



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

*“Estudio del efecto inhibitorio de la quinolina en la
hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con
catalizadores $NiMo/TiO_2-Al_2O_3$ y
 $NiMo/Al_2O_3-MgO$ ”*

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

MAESTRÍA EN QUÍMICA

P R E S E N T A:

Q.A. Isaí Vázquez Garrido



DIRECTOR DE TESIS:

Dr. Alfredo Guevara Lara

Mineral de la Reforma, Hidalgo, 2017



M. en C. Julio César Leines Medécigo
 Director de Administración Escolar
 Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
 P R E S E N T E

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al Candidato a Maestro en Química, **Q.A. Isaí Vázquez Garrido**, quien presenta el trabajo **"Estudio del efecto inhibitorio de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores NiMo/TiO₂-Al₂O₃ y NiMo/MgO-Al₂O₃"**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido **autorizar la impresión** del mismo, una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado:

PRESIDENTE: Dr. Carlos Andrés Galán Vidal (ICBI-AAQ)
 SECRETARIO: Dr. Rafael Tapia Benavides (ICBI-AAQ)
 VOCAL: Dr. Alfredo Guevara Lara (ICBI-AAQ)
 SUPLENTE: Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa (ICBI-AAQ)



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

ATENTAMENTE
 "Amor, Orden y Progreso"
 Mineral de la Reforma, Hgo., a 10 de Enero de 2017

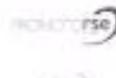


Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar
 Coordinador de la Maestría en Química




Dr. Orlando Ávila Pozos I
 Director del ICBI

Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts. 2200 y 2201. Fax 8502
 aaq_icbi@uaeh.edu.mx



Agradecimientos

Para todos nosotros el tiempo es lo más importante que pueda existir. Cada segundo que pasa, no nos será devuelto. Sin embargo, hay personas que invirtieron gran parte de su tiempo para lograr que este proyecto culminará. Por tal motivo, quiero agradecer a todas aquellas personas que han compartido algo de su tiempo para que yo pudiera acabar mis estudios de maestría.

Primero, quiero agradecerle al Dr. Alfredo Guevara Lara, por haberme recibido en su laboratorio y confiar en mí, por todo el apoyo brindado, por compartir sus conocimientos, tener la paciencia para revisar cada escrito realizado, pero sobre todo por enseñarme a ser una mejor persona, a trabajar con honestidad, responsabilidad y dedicación.

De igual modo agradezco a mi comité tutorial, al Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides, al Dr. Carlos Andrés Galán Vidal y al Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa, por cada una de sus enseñanzas compartidas, por el apoyo y por el tiempo brindado a este proyecto.

Agradezco a mis papás, Olga y Lucio, por regalarme la vida, siempre apoyando las decisiones que he tomado. Gracias por todo el tiempo y esfuerzo invertidos para que yo me desarrollara profesionalmente, por el cariño que me han dado, por demostrarme lo importante que soy para ustedes, los amo con todo mi corazón.

Quiero dar gracias a mi hermano Julio, por siempre preocuparte por mí y por todo lo que me has enseñado como un buen hermano mayor. A mi hermana Isabel, por apoyarme siempre, sé que siempre se puede contar contigo. Luz, gracias por el tiempo compartido, tonteando los fines de semana y por apoyarme en lo que hago. Estoy feliz por tenerlos como mi familia, los amo.

Agradezco a mi amada Marisol, por todo el tiempo a mi lado, por estar en los momentos buenos para sonreír conmigo y en los malos para apoyarme y ayudarme. Estoy muy feliz de haberte encontrado en mi vida. Te Amo.

Quiero agradecer profundamente a la Sra. Adela por haberme apoyado estos últimos años y haberme compartido tanto, la admiro mucho.

Agradezco al doctor José Antonio Rodríguez Ávila, por haberme apoyado, por las largas pláticas en el laboratorio.

A mis amigos y compañeros de laboratorio Ricardo, Lili, Raybel, y Carlos por el tiempo que hemos compartido y las pláticas siempre interesantes.

A mis amigos Emmanuel, Juanfi, Acela, Patty, Gaby y Lupita por todo el tiempo que hemos pasado juntos, son muy buenos amigos, estoy muy feliz de haberlos conocido.

Igualmente quiero agradecer a mis amigos Paco, Diego, Oscar y Olga, que a pesar de que no los veo seguido, siempre están conmigo.

Resumen

Con el objetivo de reducir la concentración de azufre en combustibles como el diésel o la gasolina, se realizó un estudio acerca del efecto del soporte en la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) en presencia de Quinolina (Q). En esta investigación se demostró que el soporte tiene un efecto importante en la actividad de los catalizadores en reacciones de hidrodesulfuración en presencia de quinolina, siendo el catalizador NiMoS/Al₂O₃—MgO el más activo.

En esta investigación se propuso el uso de los soportes Al₂O₃—MgO y TiO₂—Al₂O₃ con propiedades superficiales diferentes. Estas propiedades fueron obtenidas por la medición de potencial Zeta y fisorción de nitrógeno. El soporte de Al₂O₃—MgO posee una mayor área superficial (362 m²/g_{catal}) que el soporte TiO₂—Al₂O₃ (170 m²/g_{catal}) mientras que el pH neto superficial del soporte Al₂O₃—MgO es básico (9.0) y el del TiO₂—Al₂O₃ es ácido (4.9).

A partir de estos soportes se prepararon los catalizadores NiMo/Al₂O₃—MgO y NiMo/TiO₂—Al₂O₃. La distribución de las especies precursoras durante la impregnación fue estudiada por espectroscopías de reflectancia difusa UV-Vis y Raman. Estos estudios demuestran que las especies precursoras de las fases activas son Ni²⁺(O_h)/Mo₇O₂₄⁶⁻ y Ni²⁺(O_h)/MoO₄²⁻ para los catalizadores NiMoS/Al₂O₃—MgO y NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ respectivamente.

Los catalizadores en estado sulfuro fueron caracterizados por espectroscopía infrarroja de adsorción de piridina. En estas mediciones, el catalizador NiMoS/Al₂O₃—MgO presentó una mayor cantidad de sitios coordinantes insaturados (CUS) y una menor acidez Brønsted (0.22 mmol/g_{catal}) mientras que el catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ mostró una mayor acidez Brønsted (0.54 mmol/g_{catal}) y una menor cantidad de sitios promovidos.

En las reacciones de competencia HDS de DBT e HDN de Q, el catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO es más activo que los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiMo/TiO₂—Al₂O₃. La alta actividad en la HDS del catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO incluso a altas concentraciones de Q (200 ppm N) está relacionado con su alta promoción y a su baja acidez de Brønsted.

