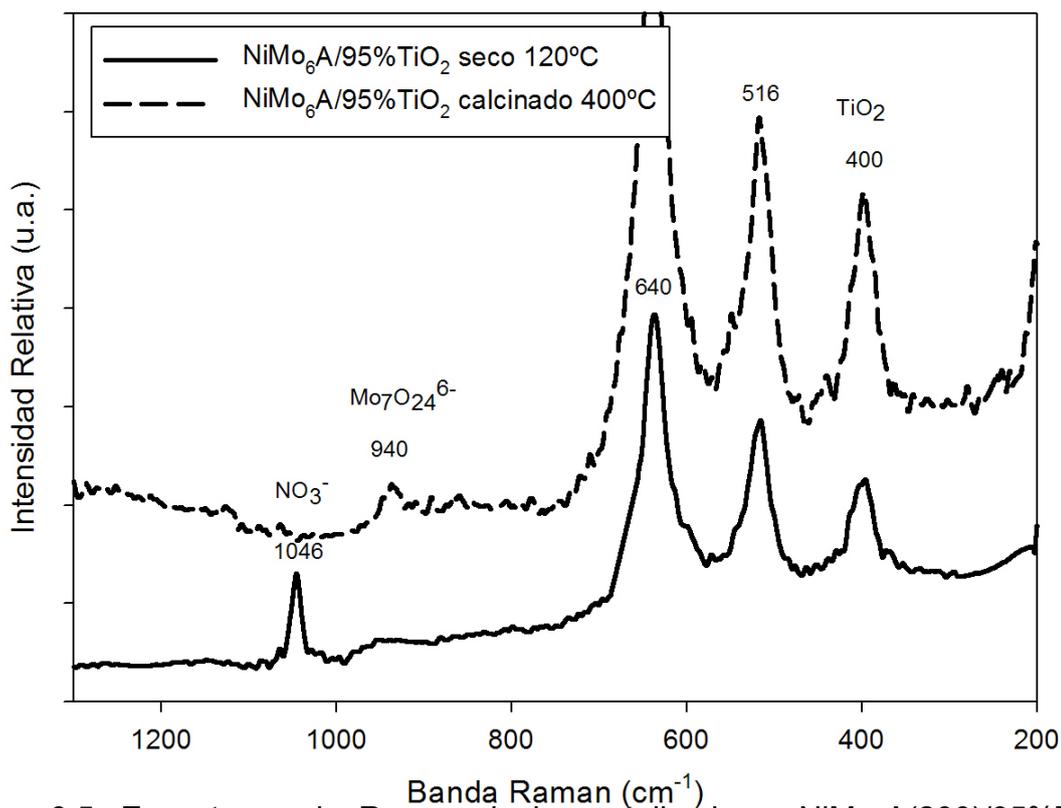


Figura 6.5. Espectroscopia Raman de los catalizadores  $\text{NiMo}_6\text{A}(200)/95\%\text{TiO}_2$  secos y calcinados.

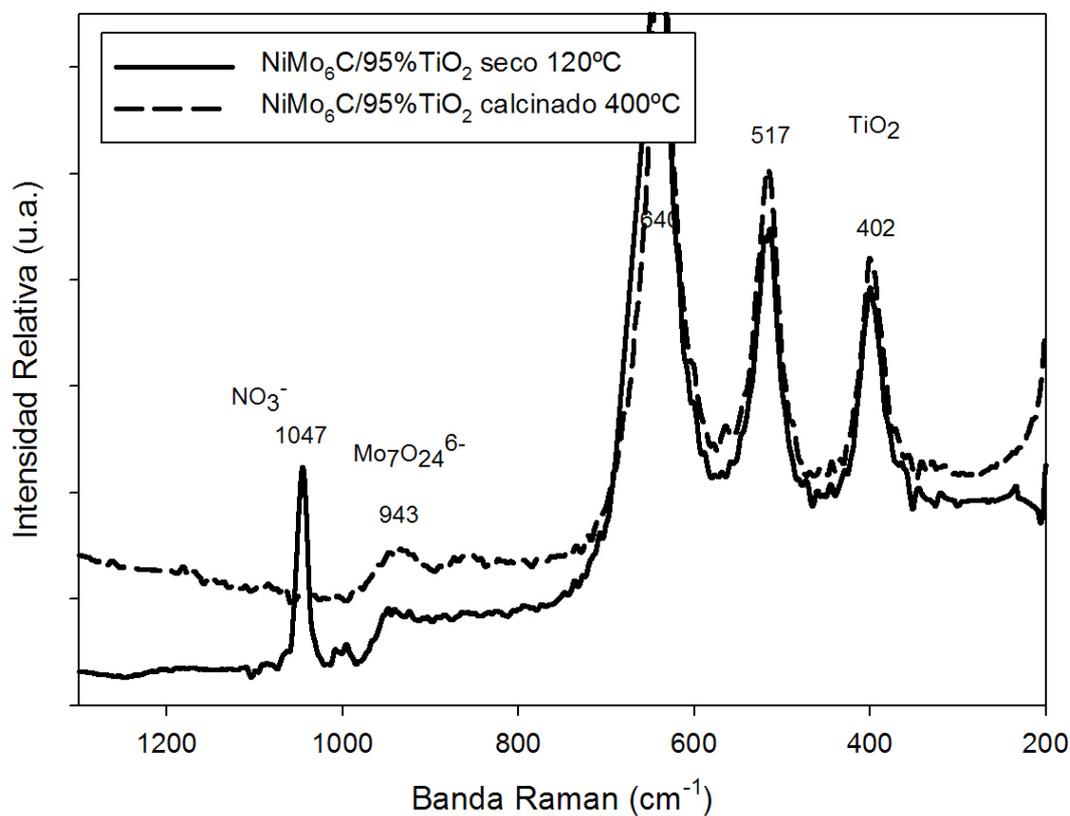


Figura 6.6. Espectroscopia Raman de los catalizadores  $\text{NiMo}_6\text{C}(200)/95\%\text{TiO}_2$  secos y calcinados.

---

#### 6.1.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub> secos a 200°C y soportados en 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Para determinar la coordinación de las especies de Ni y determinar la influencia de la temperatura de secado de las sales precursoras en los catalizadores, se obtuvieron los espectros UV-Vis de los sólidos NiMo<sub>6</sub>A(200)/95%TiO<sub>2</sub> y NiMo<sub>6</sub>C(200)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados, empleando sales de NiMo secas a 200°C.