Índice

1. Introducción	1
2. Marco teórico.....	4
2.1 Hidrotratamiento	5
2.1.1 Hidrodesulfuración.....	7
2.1.1.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	8
2.1.1.2 Envenenamiento de la hidrodesulfuración por compuestos nitrogenados.....	9
2.1.1.3 Sitios de reacción y mecanismos para la hidrodesulfuración	11
2.1.2 Hidrodesnitrogenación	13
2.1.2.1 Hidrodesnitrogenación de quinolina	14
2.1.2.2 Efecto del H ₂ S en la hidrodesnitrogenación.....	15
2.1.2.3 Sitios de reacción y mecanismos para la hidrodesnitrogenación	16
2.2 Catalizador para hidrotratamiento	17
2.2.1 Estructuras activas en catalizadores Mo y W no promovidos	17
2.2.2 Estructuras activas Ni-Mo-S y Co-Mo-S en catalizadores promovidos.....	19
2.2.3 Efecto del soporte en los catalizadores.....	21
2.3 Pruebas de quimisorción de moléculas y espectroscopía IR	23
2.3.1 Espectroscopia IR de piridina adsorbida	24
2.4 Referencias	26
3. Justificación y Objetivos.....	30
3.1 Justificación.....	31
3.2 Objetivos	32
3.2.1 Objetivo general	32
3.2.2 Objetivos específicos.....	32

4. Metodología	33
4.1 Preparación de soportes.....	34
4.1.1 Preparación de soporte ácido: $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	34
4.1.2 Preparación de soporte básico: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	34
4.2 Síntesis de catalizadores NiMoS soportados.....	34
4.3 Caracterización de soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	35
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	35
4.3.2 Potencial Zeta.....	35
4.4 Caracterización de catalizadores NiMo soportados en estado óxido	35
4.4.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis.....	35
4.4.2 Espectroscopía Raman	35
4.5 Caracterización de catalizadores NiMo soportados en estado sulfuro	36
4.5.1 Espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida.....	36
4.5.2 Isotermas de Langmuir de piridina adsorbida	38
4.6 Evaluación catalítica	39
4.7 Referencias	40
5. Resultados y discusiones.....	41
5.1 Caracterización de los soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	42
5.1.1 Fisisorción de nitrógeno	42
5.1.2 Potencial Zeta.....	43
5.2 Caracterización de los catalizadores NiMo soportados en estado óxido.....	44
5.2.1 Catalizador en estado óxido NiMo/ $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	44
5.2.2 Catalizador en estado óxido NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	48
5.3 Caracterización de los catalizadores NiMo soportados en estado sulfuro.....	51
5.3.1 Espectroscopía IR de piridina adsorbida	51

5.3.2. Isotermas de Langmuir	56
5.4 Evaluación catalítica	59
5.4.1 Efecto del soporte en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	59
5.4.2 Efecto de la concentración de quinolina en la HDS de DBT	62
5.4.2.1 Catalizador NiMoS/Al ₂ O ₃	62
5.4.2.2 Catalizador NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO	64
5.4.2.3 Catalizador NiMoS/ TiO ₂ —Al ₂ O ₃	67
5.4.3 Efecto de la concentración de quinolina en la hidrodesnitrogenación de 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinolina	70
5.4.4 Efecto del soporte en la HDS de DBT en presencia de Q.	74
5.5 Referencias	77
6. Conclusiones y perspectivas	78
6.1 Conclusiones	79
6.2 Perspectivas	82
7. Apéndice.....	83
7.1 Datos de la simulación en ASPENPLUS ® en el proceso HDS de DBT con Quinolina..	84
7.2 Celda IR para la determinación de piridina adsorbida	85
7.3 Cromatogramas de evaluación catalítica.....	86

Índice de Figuras

Figura 2.1. Mecanismos de reacción para la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	9
Figura 2.2. Mecanismo propuesto para la DDS del tiofeno por catalizador metálico en estado sulfuro.....	12
Figura 2.3. Mecanismos de reacción para la HDN de Quinolina.....	14
Figura 2.4. Participación de los sitios ácidos de Brønsted en el mecanismo de reacción para la hidrogenólisis del enlace C-N.....	17
Figura 2.5. Adsorción heterolítica de hidrógeno sobre la superficie del catalizador MoS ₂	18
Figura 2.6. Modelo de una sola capa de una estructura NiMoS.....	19
Figura 2.7. Generación de un sitio CUS en el borde de una estructura Ni-Mo-S.	20
Figura 2.8. Formación de los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores.....	25
Figura 4.1. Esquema de la celda de IR para adsorción de piridina y las diferentes regiones de trabajo	36
Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los soportes Al ₂ O ₃ —MgO y TiO ₂ —Al ₂ O ₃	42
Figura 5.2. Curva de Potencial Zeta para los soportes Al ₂ O ₃ —MgO y TiO ₂ —Al ₂ O ₃	44
Figura 5.3. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte TiO ₂ —Al ₂ O ₃ y del catalizador NiMo/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ (seco y calcinado).....	46
Figura 5.4. Espectros Raman del soporte TiO ₂ —Al ₂ O ₃ y del catalizador NiMo/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ (seco y calcinado).	47
Figura 5.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Al ₂ O ₃ —MgO y del catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ —MgO (seco y calcinado).....	49
Figura 5.6. Espectros Raman del soporte Al ₂ O ₃ —MgO y del catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ —MgO (seco y calcinado).....	50
Figura 5.7. Espectros IR de adsorción de piridina a 150°C para los soportes Al ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ —MgO y TiO ₂ —Al ₂ O ₃	52
Figura 5.8. Espectros IR de absorción de piridina a 150°C para los tres catalizadores NiMoS soportados.....	53
Figura 5.9. Absorbancias integradas de los sitios ácidos de Brønsted, determinada para la adsorción de piridina de los catalizadores: NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃	54

Figura 5.10. Absorbancias integradas de los sitios ácidos de Lewis, determinada para la adsorción de piridina de los catalizadores: NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	55
Figura 5.11. Isotermas de Langmuir para los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de piridina: NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	57
Figura 5.12. Isotermas de Langmuir para los sitios ácidos Lewis en la adsorción de piridina: NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	58
Figura 5.13. Conversión de dibenzotiofeno para los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	60
Figura 5.14. Selectividad de los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ :	61
Figura 5.15. Conversión de dibenzotiofeno con catalizador NiMoS/Al ₂ O ₃ en presencia de quinolina.	63
Figura 5.16. Conversión de dibenzotiofeno con el catalizador NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO en presencia de quinolina.	64
Figura 5.17. Inhibición en los mecanismos de reacción en la HDS de DBT por la presencia de compuestos nitrogenados para el catalizador NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO.	66
Figura 5.18. Conversión de dibenzotiofeno con catalizador NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ en presencia de quinolina.	68
Figura 5.19. Inhibición en los mecanismos de reacción en la HDS de DBT por la presencia de compuestos nitrogenados para el catalizador NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	69
Figura 5.20. Conversión de 1,2,3,4-tetrahydroquinolina (1THQ) para los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	71
Figura 5.21. Selectividad de hidrogenación de Quinolina en HDS para los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	72
Figura 5.22. Mecanismos de reacción para la HDN de quinolina con catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ y NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO en presencia de compuestos nitrogenados.	73
Figura 5.23. Velocidad Inicial a diferentes concentraciones de quinolina para los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃ .	74

Figura 5.24. Coeficiente de inhibición (Θ) para los catalizadores NiMoS/Al ₂ O ₃ , NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO y NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃	75
Figura 5.25. Correspondencia de la relación la Brønsted/Lewis y la velocidad inicial en presencia de Q	76
Figura 6.1. Resumen gráfico del estudio del efecto inhibitorio de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	81
Figura 7.1. Foto de la Celda IR para medir la piridina adsorbida	85
Figura 7.2. Cromatograma de la carga inicial (500 ppm S de dibenzotiofeno en hexadecano) para la reacción de HDS con catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	86
Figura 7.3. Cromatograma de la HDS de dibenzotiofeno con el catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C, P= 30 bar de H ₂ y 400 r.p.m de agitación.....	86
Figura 7.4. Cromatograma de la carga inicial (500 ppm S de dibenzotiofeno y 200 ppm de N de quinolina en hexadecano) para la reacción de HDS con catalizador NiMo/Al ₂ O ₃	87
Figura 7.5. Cromatograma de la HDS de dibenzotiofeno en presencia de quinolina con el catalizador NiMo/Al ₂ O ₃ T=300°C, P= 30 bar de H ₂ y 400 r.p.m de agitación.	87

Índice de tablas

Tabla 2.1. Análisis de un gasóleo antes y después de su hidrot ratamiento	5
Tabla 2.2. Objetivos principales en las diferentes cargas de la refinería.....	6
Tabla 5.1. Área superficial específica, tamaño de poro promedio y volumen de poro para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	43
Tabla 5.2. Precursores de la fase activa de los catalizadores NiMo sintetizados	48
Tabla 5.3. Valores de acidez total, Brønsted y Lewis de los catalizadores sulfurados	56
Tabla 5.4. Constantes de Langmuir y V_{mon} para las isothermas de adsorción de piridina en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis para los catalizadores.....	58
Tabla 5.5. Velocidades iniciales, constantes de velocidad, conversión y selectividad de bifenilo de la hidrodesulfuración de DBT.	59
Tabla 5.6. Velocidades iniciales, constantes de velocidad, conversión, selectividad de bifenilo y coeficientes de inhibición para la transformación de DBT en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/ Al_2O_3	62
Tabla 5.7. Velocidades iniciales, constantes de velocidad, conversión, selectividad de bifenilo y coeficientes de inhibición para la transformación de DBT en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	65
Tabla 5.8. Velocidades iniciales, constantes de velocidad, conversión, selectividad de bifenilo y coeficientes de inhibición para la transformación de DBT en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/ $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	67
Tabla 7.1. Distribución de los reactivos que intervienen en la HDS de DBT en fase líquida y gaseosa $T= 300^\circ\text{C}$ y $P= 30$ bar.	87

1. Introducción

1. Introducción

La contaminación del medio ambiente ha aumentado a causa del incremento en el consumo de combustibles que contienen alta concentración de compuestos azufrados. Para reducir esta contaminación, las especificaciones ambientales que regulan el contenido de azufre en diésel han sido más exigente con el paso del tiempo. En el diésel el contenido de azufre ha sido reducido de 50 ppm a 10 ppm en los países más desarrollados en los últimos 10 años. Una opción para lograr reducir la cantidad de azufre y alcanzar las especificaciones establecidas es la síntesis de catalizadores más activos [1-2]. Por tal motivo, se ha propuesto la modificación del soporte como un método para aumentar la actividad de los catalizadores en el proceso de hidrodesulfuración y así alcanzar los estándares establecidos en las diversas normativas ambientales [2].

La modificación del soporte puede afectar la actividad de diversas maneras. Las variaciones en la actividad utilizando diversos soportes se deben a una serie de razones, como la morfología de la fase activa, la existencia de enlaces químicos con los soportes, la presencia de diferentes propiedades ácidas etc. La modificación del soporte permite cambiar las propiedades de los catalizadores, por lo que estos pueden ser estudiados en reacciones de hidrodesulfuración, hidrodesnitrogenación, hidrogenación e hidrocraqueo [3-4].

Esto se debe a que el soporte tiene efecto en las propiedades de las fases activas NiMoS de catalizadores promovidos utilizados para el hidrotratamiento de combustibles. La dispersión elevada de las estructuras MoS₂ permite el acomodo de una alta concentración de átomos promotores de Ni para la formación de estructuras del tipo Ni-Mo-S, y esto ocasiona una actividad elevada. Sin embargo, esto no siempre ocurre, ya que el soporte puede reaccionar con el átomo promotor, haciendo que éste permanezca parcialmente o completamente no disponible para la formación de estructuras Ni-Mo-S. También, el soporte puede modificar las propiedades estructurales y químicas de las estructuras Ni-Mo-S.

Por otro lado, la actividad en la HDS puede reducirse debido a que las cargas de combustibles para hidrotratamiento contienen compuestos azufrados refractarios, como: los dibenzotiofenos, alquil-dibenzotiofenos y la presencia de compuestos organonitrogenados, como: la piridina y quinolina.

Los compuestos nitrogenados reducen la actividad al competir por los sitios activos en los catalizadores durante las reacciones de HDS. Además, los productos de la hidrodesnitrogenación pueden quedar unidos a los sitios ácidos, envenenando el catalizador [5-6].