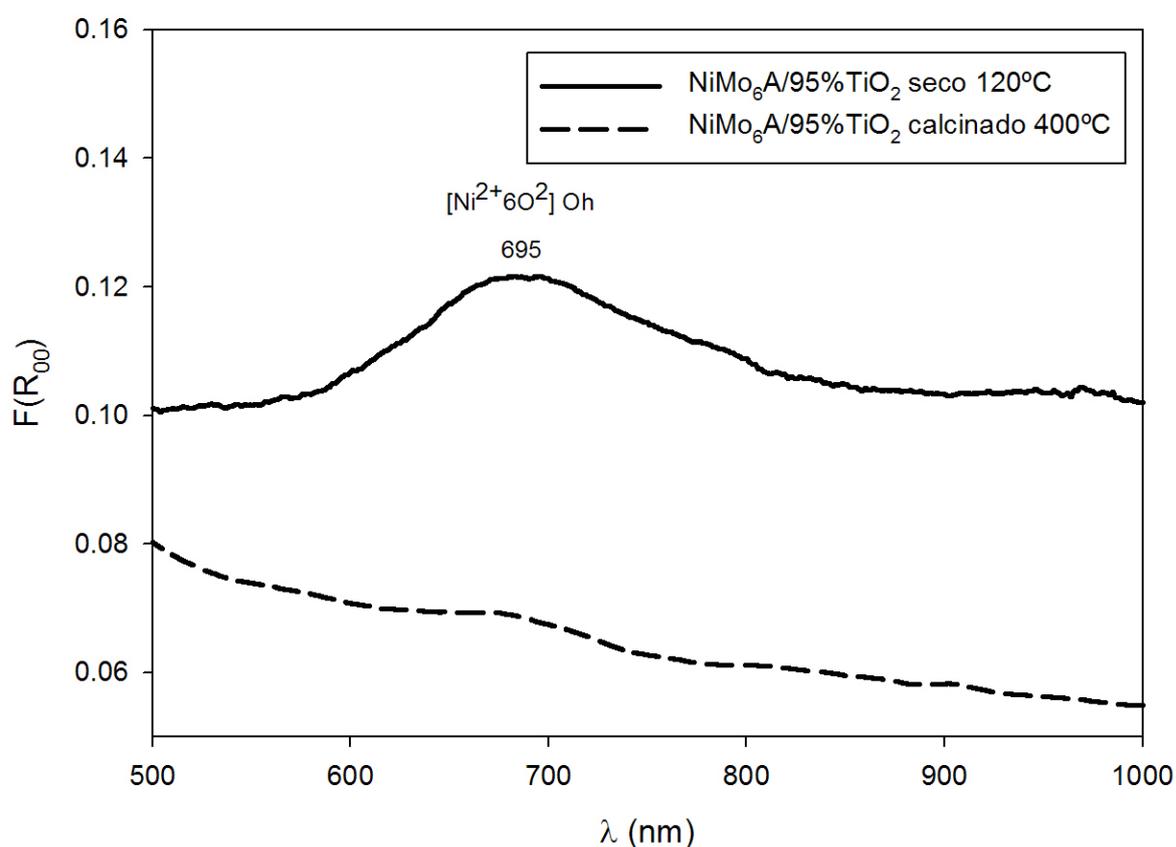


Figura 6.7. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores NiMo<sub>6</sub>A(200)/95%TiO<sub>2</sub> secos y calcinados.

Los espectros de los catalizadores secos en las Figuras 6.7 y 6.8, muestran bandas entre 692 y 700 nm características de la presencia del complejo  $[\text{Ni}^{2+}_6\text{O}_2]$  con simetría local octaédrica [43]. Los catalizadores calcinados, muestran bandas de Ni de menor intensidad en la misma longitud de onda que sus homólogos secos. El estudio por espectroscopía permitió observar que se favorece la formación de especies superficiales de Ni y Mo con coordinación octaédrica.

---

---

Las diferencias entre los espectros de las sales precursoras y los catalizadores pueden ser asociadas a la interacción entre las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato con el soporte de 95%TiO<sub>2</sub>-5%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

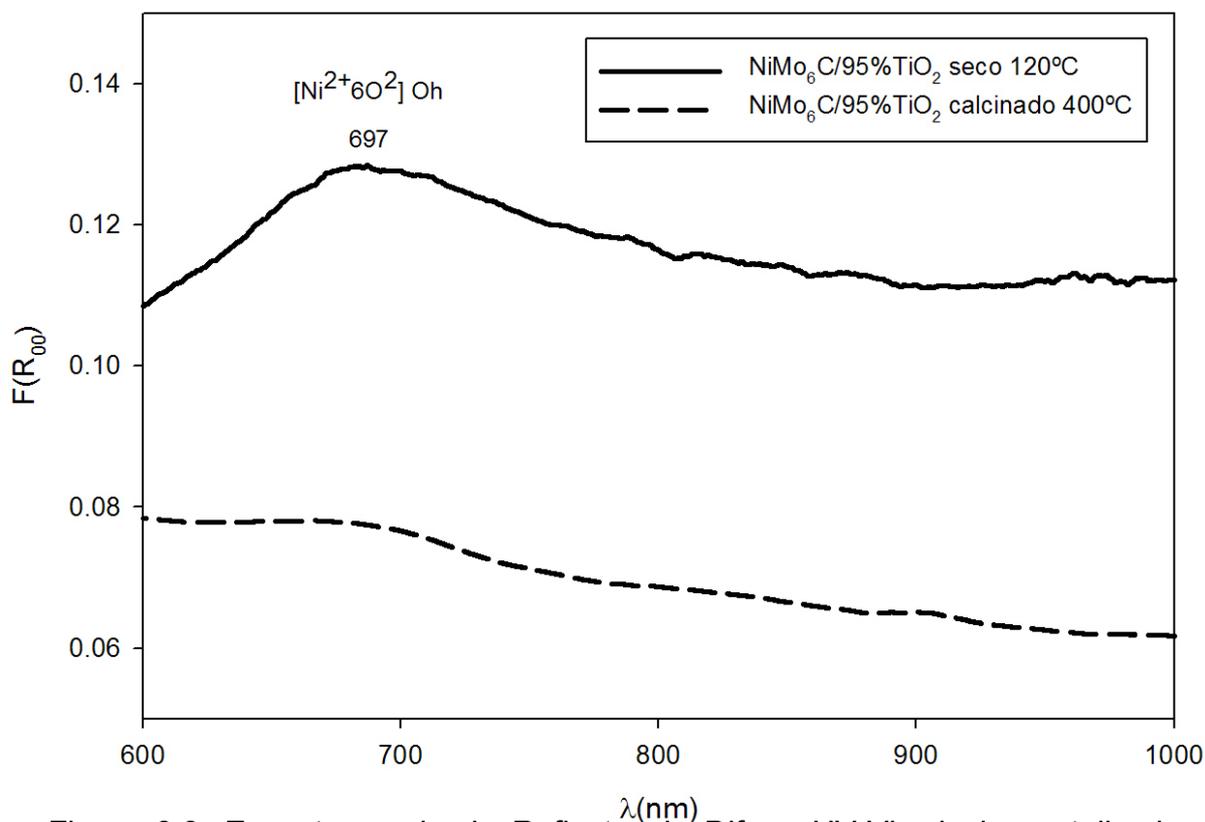


Figura 6.8. Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis de los catalizadores  $\text{NiMo}_6\text{C}(200)/95\%\text{TiO}_2$  secos y calcinados.

Se puede notar que hasta  $200^\circ\text{C}$  no existe efecto de la temperatura de secado del precursor en la distribución de las especies de Ni y Mo en la superficie del soporte, ya que no existen diferencias significativas en los espectros de los catalizadores cuando se emplean sales secas a  $80^\circ\text{C}$  y sales secas a  $200^\circ\text{C}$ .

La naturaleza del soporte tiene un efecto significativo en la distribución de las especies de Mo, ya que las bandas de  $\text{TiO}_2$  traslapan a las bandas de Mo, por lo que no fue posible asignar bandas para todas las especies de Mo en el catalizador y compararlas con las especies de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato. La evaluación catalítica permitirá confirmar lo anterior.

---

---

## 6.2. Actividad catalítica.

En la Tabla 6.1 se muestran los datos de la cinética de reacción en presencia de los catalizadores secos y calcinados a base de heteropolimolibdatos de Ni, para la transformación del dibenzotiofeno en el proceso de hidrodesulfuración.

Los cálculos de la velocidad de reacción, selectividad y conversión se obtuvieron por el análisis de los cromatogramas y los cálculos considerados en el Apéndice B.

Tabla 6.1. Datos de la cinética de reacción en presencia de los catalizadores secos y calcinados a base de heteropolimolibdatos de Ni.

Catalizador	-r (1 x E-7 mols <sup>-1</sup> gcat <sup>-1</sup> )	Selectividad (%)		Conversión (%)	ppm removidas
		BF	CHB		
NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> seco	2.6	94	6	25	123
NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> calc	4.4	89	11	41	207
NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> seco	3.2	75	25	30	150
NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> calc	4.8	50	50	45	225
NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> seco	3.1	79	21	29	143
NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> calc	3.4	81	19	32	147
NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> seco	3.9	82	18	36	181
NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> calc	4.6	84	16	44	218

---

---

En base a los datos de la cinética de los catalizadores sintetizados con sales de NiMo tipo heteropolioxometalato secas a 80°C (fila 2 a 5 en la Tabla 6.1) se observa que usando catalizadores secos, el dibenzotiofeno se descompone a través de la ruta de desulfuración directa (DD) cuyo producto principal es el bifenil (BF), mientras que usando catalizadores calcinados decrece la producción de bifenil y aumenta la cantidad de productos de hidrogenación, como el ciclohexilbenceno (CHB).

Se observa el caso contrario para los catalizadores basados en sales de NiMo secas a 200°C (fila 6 a 9 en la Tabla 6.1), donde los catalizadores calcinados permiten la descomposición del dibenzotiofeno por la vía de desulfuración directa y se observa la disminución de la producción de bifenil cuando se emplean catalizadores secos.

Es importante señalar que en todos los casos, los catalizadores calcinados muestran mayor actividad catalítica que sus homólogos secos, además de que el porcentaje de conversión y el número de partes por millón removidos es mayor también para los catalizadores calcinados.

Si los catalizadores se comparan en función del método de preparación, se puede notar que los catalizadores preparados con especies NiMo<sub>6</sub>C son más activos en comparación con los que son preparados con especies NiMo<sub>6</sub>A, ya que estas últimas fueron preparadas en el rango de pH de 3 a 10 que favorece la presencia de grupos OH<sup>-</sup> que pudiesen estar interactuando con las fases activas, disminuyendo así la actividad catalítica; dichas fases pueden ser NiOOH y MoO<sub>3</sub>, identificadas anteriormente por difracción de rayos X de polvos.

Por otra parte, se considera que en las especies NiMo<sub>6</sub>C existe mayor interacción de los contraiones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que origina la formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, lo que permite una mejor interacción de los iones de Ni y Mo, y por lo tanto la actividad catalítica del Mo promovido por los átomos de Ni de la estructura de sales tipo heteropolioxometalato permite la remoción de un número mayor de moléculas de dibenzotiofeno.

---

---

### 6.2.1. Energía de activación como parámetro cinético.

Para confirmar que no existe una dependencia de la velocidad de reacción por efecto de transferencia de masa, es decir que sólo existe una dependencia lineal de ésta con la temperatura, se calculó el valor de la energía de activación mediante la ecuación de Arrhenius para cada uno de los catalizadores sintetizados.

Las gráficas de Arrhenius se presentan a continuación, el cálculo de la energía de activación se realizó de acuerdo al procedimiento descrito en el Apéndice B.

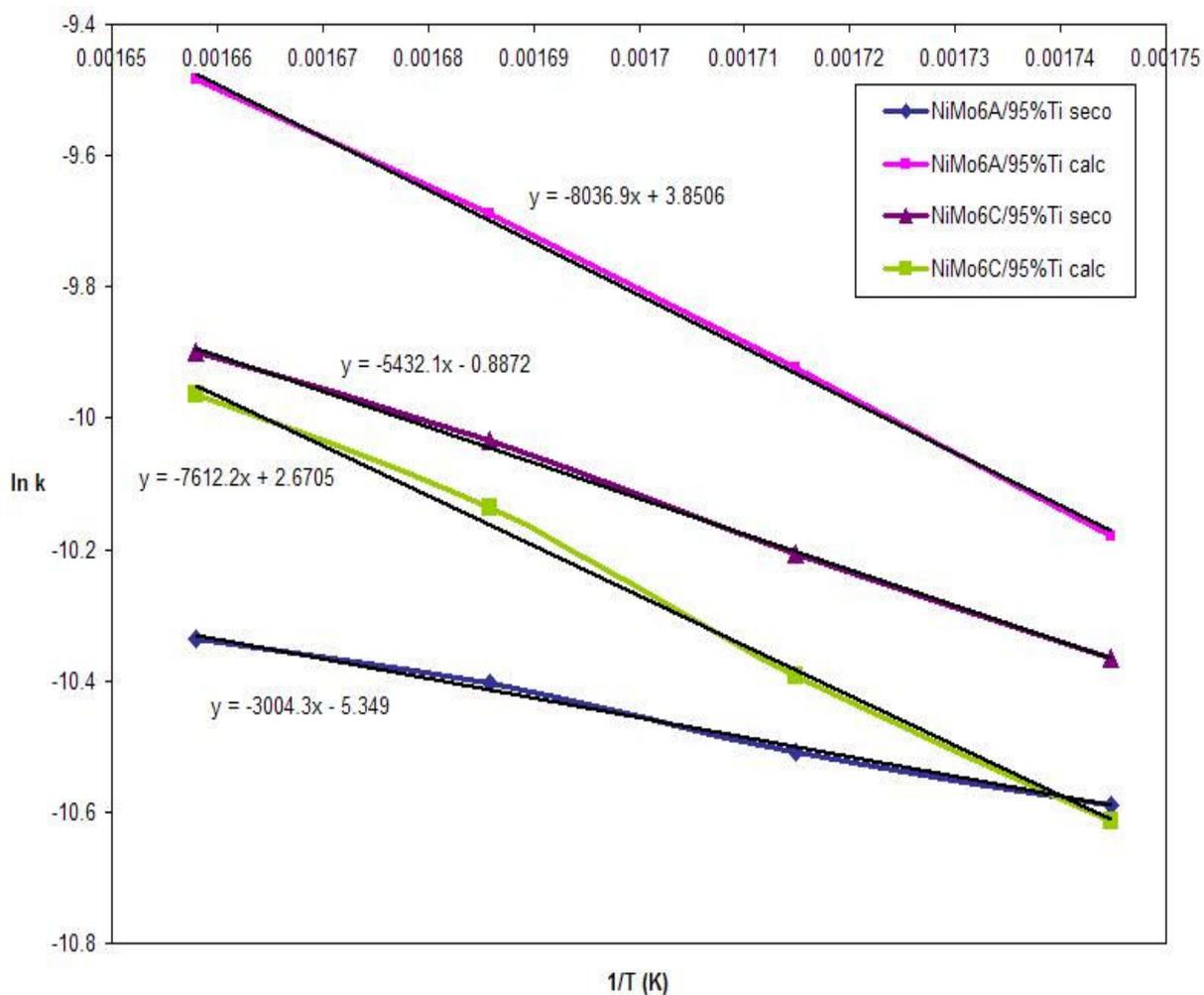


Figura 6.9. Gráfica de Arrhenius para los catalizadores a base de los heteropolioxometalatos NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C secos a 80°C.

---

Como se muestra en la Tabla 6.2 de las energías de activación de los catalizadores usados en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, todos los catalizadores secos requieren de una menor cantidad de energía para convertir el DBT a productos (aunque su velocidad de reacción es menor), ya que su energía de activación calculada es menor que la de sus homólogos calcinados.