Por tales motivos se estudió el efecto de los soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ en la HDS de dibenzotiofeno en presencia de quinolina. Los soportes y los catalizadores fueron caracterizados mediante espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, espectroscopia Raman, potencial ζ y fisisorción de Nitrógeno. Además, la acidez de los catalizadores en estado sulfuro fue estudiada indirectamente por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la piridina adsorbida en los catalizadores. Posteriormente, los catalizadores fueron evaluados en la HDS de dibenzotiofeno en presencia de quinolina en un reactor batch con diferentes concentraciones de quinolina. Los resultados muestran que el catalizador $\text{NiMoS/Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ es el más activo en presencia de compuestos nitrogenados mientras que el catalizador $\text{NiMoS/TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ es el más inhibido. A partir de estos resultados se puede concluir que el soporte tiene una influencia importante en la acidez de la fase activa que afecta los mecanismos y la actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en presencia de compuestos organonitrogenados.

Referencias

1. Song, in: C. Song, C.S. Hsu, I. Mochida (Eds.) Chemistry of Diesel Fuels, Taylor & Francis, London, Capítulo 1, 2001, p. 1.
2. G. M. Dhar, B. N. Srinivas, M. S. Rana, M. Kumar, S. K. Maity Catal. Today. 86 (2003) 45-60.
3. F. Luck, B. Soc. Chim. Belg. 100 (1991) 781-800.
4. M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vrinat, Catal. Today. 10 (1991) 489-505.
5. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, J. Raman Spectrosc. 7 (1978) 321-324.
6. W.F. Zhang, Y.L. He, M.S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen, J. Phys. D: Appl. Phys. 33 (2000) 912-916.

2. Marco teórico

2. Marco Teórico

2.1 Hidrotratamiento

El hidrotratamiento fue desarrollado en los años 20's en Alemania para la hidrogenación de combustibles en un solo paso sin la formación de coque, debido al descubrimiento de la alta actividad de metales como cobalto, molibdeno y tungsteno [1]. Después de realizado el hidrotratamiento, se han estudiado los compuestos que contiene el gasóleo, y se ha observado que se reduce la cantidad de compuestos azufrados. En la tabla 2.1 se muestra el análisis cromatográfico de un gasóleo antes y después del hidrotratamiento, mostrando la importancia de la HDS en la reducción del azufre y de los compuestos aromáticos [2]. El hidrotratamiento es el proceso con mayor importancia que el craqueo catalítico, debido a la producción de grandes toneladas de combustibles. Es un proceso de hidrogenación catalítica el cual satura los hidrocarburos y remueve el azufre, nitrógeno, oxígeno y los metales en las diferentes cargas de las refinerías.

Tabla 2.1. Análisis de un gasóleo antes y después de su hidrotratamiento realizado con catalizador CoMo/Al₂O₃ a 380°C y una presión de 50 bar de H₂.

% En Peso	Fórmula	Crudo	Después de Hidrotratamiento
Parafinas	C _n H _{2n+2}	40.1	40.7
Naftenos no condensados	C _n H _{2n}	18.0	26.6
Naftenos condensados	C _n H _{2n-2}	11.1	14.3
Alquilbencenos	C _n H _{2n-6}	7.0	9.5
Indanos y Tetralinas	C _n H _{2n-8}	3.7	5.2
Indenos	C _n H _{2n-10}	1.6	0.9
Naftalenos	C _n H _{2n-12}	4.7	1.5
Acenaftenos y difenilos	C _n H _{2n-14}	2.0	0.6
Acenaftilenos	C _n H _{2n-16}	1.1	0.4
Fenantrenos y Antracenos	C _n H _{2n-18}	1.3	0.1
Benzotiofenos	C _n H _{2n-10} S	6.4	<0.1
Dibenzotiofenos	C _n H _{2n-16} S	3.0	<0.1

A pesar de que el aumento en el octanaje de gasolinas ha sido el foco principal de las compañías petroleras hasta ahora, la atención se está desplazando hacia el diésel. En este caso, el problema es la reducción de azufre para satisfacer las normas ambientales más estrictas que pueden llegar a ser de 10 ppm en algunos países. Para lograr esto, las refinerías recurren a la utilización de catalizadores más activos, para reducir costos en el proceso de consumo de energía e hidrógeno [3]. Así, los catalizadores se han modificado mediante el uso de nuevos soportes, lo cual podría contribuir al desarrollo de catalizadores más activos y más selectivos que además de eliminar azufre, remuevan otros componentes como metales, nitrógeno y en algunos casos oxígeno [4].

Las principales reacciones de hidrotratamiento son la hidrodesulfuración (HDS), hidrogenación (HYD), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrocrqueo e hidrodesmetalización. En este proyecto las reacciones de HDN e HDS serán profundizadas. Los objetivos de la HDN y HDS en las diferentes fracciones en las refinerías se muestran en la tabla 2.2 [5].

Tabla 2.2. Objetivos principales del hidrotratamiento en las diferentes cargas de la refinería

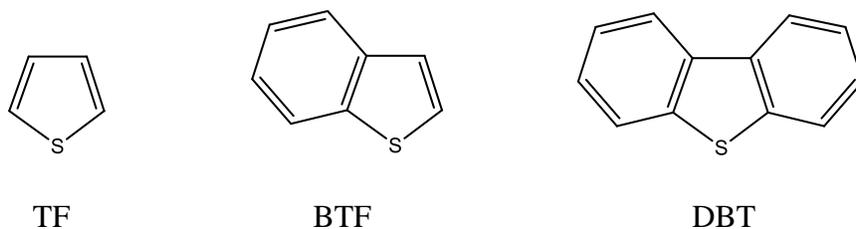
Reacción de Hidrotratamiento	Carga tratada	Objetivo
HDS	Cargas de reformación catalítica	Evitar el envenenamiento del catalizador
	Diésel y combustibles	Cumplir con los parámetros ambientales
	Cargas de fluido de craqueo catalítico (FCC)	Evitar la liberación de óxido de azufre durante la regeneración
	Cargas para el coque	Reducir el contenido de azufre en coque.
HDN	Aceites lubricantes	Mejora la estabilidad
	FCC y cargas de hidrocrqueo	Evita el envenenamiento de la sitios ácidos

Más adelante se explicará con más detalle las reacciones de HDS y HDN y su importancia en la producción de catalizadores más activos.

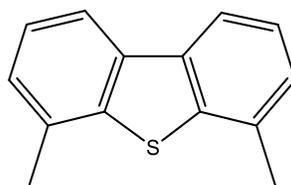
2.1.1 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración es el proceso más importante en las refinerías. Este proceso ha sido estudiado durante muchos años debido a las exigencias cada vez más rigurosas de las diversas normas ambientales.