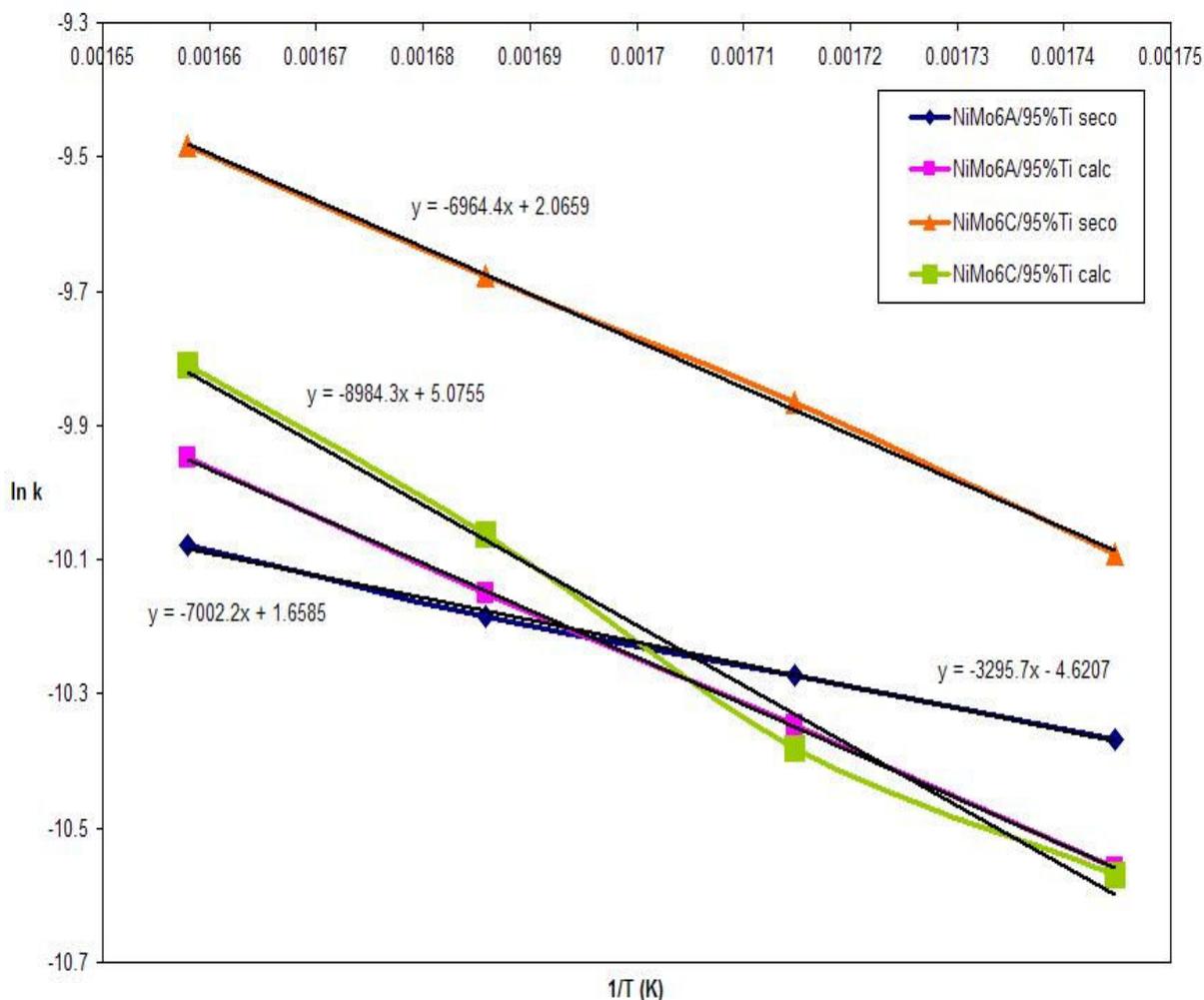


Figura 6.10. Gráfica de Arrhenius para los catalizadores a base de los heteropolioxometalatos NiMo<sub>6</sub>A y NiMo<sub>6</sub>C secos a 200°C.

Es importante mencionar que los datos obtenidos no concuerdan con los valores de energía de activación aparentes para sistemas de reacción en fase gas con DBT [64], que son de entre 19 y 23 Kcal/mol; esto se debe a que el catalizador está disminuyendo la energía requerida para llevar a cabo la reacción, además

---

es necesario considerar que las temperaturas de operación empleada por otros autores (entre 200 y 260°C).son menores a las temperaturas empleadas en este trabajo (entre 300 y 330°C).

Tabla 6.2. Comparativo de la energía de activación de los catalizadores sintetizados.

<b>Catalizador</b>	<b>Ea (Kcal/mol)</b>
NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> seco	5.94
NiMo <sub>6</sub> A(80)/95%TiO <sub>2</sub> calc	15.89
NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> seco	10.75
NiMo <sub>6</sub> C(80)/95%TiO <sub>2</sub> calc	15.06
NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> seco	6.52
NiMo <sub>6</sub> A(200)/95%TiO <sub>2</sub> calc	13.85
NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> seco	13.78
NiMo <sub>6</sub> C(200)/95%TiO <sub>2</sub> calc	17.77

### 6.3. Conclusiones parciales.

- Los catalizadores secos calcinados muestran mayor porcentaje de conversión y el número de partes por millón removidos.
  - En las especies NiMo<sub>6</sub>C existe mayor interacción de los contraiones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y NO<sub>3</sub><sup>-</sup> que origina la formación de NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, lo que permite una mejor interacción de los iones de Ni y Mo.
  - Fue posible corroborar que todos los catalizadores secos requieren de una menor cantidad de energía para convertir el DBT a productos, ya que la energía de activación calculada es menor que la de sus homólogos calcinados.
-

---

## CAPÍTULO 7. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS.

### 7.1. Conclusiones generales.

- En esta tesis se sintetizaron catalizadores a base de heteropolioxometalatos de Ni + Mo soportados en óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los cuáles fueron activos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. El catalizador más activo resultó el  $\text{NiMo}_6\text{C}(80)/95\%\text{TiO}_2$  calcinado. Esta diferencia en la actividad se asoció al número de swings usados para su formación y la temperatura de calcinación del catalizador.
  - La caracterización por fisisorción de  $\text{N}_2$ , potencial  $\zeta$  y espectroscopía mostraron que los soportes de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizados por el método sol-gel presentan propiedades texturales ( $A_{\text{BET}}$ , tamaño de poro, volumen de poro, punto de carga cero o pH neto superficial) y propiedades estructurales ( $\text{TiO}_2$  en su fase Anatasa), adecuados para ser usados como soportes de hidrodesulfuración.
  - El método de síntesis propuesto, llamado “pH swing” sugiere que los parámetros óptimos para obtener los heteropolioxometalatos de NiMo son 5 swings, disolver en agua desionizada y emplear temperaturas de secado entre 80 a  $200^\circ\text{C}$ , ya que el estudio espectroscópico y de estabilidad térmica sugieren que a mayor temperatura la estructura del heteropolioxometalato cambia.
  - La caracterización por espectroscopía Raman y de Reflectancia Difusa UV-Vis de los heteropolioxometalatos de Ni + Mo soportados en  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ , mostró que los heteropolioxometalatos conservan su estructura después de ser impregnados, sin embargo, estos se descomponen después de la calcinación a  $400^\circ\text{C}$ , que ocasionan también una disminución en la actividad catalítica.
  - La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostró que los catalizadores desulfuran más que hidrogenan. La actividad mostró el siguiente orden:  $\text{NiMo}_6\text{C}(80)$  calc >  $\text{NiMo}_6\text{C}(200)$  calc >  $\text{NiMo}_6\text{A}(80)$  calc >  $\text{NiMo}_6\text{C}(200)$  seco >  $\text{NiMo}_6\text{A}(200)$  calc >  $\text{NiMo}_6\text{C}(80)$  seco >  $\text{NiMo}_6\text{A}(200)$  seco >  $\text{NiMo}_6\text{A}(80)$  seco.
-

- 
- Los heteropolioxometalatos de Ni + Mo permiten un mejor control del tamaño de las partículas y de la interacción con el soporte, por lo que son una opción para ser usados en la HDS de gasolina y diesel.

## **7.2. Perspectivas del trabajo.**

En base a las observaciones realizadas en este proyecto de investigación y con el objetivo de contar con más parámetros que permitan una caracterización completa de las sales de NiMo tipo heteropolioxometalato, se espera en un trabajo futuro:

- Optimizar el método de síntesis de los heteropolioxometalatos.
  - Realizar barridos de las densidades de impregnación de átomos de Mo por  $\text{nm}^2$ , es decir el grado de cobertura de la fase activa y determinar la relación óptima fase activa – soporte para el soporte de  $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
  - Realizar un estudio cinético para conocer la temperatura de operación óptima del reactor cuando se emplean catalizadores a base de sales de heteropolimolidatos de Ni.
-

---

## Bibliografía.

- [1] Energy Information Administration, U.S. Department of Energy, "Annual Energy Outlook 2010".
- [2] B. J. Nebel, R. T. Wright, "Ciencias ambientales. Ecología y desarrollo sustentable", 6ª. Edición, Editorial Pearson Education, 1999.
- [3] Organización Mundial de la Salud. Página web [www.who.int](http://www.who.int), 2010.
- [4] Diario Oficial de la Federación, NOM-022-SSA1-2010. Salud ambiental. Criterio para evaluar la calidad del aire del ambiente, con respecto a SO<sub>2</sub>, 2010.
- [5] Secretaría del Medio Ambiente. Página web [www.sma.df.gob.mx](http://www.sma.df.gob.mx), 2010.
- [6] EPA-HQ-OAR-2005-0047-0016. Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines, 2007.
- [7] Diario Oficial de la Federación, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, con modificación a enero de 2006.
- [8] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, "Hydrodesulfurization and hydrodesnitrogenation", Ed. Kodansha, 1999.
- [9] M. J. Girgis, B. C. Gates; Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2021-2058.
- [10] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth; "Hydrotreating Catalysis, Catalysis Science and Tech. Vol II", Ed. Springer – Verlag, 1996.
- [11] H. Schultz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, Fuel Proc. Tech., 61 (1999) 5.
- [12] N. Houalla, K. Nag, A.V. Sapre, D. H. Broderick, B. C. Gates; AIChE J. 24 (1978) 1015.
- [13] C. Song, X. Ma, Appl. Catal. 41 (2003) 207-238.
- [14] H. Topsoe, Appl. Catal. A, 322 (2007) 3- 8.
- [15] R. D. González, T. López, R. Gómez, Catal. Today 35 (1997) 293.
- [16] H. Shimada, Catal. Today 86 (2003) 17 - 29.
- [17] C. Perego, P. Villa, Catal. Today 34 (1997) 281 - 305.
- [18] Y. P. Jeannin, Chem. Rev. 98 (1998) 51 - 76.
- [19] D. E. Katsoulis, Chem. Rev. 98 (1998) 359 – 387.
- [20] C. Martin, C. Lamonier, M. Fournier, O. Mentré, V. Harlé, D. Guillaume, E. Payen, Inorg. Chem. 43 (2004) 4636 - 4644.
-

- 
- [21] E. Coronado, C. J. Gómez – García, *Chem. Rev.* 98 (1998) 273 - 296.
- [22] M. T. Pope, A. Müller; "Polyoxometalate Chemistry. From Topology via Self-Assembly to Applications"; Klumer Academic Publishes, 2002.
- [23] P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A*, 322 (2007) 33- 45.
- [24] C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, 197 (2000) 79 – 86.
- [25] I. Pettiti, I. L. Botto, C. I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 113 – 121.
- [26] K. B. Tayeb, C. Lamonier, C. Lancelot, M. Fournier, E. Payen, A. Bonduelle, F. Bertoncini, *Catal. Today* (2009).
- [27] T. J. Borton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartulli, O. M. Yagui, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2633 – 2656.
- [28] M. Murthy, G. S. Nagarajan, J. W. Weidner, J. W. Van Zee, *J. Electrochem. Soc.*, 143 (1996) 2319.
- [29] P. L. Brown, M. E. Shying, R. N. Sylva; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1987.
- [30] J. Aveston, E. W. Anacker, J. S. Johnson; *Inorg. Chem.*, 3 (1964) 735.
- [31] H. Hu, I. E. Wachs; *J. Phys. Chem.*, 99 (1995) 10897 – 10910.
- [32] M. A. Vuurman, I. E. Wachs; *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5008 – 5016.
- [33] B. Neppolian, E. Celik, M. Anpo, H. Choi; *Catal. Lett.*, 125 (2008) 183 – 191.
- [34] P. Michaud, J. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A*, 169 (1998) 343 – 353.
- [35] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Shulz, M. Breysse, S. Kastelan; *J. Catal.* 191 (2000) 409 – 422.
- [36] K. Tanabe; "New Solids Acids and Bases", Kodansha, Tokyo 1989.
- [37] P. Schacht, G. Hernández, L. Cedeño, J. H. Mendoza, S. Ramirez, L. García, J. Ancheyta, *Energy and Fuels*, 17 (2003) 81 – 86.
- [38] H. Chang, P. Jane; *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 97 – 102.
- [39] J. Ramirez, L. Ruiz – Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, *Appl. Catal. A*, 93 (1993) 163 – 180.
- [40] J. Ramirez, G. Macias, L. Cedeño, A. Gutierrez – Alexandre, R. Cuevas, P. Castillo, *Catal. Today* 98 (2004) 19 – 30.
- [41] W. Zhaobin, X. Qin, G. Sham, E. L. Grange, P. Delmon, *Appl. Catal. A*, 63 (1990) 305.
-

- 
- [42] T. E. Klimova, J. R. Solis; *Mater. Sci. Forum* 309 (1994) 152.
- [43] A. Guevara, A. Alvarez, M. Vrinat, *Catal. Lett.*, 126 (2008) 268 - 274
- [44] J. Livage; *Catal. Today*, 41 (1998) 3- 19.
- [45] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli; *Catal. Today*, 41 (1998) 207 – 219.
- [46] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, R. A. Velapoldi; *Vibrat. Spectrosc.*, 9 (1995) 19 – 27.
- [47] J.C. Carter, P. K. Khulbe, J. Gray, J. W. VanZee, S. M. Angel; *Anal. Chim. Acta*, 514 (2004) 241 – 245.
- [48] S. Himeno, N.A. Ishiro; *J. Catal. A*, 219 (1998) 327 - 342.
- [49] C. Lepetit, M. Che; *J. Phys. Chem.*, 100 (1996) 3137 – 3143.
- [50] M. A. Vuurman, I. E. Wachs; *J. Phys. Chem.*, 96 (1992) 5008 – 5016.
- [51] R. J. Hunter; “Zeta Potencial in Colloid Science. Principles and Applications”, Academic Press, 1981.
- [52] M. E. Brown; “Introduction to Thermal Analysis. Techniques and Applications”, Cambridge, 1988.
- [53] Norman B. Colthup, “Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy”, Academic Press, 1990.
- [54] D. A. Skoog, F. J. Huller, T. A. Nieman; “Principios de análisis instrumental”, Ed. McGraw Hill, 5º. Edición, 2001.
- [55] J. J. Carberry; “Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Chemical Engineering Series”, McGraw Hill, London 1999.
- [56] J. M. Smith, “Chemical Engineering Kinetics”; Ed. McGraw Hill, 3ª. Edición, 1993.
- [57] J. F. Izquierdo; “Cinética de las reacciones químicas”, Ed. Universat, Barcelona 2004.
- [58] I. Pettiti, I. L. Botto, C. I. Cabello, S. Colonna, M. Faticanti, G. Minelli, P. Porta, H. J. Thomas, *Appl. Catal. A*, 220 (2001) 113 – 121.
-

---

## Apéndice A.

### Métodos de caracterización fisicoquímica.

#### Fisisorción de N<sub>2</sub>.

Los materiales porosos son definidos en términos de sus propiedades de absorción. La adsorción de un gas por un material poroso es descrita cuantitativamente por una isoterma de adsorción como una función de la presión, a una temperatura fija [27].

El conocimiento de los parámetros morfológicos es útil para comprender el comportamiento catalítico en el medio de reacción. La mayoría de los soportes para catalizadores heterogéneos son sólidos de textura porosa, donde el tamaño y volumen dependen del método de preparación. Por su tamaño de poro se clasifican en [45]:

- a) Microporosos (poro < 2nm), ultramicroporosos (poro < 0,7nm)
- b) Mesoporosos (2nm < poro < 50nm)
- c) Macroporosos (poro > 50nm)

De acuerdo a su geometría, los poros pueden ser:

- a) Cilindros (típicos de óxidos de Al y Mg).
- b) Rendijas (típicos de carbón activado y arcillas)
- c) Huecos entre esferas sólidas conectadas (típicos de Si y otros sólidos obtenidos a partir de geles)

La adsorción de N<sub>2</sub> a su temperatura de ebullición (77 K) es la técnica más empleada para determinar el área superficial del catalizador, el principal objetivo de esta técnica es la determinación del isoterma de adsorción es decir, el volumen de N<sub>2</sub> adsorbido contra su presión relativa.

La forma del isoterma depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo con la clasificación de la IUPAC, seis tipos se distinguen, pero sólo cuatro son usualmente usados para caracterizar catalizadores [45] y son representados en la Figura A.1.