La actividad en reacciones de HDS depende del tamaño molecular y la estructura del compuesto sulfurado, siendo más fácilmente desulfurado el tiofeno (TF) seguido del benzotiofeno (BTF) y dibenzotiofeno (DBT) [6]:



Sin embargo, la presencia de grupos sustituyentes adyacentes al átomo de azufre dificulta la HDS debido a un efecto estérico. Si los átomos están más alejados del átomo de S, la actividad en la HDS aumenta debido a un efecto de incremento en la densidad de electrones en el átomo de azufre. El efecto estérico ha sido estudiado para el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) ya que su actividad es 10 veces menor que la del DBT [7]. La estructura del 4,6 DMDBT tiene la siguiente estructura:



4,6 DMDBT

La importancia de esta molécula se debe a que en las cargas de salida de la HDS el 4,6-DMDBT permanece sin sufrir ninguna modificación.

Es importante destacar que el solvente tiene efecto en la actividad, ya que muchos lo consideran inerte pero esto no es así. Contreras-Valdez et al [8] estudiaron el efecto de utilizar heptano (C7), dodecano (12) y hexadecano (16) como solvente en la HDS de DBT. Ellos concluyeron que la adsorción del DBT se favorece en fase gaseosa en heptano mientras que en fase líquida decrece para dodecano y hexadecano. También se observa un efecto en la selectividad favoreciéndose para BF en hexadecano y dodecano.

Otros estudios hecho por Nagai [9] y Ishihara [10] muestran que la velocidad en la HDS se ve reducida utilizando los siguientes componentes en orden decreciente: xileno>decalino>tetralina>hexadecano. Estas investigaciones son importantes debido a que se debe considerar el tipo de reactor para la utilización del solvente. En un reactor batch debe utilizarse un solvente que siga en estado líquido en las condiciones de temperatura y presión del reactor, como el hexadecano. El heptano es usualmente utilizado para reacciones en reactores de flujo continuo [8].

2.1.1.1 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

La HDS de moléculas modelo ha sido estudiada para comprender mejor el proceso catalítico en las plantas de hidrotratamiento. La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno es usualmente la más estudiada y ocurre principalmente mediante dos mecanismos. El primer mecanismo es la desulfuración directa (DDS) o también llamada hidrogenólisis, donde el azufre es directamente removido de la molécula generando bifenilo (BF); y el segundo mecanismo es la desulfuración a través de una hidrogenación (HYD). En la HYD primero es hidrogenado el anillo bencénico de la molécula para formar tetrahidrodibenzotiofeno ((TH-DBT) y después el átomo de azufre es eliminado para formar ciclohexilbenceno (CHB) [11]. Los mecanismos de reacción se pueden observar en la figura 2.1.

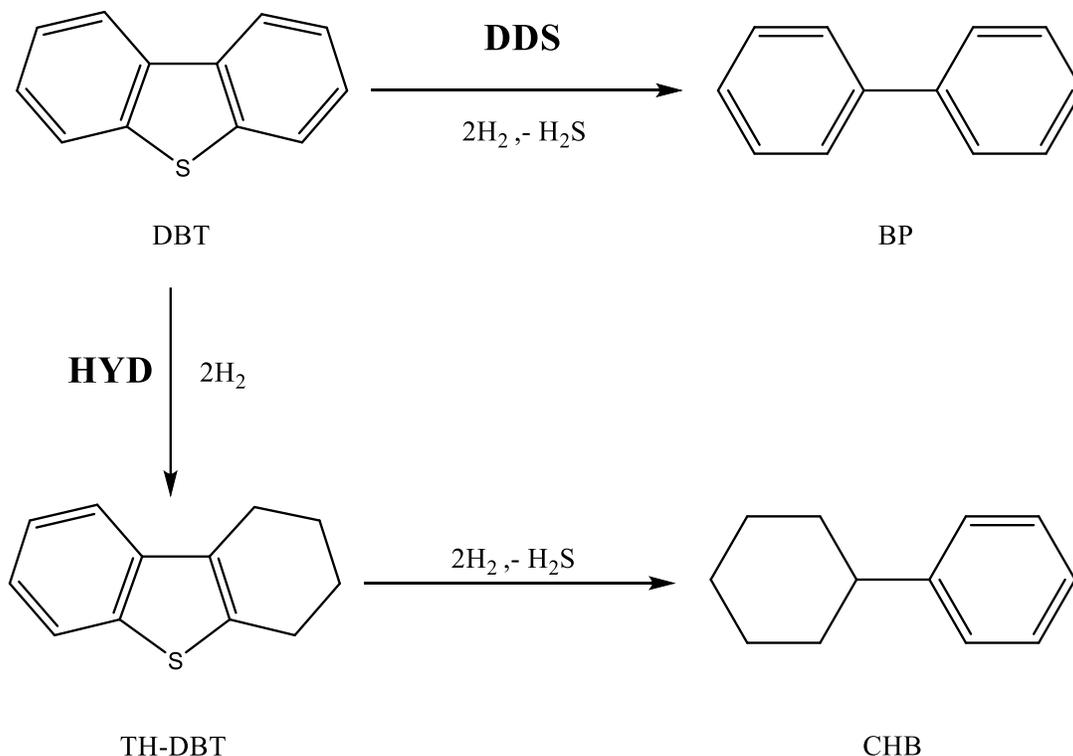


Figura 2.1. Mecanismos de reacción para la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno

2.1.1.2 Envenenamiento de la hidrodeshulfuración por compuestos nitrogenados

Por otro lado, la presencia de compuestos nitrogenados inhibe las reacciones de hidrodeshulfuración. Estudios diversos se han realizado acerca del efecto de moléculas organonitrogenadas en las reacciones de competencia con la hidrodeshulfuración con conclusiones importantes. Egorova y Prins [12-13] estudiaron el efecto de la 2-metilpiridina y 2-metilpiperidina en la hidrodeshulfuración de 4,6-DMDBT y DBT con catalizadores NiMo, CoMo y Mo soportados en alúmina. Estos autores observaron que el mecanismo de la HYD se inhibe en mayor proporción que la DDS con la presencia de compuestos nitrogenados. Este efecto es más importante con el 4,6-DMDBT, ya que la HDS 4,6-DMDBT se realiza por el mecanismo de HYD. Estos autores también mencionan la importancia que tiene el par de electrones libres en el grupo amino de los compuestos nitrogenados en la adsorción sobre la superficie del catalizador. Esto ocasiona que las moléculas nitrogenadas se adsorban con una fuerza superior a la de los compuestos azufrados. En adición, ellos concluyen que la promoción con Co y Ni favorece la formación de más sitios en donde se lleva a cabo la DDS.

Niquille-Röthlisberger y Prins [14] estudiaron el efecto de la piridina y la piperidina en la HDS de 4,6-DMDBT en Pt, Pd y una mezcla de Pd-Pt soportado en sílica-alúmina y concluyeron que el catalizador Pd-Pt es el menos envenenado. A partir de este estudio pudieron observar que los compuestos nitrogenados neutralizan los sitios ácidos en los catalizadores más inhibidos. En otro estudio Prins et al [15] estudiaron los mecanismos de la HDS de 4,6-DMDBT y HDN de piridina con catalizadores de Pd y NiMoS soportados en alúmina. Ellos observaron que en la HDS el mecanismo de la HYD disminuye con ambos catalizadores. Esta disminución en la HDS es mayor para el catalizador de Pd, al poseer más sitios de HYD. Por otro lado, Rana et al [16] estudiaron el efecto de la 2,6-dimetilalanina en la actividad de catalizador CoMo/Al₂O₃ en la HDS de DBT en un reactor batch, observando que conforme la reacción avanza se producen H₂S y NH₃. En esta investigación concluyeron que la adsorción de NH₃ tiene efecto en la selectividad ya que envenena los sitios donde las reacciones de HYD se llevan a cabo. Además, Liu [17], Farag [18], Kwak [19] observaron resultados similares donde el mecanismo de HYD es afectado o disminuido.

Koltai et al [20] realizaron un estudio de velocidades de competencia donde se evaluaron diversos compuestos organonitrogenados, como la acridina y el carbazol, en la HDS de 4,6-DMDBT. En este estudio se muestra que la acridina es el compuesto que compite más fuertemente, además de que es más rápidamente hidrogenada que el carbazol. Por tanto, llegaron a la conclusión de que los compuestos nitrogenados parcialmente hidrogenados son aquellos que reducen drásticamente la actividad de los catalizadores, incluso a bajas concentraciones. Schulz et al [21] realizaron estudios de reacciones de desnitrogenación con catalizador NiMoS/Al₂O₃. Estos autores reportan que la velocidad de hidrogenación depende de la naturaleza del compuesto nitrogenado y sigue el siguiente orden: quinolina>piridina>isoquinolina >indol>pirrol. La alta velocidad de hidrogenación de la quinolina tiene como consecuencia una formación rápida de NH₃. Esto puede comprobarse con los estudios realizados de HDN de quinolina (Q). Farag et al [18] estudiaron la competencia de HDS de DBT y HDN de Q con catalizador MoS₂ no soportado y observaron que la Q disminuye la actividad de el catalizador en la HDS por la generación de nuevos sitios ácidos durante la reacción y la formación de NH₃. Infantes-Molina [22] et al estudiaron la competencia con Q de HDS/HDN con catalizador Ni₂P y CoP donde se observa que los sitios del catalizador CoP eran fuertemente inhibidos. Botazzi [23] y Laredo [24] también han estudiado el efecto

de la Q en reacciones de hidrogenación y HDS observando que la inhibición en los catalizadores se da en los sitios de la HYD. Laredo et al [25-26] investigaron la HDS de DBT en presencia de quinolina y otros compuestos nitrogenados, observando que la quinolina es un compuesto organonitrogenado básico que reduce drásticamente la velocidad de reacción, aún más que el carbazol. Por otra parte Liu et al [17] estudiaron el efecto de Q y carbazol en HDS, donde observaron un comportamiento similar a Laredo et al.

2.1.1.3 Sitios de reacción y mecanismos para la hidrodeshidrosulfuración

Los sitios vacantes de aniones sulfuro han sido considerados los sitios activos en la HDS. En estos sitios los átomos de S se enlazan a los sitios de coordinación insaturados (CUS). Durante la HDS, las moléculas desulfuradas continuarán con las reacciones de producción de hidrocarburos mientras que los átomos de azufre quedarán adsorbidos en los sitios que originalmente estaban vacantes. Los átomos de azufre se hidrogenan para formar H_2S y ser liberados como producto de reacción, regenerando nuevamente los sitios vacantes.

Desikan y Amberg [27] propusieron la presencia de dos sitios diferentes, uno exclusivo para la HDS y otro para la HYD. Estudios realizados por Satterfield et al [28] muestran que ambos sitios para la HDS e HYD se encuentran presentes a partir de la observación de distintos mecanismos (HYD y DDS), efectos estéricos y envenenamiento (HYD envenenada por compuestos organonitrogenados). Esto se relaciona con experimentos realizados en la HDS donde la hidrogenación de DBT no es afectada por la presencia de H_2S , mientras que los sitios de ruptura C-S son inhibidos fuertemente [29].

Rauchfuss [30] a partir de varios estudios de reacciones de HDS en compuestos organometálicos, ha propuesto un mecanismo para la DDS en un catalizador sulfurado que se adaptó como se muestra en la Figura 2.2.