---

- 
- a) Sólidos macroporosos (Tipo II). A baja presión relativa se forma una monocapa de moléculas adsorbidas; mientras que a una alta presión relativa toma lugar una adsorción de multicapas, es decir que el espesor del adsorbato aumenta progresivamente hasta alcanzar la presión de condensación.
- b) Sólidos mesoporos (Tipo IV). A baja presión relativa el proceso no difiere del de los sólidos macroporosos; a altas presiones relativas la adsorción en mesoporos, conduce a la formación de multicapas a una presión dependiente de reglas tipo Kelvin (mesoporo más grande igual a mayor presión), dando lugar a una elevación en el volumen de adsorción. Muchos óxidos usados como soporte pertenecen a esta clase de sólidos.
- c) Sólidos microporosos (Tipo I). La adsorción toma lugar a muy baja presión relativa debido a una fuerte interacción entre las paredes porosas y el adsorbato. Para completar el llenado de poro se requiere de una presión más alta favorecida por la interacción entre las moléculas adsorbidas. En este caso el llenado de poro toma lugar sin condensación capilar en la región de baja presión. Posteriormente la adsorción continúa en la superficie externa, siguiendo el comportamiento descrito para macro o mesoporos. Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.
- d) Sólidos uniformes ultramicroporosos. (Tipo VI). La presión en la cuál la adsorción toma lugar depende de la interacción superficie – adsorbato, por lo tanto, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso ocurre a una presión bien definida. Si la superficie contiene pocos sitios energéticamente uniformes se espera una isoterma escalonada donde cada escalón corresponde a la adsorción de un grupo de sitios.
-

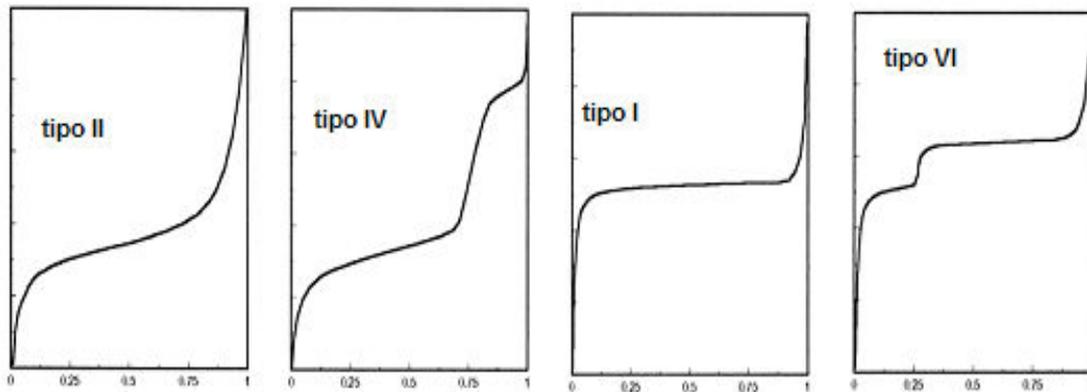


Figura A.1. Los cuatro tipos de isothermas de adsorción más comunes en adsorción de  $N_2$  [45], presión relativa contra cantidad de  $N_2$  adsorbido.

Después de que la saturación es alcanzada, ocurre la desorción del adsorbato, proceso inverso a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente toma lugar a presiones más bajas que las de la condensación capilar, dando lugar a una histeresis. Esto es asociado a la forma del poro. Cuatro tipos de histeresis son reconocidos por la IUPAC [45] y son representadas en la Figura A.2:

- a) Tipo  $H_1$  y  $H_2$ . Sólidos consistentes de partículas cortadas por canales cilíndricos cercanos o conformados por aglomerados de partículas esferoidales. En ambos casos los poros pueden tener tamaño y forma uniforme (tipo  $H_1$ ) o forma y tamaño no uniforme (tipo  $H_2$ ). Se presenta comúnmente en los sólidos mesoporosos.
- b) Tipos  $H_3$  y  $H_4$ . Usualmente sólidos consistentes en aglomerados de partículas formando poros en forma de hendidura en tamaño y/o forma uniforme ( $H_4$ ) o no uniforme ( $H_3$ ). Los sólidos microporosos presentan este tipo de histeresis.
- c) No histeresis. Para poros en forma de cilindros, formas cónicas y formas de cuña. También asociado a sólidos con curvas de histeresis muy reducidas.

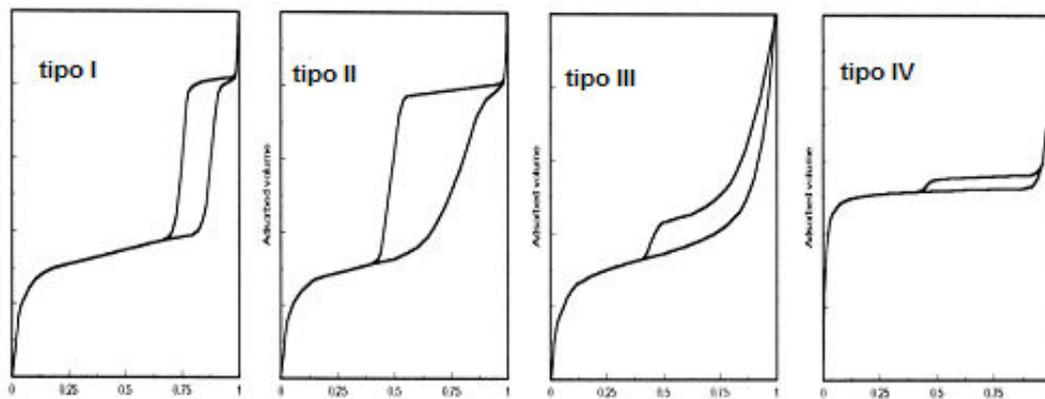


Figura A.2. Los cuatro tipos de histeresis más comunes en adsorción de  $N_2$  [45], presión relativa contra cantidad de  $N_2$  adsorbido.

### Potencial $\zeta$ .

Para permitir una efectiva interacción entre la fase activa y el soporte en el proceso de impregnación es necesario considerar las reacciones de intercambio iónico entre los iones del precursor en solución y la superficie del soporte.

Para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad de un coloide y explicar como interactúan las fuerzas eléctricas se emplea el Modelo de la Doble Capa (Figura A.3). Inicialmente, la atracción del coloide cargado negativamente hace que algunos iones positivos formen una capa rígida adyacente alrededor de la superficie del coloide, a esta capa de contra-iones se le conoce como la capa de Stern. Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide.

Este equilibrio dinámico resulta en la formación de la capa difusa. El punto donde se unen la capa difusa y la capa de Stern es conocido como potencial  $\zeta$ .

El punto isoeléctrico (PIE) de un sólido se define como el pH de la solución en el cual se observa el cambio de carga, es decir, cuando la superficie está en el punto cero del potencial  $\zeta$ . También se puede definir como el pH de la solución en el cual la carga neta sobre la superficie de un sólido es cero, es decir, la adsorción

de las especies cargadas positivamente es igual que la de las especies cargadas negativamente [51].

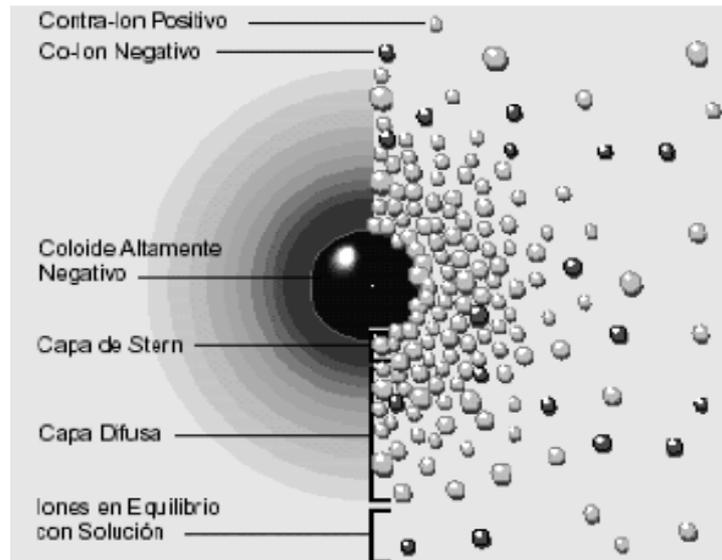
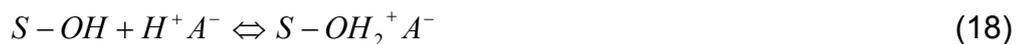


Figura A.3. Representación esquemática del Modelo de la Doble Capa [51].