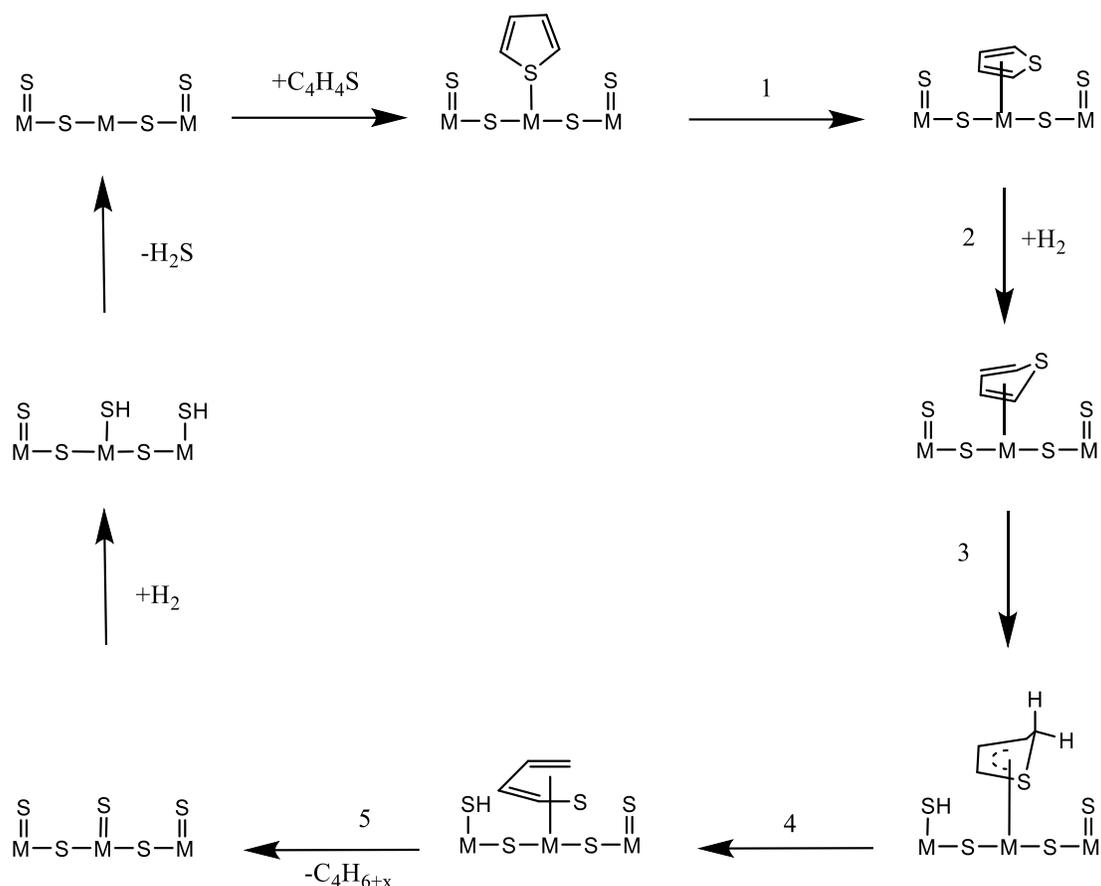


Figura 2.2. Mecanismo propuesto para la DDS del tiofeno por catalizador metálico en estado sulfuro. 1) deslizamiento del anillo η^1 a η^5 2) transferencia del electrón promovido η^5 a η^4 3) protonación de η^4 -tiofeno 4) escisión enlace C-S 5) desulfuración.

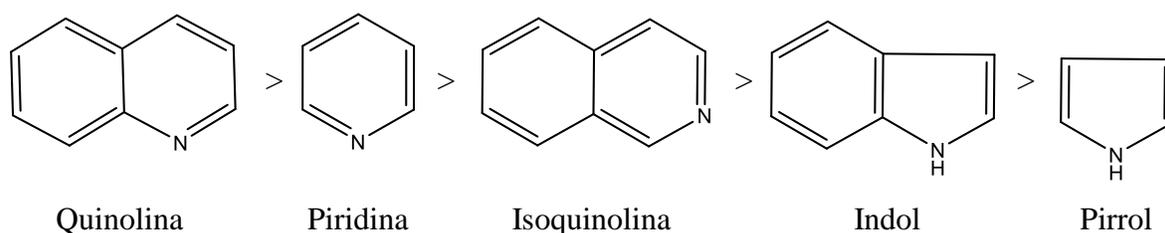
A partir de estos modelos se puede predecir que el número de sitios vacantes de sulfuro determinados por el equilibrio entre H_2S y H_2 determina la actividad de HDS bajo condiciones típicas. Además, muestran como la cantidad de sitios ácidos de Lewis (CUS) tienen un efecto importante en la actividad de la HDS.

2.1.2 Hidrodesnitrogenación

Debido a la presencia en concentraciones altas de compuestos organonitrogenados en las cargas del hidropesamiento, la HDN ha adquirido una relevancia importante en los últimos años. Para esto, diversos compuestos modelo han sido estudiados para comprender mejor los mecanismos de la HDN. Schulz [21] ha publicado una revisión interesante acerca de los modelos propuestos para la HDN.

Los catalizadores promovidos por níquel son generalmente más activos para la HDN que los catalizadores promovidos con cobalto, y este efecto se observa mayormente cuando el anillo aromático nitrogenado necesita ser hidrogenado antes de la ruptura del enlace C-N.

A diferencia de la HDS, la HDN de compuestos heterocíclicos nitrogenados ocurre a través de una hidrogenación del anillo nitrogenado. Ha sido reportado que la HDN de la difenilamina y anilina requieren la saturación del anillo aromático para que la escisión del enlace C-N exista [31-32]. La hidrogenación del anillo aromático nitrogenado ocurre rápidamente, y el orden decreciente de la reactividad para la hidrogenación del anillo que contiene N está dada por Schulz [21]:



A partir de esto, podemos observar que la hidrogenación de la quinolina ocurre más rápidamente que en otras moléculas. Ha sido reportado que la velocidad de hidrogenación de quínola a decahidroquinolina es reducida al sustituir grupos metilo en su estructura. Esta reducción es mayor cuando los grupos metilos se encuentran adyacentes al átomo de N [33]. Estos cambios son asociados a efectos estéricos e inductivos.

2.1.2.1 Hidrodesnitrogenación de quinolina

La mayoría de los compuestos heterocíclicos nitrogenados muestran el mismo comportamiento en las reacciones de HDN. El mecanismo de reacción de la HDN comienza con una hidrogenación del anillo nitrogenado, después una ruptura del enlace C-N, formando una amina intermediaria y finalmente la hidrogenólisis de la amina a un hidrocarburo y amoníaco. Esto se ejemplifica con la HDN de quinolina, que muestra un alto número de intermediarios parcialmente hidrogenados y saturados. Los productos de la HDN de quinolina se muestran en la figura 2.3.

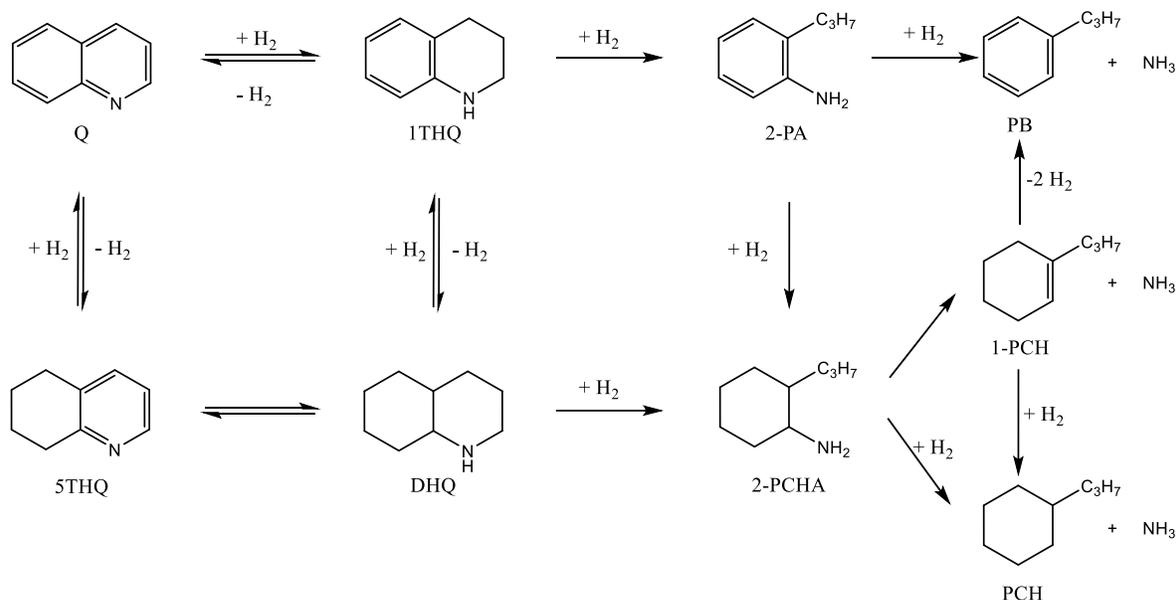
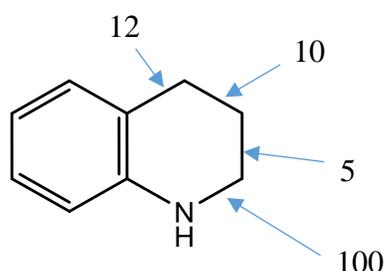