Si se considera que la superficie del soporte cambia con el valor del pH de la solución y el punto isoeléctrico del sólido [17].

En medio ácido (pH por debajo del punto isoeléctrico), el equilibrio involucrado es del tipo:



Donde S representa una partícula de óxido; en medio básico (pH por encima del punto isoeléctrico), ocurre una reacción de este tipo:



Si suponemos que los soportes a base de óxidos metálicos son colocados en una solución con pH igual a su punto de carga cero (PCC), este no causará cambios en el pH de la solución coloidal. De esta manera podemos asociar el PCC o PIE al pH neto superficial de cada soporte [51].

---

## **Calorimetría Diferencial de Barrido y Análisis Termogravimétrico.**

Ambas, son técnicas termo-analíticas en las que la diferencia de calor entre una muestra y una referencia es medida en función de la temperatura. Cuando la muestra experimenta una transformación física tal como una transición de fase, se necesita que fluya calor entre la muestra y la referencia para mantener ambas a la misma temperatura. El proceso puede ser exotérmico o endotérmico; cuando es endotérmico significa que la muestra sólida funde a líquida como resultado de la absorción de calor, un proceso exotérmico puede ser indicio de una cristalización. Mientras que en el Análisis Termogravimétrico (TGA) la propiedad observada es el peso, las diferencias en esta propiedad puede ser asociada a la estabilidad térmica de la muestra; en el estudio de Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) las diferencias de temperatura pueden ser asociadas a fenómenos físicos o químicos que ocurren en la muestra durante el calentamiento [52].

## **Espectroscopía Raman.**

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se desean determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante es posible obtener información del sistema que se estudia.

Los espectros Raman [53], se obtienen al irradiar un material con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante este proceso, se registra el espectro de la radiación dispersada que tiene valores en el intervalo de 0.001 % de la intensidad de la fuente. Por otra parte, la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación por lo que no influye el tipo de fuente que irradió el haz de luz (Ar, Kr, He:Ne, láser de diodos, Nd:YAG, etc.).

La intensidad o potencia de un pico Raman normal, depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo.

---

---

La teoría sobre espectros Raman incluye términos como campo eléctrico, amplitud de onda, frecuencia del haz radiado, polarizabilidad, entre otros; por lo que se analizan principalmente momentos dipolares inducidos. La dispersión del haz, implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula esta temporalmente polarizada, es decir desarrolla un momento dipolar inducido por lo que cada enlace tendrá momentos distintos.

### **Espectroscopía de Reflectancia Difusa Ultravioleta- Visible.**

El principio de la espectroscopia UV-Vis involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La luz ultravioleta o visible es absorbida por los electrones de valencia, éstos son promovidos a estados excitados (de mayor energía). Al absorber la radiación electromagnética, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. La fracción de radiación que no logra traspasar la muestra esta relacionada con la absorbancia y la concentración del absorbente mediante la Ley de Beer-Lambert [54]:

$$A = \epsilon lc \quad (20)$$

Donde:

$\epsilon$  es el coeficiente de absortividad molar de la molécula.

$l$  es el camino óptico.

$c$  es la concentración de la especie absorbente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión principalmente en la superficie reflectante de materiales que son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente o cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda.

---

---

## Difracción de Rayos X.

Los fundamentos de esta técnica se basan en la difracción de rayos X por los planos de un cristal, la cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal ya que al pasar los rayos por una muestra cristalina se presentan 3 casos:

- a) Que al pasar los rayos interactúen con la muestra analizada
- b) Que los rayos sean absorbidos
- c) Que pasen sin pérdida de energía cambiando solamente su dirección de movimiento

La distribución de estos rayos generalmente es discreta, es decir que hay regiones donde se concentran alternadas con regiones de intensidad aproximadamente nula, relacionada con el orden espacial de los átomos que la produjeron. Los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones por lo que la posibilidad de que estas se superpongan de manera constructiva sería muy baja, sin embargo, el hecho de que en un cristal los átomos están ordenados de manera regular y repetitiva permite llevar a cabo la medición. La ley de Bragg [54], sostiene que al chocar un haz estrecho de radiación contra la superficie de un cristal forma un ángulo  $\theta$  y que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción con los átomos de este. La ecuación que representa estas condiciones es la siguiente:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad (21)$$

Donde

$n = 1, 2, 3, \dots$

$\lambda$  es la longitud de onda del haz (Å).

$d$  es el espacio interplanar definido por medio de los índices de Miller.

$\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente.

---

---

## **Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES).**

La espectroscopía de emisión atómica (ICP-AES), tiene amplias aplicaciones en el análisis elemental; por su relativa rapidez, alto grado de sensibilidad y la ausencia de interferencias, este tipo de análisis se ha transformado en el método de análisis de elementos que pueden ser difíciles de determinar por otras técnicas [54].

El fundamento del método esta basado en la atomización del analito en matriz líquida y que utiliza comúnmente una cámara de nebulización para crear una niebla de la muestra y un quemador con forma de ranura que da una llama con una longitud de trayecto más larga. La niebla atómica es desolvatada y expuesta a una energía a una determinada longitud de onda emitida ya sea por una Lámpara de Cátodo Hueco construida con el mismo analito a determinar o una Lámpara de Descarga de Electrones (EDL). Este método es analógicamente parecido a la técnica de absorción atómica, el plasma recalentado es inducido en un campo magnético y se forma una antorcha plasmática que es espectroscópica ya sea axial o radialmente. Se puede generar un plasma acoplado por inducción al dirigir la energía de un generador de frecuencia de ondas de radio hacia un gas apropiado, comúnmente argón ICP. Este inductor genera rápidamente un campo magnético oscilante orientado al plano vertical (axial o perpendicular) de la espiral. La ionización del gas argón entrante se inicia con una chispa de la llamada espiral de Tesla. Los iones resultantes y sus electrones asociados luego interactúan con el campo magnético fluctuante. Esto genera energía suficiente para ionizar átomos de argón por excitación de choque. Los electrones generados en el campo magnético son acelerados perpendicularmente hacia la antorcha. A altas velocidades, los cationes, aniones y electrones conocidos como corriente turbulenta, colisionarán con los átomos de argón para producir mayor ionización, lo que produce un gran aumento de temperatura. En 2 microsegundos, se crea un estado estable con alta densidad electrónica. Se produce plasma en la parte superior de la antorcha.

---

---

La temperatura en el plasma varía entre 5727 – 9727 °C, usualmente 7727 °C (8000 K). Una larga y bien definida cola emerge desde la parte superior de la antorcha. Esta antorcha de alta intensidad luminosa es la fuente espectroscópica que permite la técnica analítica. La misma contiene todos los átomos del analito y los iones que fueron excitados por el calor del plasma. Las ventajas analíticas del ICP-Plasma Acoplado por Inducción yacen en su capacidad de analizar una gran cantidad de analitos en un período corto con muy buenos límites de detección para la mayoría de los elementos. Los elementos pueden ser analizados en forma axial para bajos límites de concentración, o radial para elevadas concentraciones.

---

---

## Apéndice B

### Metodología para el cálculo de distintos parámetros cinéticos.

La cinética química es el estudio de la velocidad y del mecanismo por medio de los cuales una especie química se transforma en otra. La velocidad es la masa en moles de un producto formado o de un reactante consumido por unidad de tiempo. La teoría del estado de transición señala que la velocidad de reacción química es determinada por la energía libre de formación del complejo de transición que existe entre reactantes y productos [55].

Las velocidades no pueden medirse directamente sino que se obtienen por medio de la interpretación de datos medidos en un reactor. Por lo general, estos datos consisten en concentraciones de reactantes y productos, y los resultados específicos dependen del tipo de reactor usado. Para el uso de datos experimentales y el diseño de un reactor de laboratorio que no considere complejidades a causa del acoplamiento de los procesos físicos como la convección y la propia reacción; se puede considerar que [56]:

- 1) La concentración de un reactante o producto y la temperatura son iguales en todos los puntos de la mezcla reaccionantes.
- 2) Las concentraciones sólo cambian a causa de la reacción, es decir, que no hay cambios de volumen.

Si partimos considerando la ley de velocidad para reacciones de primer orden [19]:

$$r = kC_A \quad (22)$$

O bien

$$-\frac{\Delta C_A}{\Delta t} = kC_A \quad (23)$$

En la forma diferencial la ecuación anterior se convierte en

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (24)$$

---

---

---

Cuando se ordena se tiene  $-\frac{dC_A}{C_A} = -kdt$  (25)

Cuando se integra entre  $t=0$  y  $t=t$ , se tiene  $\int_{(C_A)_0}^{(C_A)_t} \frac{dC_A}{C_A} = -k \int_0^t dt$  (26)

$$\ln(C_A)_t - \ln(C_A)_0 = -kt \quad (27)$$

Si se reordena

$$\ln \frac{(C_A)_t}{(C_A)_0} = -kt \quad (28)$$

Debe aclararse que  $t=0$  no corresponde forzosamente al inicio del experimento; puede seleccionarse cualquier tiempo para empezar a medir el cambio en la concentración de A.

El reactor modelo de flujo en pistón de lecho fijo [57], se caracteriza por el hecho que todo elemento de fluido atraviesa el reactor sin mezclarse con otros elementos, siendo la composición uniforme dentro de cada elemento de fluido. El reactor de lecho fijo es un equipo de laboratorio diseñado para seguir el modelo de flujo en pistón. Consiste en un tubo en cuyo interior el catalizador se ha empaquetado, y a través del cual circula el fluido reaccionante. Este tipo de reactor se utiliza mucho para obtener datos cinéticos, siempre que la reacción no se muy exo- o endotérmica, ya que puede generar perfiles axiales de temperatura que dificultan el análisis y la interpretación de los datos obtenidos.

En estado estacionario, el balance de materia al reactante A conduce a:

$$0 = F_A - (F_A + dF_A) + dR_A \quad (29)$$

Al elemento diferencial de volumen  $dV$ , entra un caudal molar de  $F_A$ , debido a la reacción el caudal a la salida  $F_A + dF_A$ . La diferencia en el caudal molar de A se debe a la reacción que tiene lugar. Por lo tanto:

$$dF_A = dR_A \quad (30)$$

Teniendo en cuenta la definición de conversión se tiene:

$$F_{A,0} dX_A = -r'_A dW = -v_A r'_A dW \quad (31)$$

---

---

---



---

Separando variables e integrando: 
$$\frac{W}{F_{A,0}} = \int_{X_{A,0}}^{X_{A,f}} \frac{dX_A}{-r'_A} \quad (32)$$

Esta ecuación, llamada ecuación de diseño del reactor de lecho fijo, relaciona la masa del catalizador, el caudal molar de alimentación, el cambio de conversión obtenido en el mismo y la velocidad de la reacción.

El reactor de lecho fijo se suele emplear de dos formas distintas: en régimen diferencial y en régimen integral. Los reactores de lecho fijo trabajan, normalmente, en régimen integral. La diferencia de composición entre las corrientes de entrada y salida son claras, y el cambio en la conversión de A es suficientemente grande, de forma que no puede tomarse un valor medio de la velocidad de reacción como representativo de la velocidad de reacción en todo el reactor. Experimentalmente se trabaja con concentración en la alimentación constantes  $C_A$ , variando el caudal  $F_A$ , la masa de catalizador  $W$ , o ambos, de manera que se obtiene un conjunto de valores de  $X_A$  contra  $W/F_A$ , pero un conjunto muy grande de variables a considerar, lo que dificulta una evaluación efectiva.

Un reactor de lecho fijo trabaja en régimen diferencial cuando el cambio de conversión es pequeño, la concentración del fluido apenas cambia al atravesar el reactor y, consecuentemente, tampoco la velocidad de reacción. Se considera que un reactor se comporta diferencialmente cuando el cambio de conversión entre distintas mediciones es menor del 10%. En esas circunstancias la ecuación de diseño se puede simplificar, de forma que:

$$\frac{W}{F_{A,0}} = \int_{X_{A,0}}^{X_{A,S}} \frac{dX_A}{-r'_A} = \frac{1}{-r'_A} \int_{X_{A,0}}^{X_{A,S}} dX_A = \frac{X_{A,S} - X_{A,0}}{-r'_A} \quad (33)$$

En el caso que la alimentación esté exenta de productos, entonces:

$$\frac{W}{F_{A,0}} = \frac{X_{A,S}}{-r'_A} \approx \frac{X_{A,S}}{-r'_A} \quad (34)$$

O bien

$$-r'_A = \frac{F_{A,0} X_{A,S}}{W} \quad (35)$$


---



---

---

De manera que en un experimento isoterma en un reactor diferencial, con una cantidad de catalizador determinada y con un alimento dado, se obtiene experimentalmente el valor de la velocidad de reacción de forma directa tras medir la conversión experimental. Además, si el experimento se ha realizado en condiciones en las que la resistencia por parte de la transferencia externa de materia y la interna son despreciables, se obtiene directamente la velocidad intrínseca de la reacción.

### **Efecto de la temperatura y la ecuación de Arrhenius.**

Hasta este punto, sólo se ha considerado la influencia de la concentración sobre la velocidad. La constante específica de la velocidad  $k$  en la ecuación de Arrhenius, incluye los efectos de todas las demás variables, siendo la más importante de ellas la temperatura, pero existen otras que también son relevantes [13].

La relación entre  $k$  y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (36)$$

Donde  $A$  es el factor de frecuencia (o preexponencial) y  $E_a$  es la energía de activación. Combinando la ecuación de velocidad y la expresión anterior, se obtiene:

$$-\frac{dC_a}{dt} = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} C_A^\alpha C_B^\beta \quad (37)$$

Esto proporciona una descripción de la velocidad en términos de variables que se pueden medir, es decir, la concentración y la temperatura. En un sentido estricto está limitada a un proceso elemental, pues la ecuación de Arrhenius impone esta restricción. Sin embargo, el efecto exponencial de la temperatura suele representar con bastante precisión los datos de velocidad experimentales para una reacción total, incluso cuando la energía de activación no esté definida muy

---

---

claramente y pueda ser una combinación de valores de energía para diversas etapas elementales.

Por otra parte, la ecuación elemental para reacciones cuyas velocidades sean suficientemente rápidas y requieren alcanzar un equilibrio dinámico, la ecuación de van't Hoff enuncia que

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^0}{RT^2} \quad (38)$$

La expresión de Arrhenius se obtuvo originalmente a partir de consideraciones termodinámicas, el valor de dicha ecuación radica principalmente en la exactitud con la que representa datos experimentales de velocidad-temperatura. Cuando las velocidades experimentales no concuerdan con la teoría, generalmente se encuentra que la reacción no es una etapa elemental y los mecanismos cambian con la temperatura o que las resistencias físicas están afectando a las mediciones. Expresado de otra forma, esto quiere decir que la ecuación de Arrhenius se correlaciona extraordinariamente bien con las mediciones de velocidad para reacciones simples libres de resistencias de difusión y térmicas.

La ecuación de Arrhenius no proporciona una base para discernir el valor de  $E_a$ . Sin embargo, se sabe que la energía de activación debe ser superior al calor de la reacción total,  $\Delta H$ , para un caso endotérmico. En el caso de una acción exotérmica, la situación es al contrario. Puesto que las velocidades suelen aumentar con la temperatura, la energía de activación es positiva.

Es posible obtener un valor numérico de  $E_a$  graficando datos experimentales de las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. La forma logarítmica de la ecuación 36 es:

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) + \ln A \quad (39)$$

Por lo tanto, una gráfica de  $\ln k$  en función de  $1/T$ , llamada curva de Arrhenius, produce una pendiente igual a  $-E_a/R$ .

---