Figura 2.3. Mecanismos de reacción para la HDN de Quinolina

La hidrogenación del anillo que contiene N genera como producto la 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1THQ). Después, ocurre la ruptura del enlace C-N para formar la 2-propilalanina (2-PA). Finalmente termina la reacción con la formación de amoníaco y propilbenceno (PB). La hidrogenación del anillo aromático forma como producto el 5,6,7,8-tetrahidroquinolina (5THQ). Posteriormente se hidrogena el anillo que contiene N y se forma la decahidroquinolina (DHQ). La ruptura del enlace C-N produce la 2-propilciclohexilalanina (2PCHA). Este compuesto puede sufrir una desnitrogenación formando 1-propilciclohexeno (1-PCH) o propilciclohexano (PCH) y amoníaco [34].

La hidrogenación de Q a 1THQ es una reacción muy rápida, mientras que la hidrogenación del anillo aromática para formar 5THQ es muy lenta. Sin embargo, la presencia de grupos metilo unidos al anillo que contiene nitrógeno favorece la reacción de formación del 5THQ [35].

Schulz [21] reporta la reactividad relativa de la ruptura de los enlaces C-N y C-C en la 1THQ de la siguiente forma:



En el esquema se puede observar que la reactividad para la ruptura del enlace C-N es muy alta respecto a la ruptura del enlace C-C. Así, la ruptura se favorece siempre para la formación de 2-PA. Es importante considerar que la adsorción fuerte de los reactantes en la HDN (intermediarios de la HDN de Q y el NH_3) en catalizadores de molibdeno sulfurados inhibe las reacciones de HYD y de ruptura del enlace C-N. Por tanto los parámetros cinéticos en cada paso en los mecanismos de reacción de la HDN de Q (Figura 2.3) son complicados de estudiar. Sin embargo, Satterfield y Cocchetto [36] y Gioia y Lee [37] han correlacionado la cinética de la HDN de Q con la ecuación del tipo Langmuir-Hinshelwood.

2.1.2.2 Efecto del H_2S en la hidrogenación.

El comportamiento de la actividad en la HDN de Q y piridina sobre catalizadores NiMo ha sido estudiado en presencia del H_2S . Estos estudios muestran que el H_2S tiene un efecto inhibitorio mediano en la hidrogenación del anillo nitrogenado. Sin embargo, el H_2S puede acelerar la ruptura del enlace C-N [38]. Para aminas aromáticas modelo, se ha reportado una reducción en la ruptura del enlace C-N al aumentar la concentración de H_2S [39]. Por lo tanto, el H_2S puede promover la ruptura de algunos enlaces C-N, pero no la ruptura de todos los enlaces C-N.

Esto se comprueba por el estudio realizado por Nagai et al [40] donde reportan que la presencia del H_2S reduce la velocidad de reacción de ruptura del enlace C-N para la formación de amoníaco en la HDN de la acridina y el carbazol con catalizador Mo sulfurado.

A partir de esto se puede concluir que la formación de H_2S favorece la reacción ruptura del enlace C-N del intermediario parcialmente hidrogenado, e inhibir en cierta medida la etapa siguiente, la formación de hidrocarburo y NH_3 .

Las razones posibles de este comportamiento pueden ser que las reacciones de ruptura C-N se favorecen cuando hay estructuras de MoS_2 promovidas con níquel, o la presencia de los anillos aromáticos adyacentes al anillo que contiene nitrógeno evita la interacción con el H_2S adsorbido. Otras explicaciones se asocian a la presencia de diferentes sitios ácidos y la influencia del H_2S en esos sitios. La adsorción del H_2S genera sitios ácidos de Brønsted (grupos SH) que pueden inducir la ruptura del enlace C-N [5].

2.1.2.3 Sitios de reacción y mecanismos para la hidrogenación

La manera en la que se enlaza el átomo de N en los sitios activos es importante para los mecanismos de la ruptura del enlace de C-N. Generalmente, los compuestos nitrogenados se adsorben perpendicularmente en la superficie del catalizador con el par de electrones libres del átomo del nitrógeno. Pero, esto no ocurre siempre así. Moreau y Geneste [42] proponen que en la hidrogenación del anillo aromático ocurre en paralelo a través del sistema π y la adsorción para la ruptura del enlace C-N perpendicularmente a través del átomo de N. Por su parte, Bhide et al [43] proponen que la hidrogenación de los compuestos aromáticos ocurre en diferente lugar que las reacciones de escisión del enlace C-N. Yang y Satterfield [44] sugieren que las reacciones de ruptura del enlace C-N donde se forma el NH_3 se llevan a cabo en los sitios ácidos de Brønsted de los catalizadores.

Nelson y Levy [45] proponen un mecanismo para la HDN, que envuelve la presencia de los sitios ácidos de Brønsted en las reacciones de ruptura del enlace C-N de la 1THQ, como se muestra en la figura 2.4.

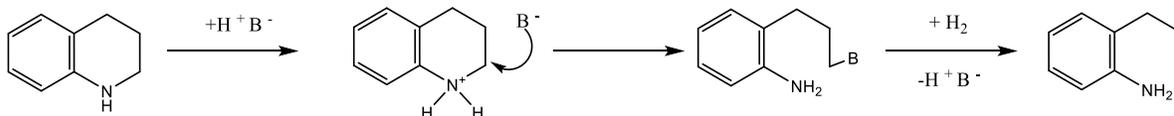


Figura 2.4. Participación de los sitios ácidos de Brønsted en el mecanismo de reacción para la hidrogenólisis del enlace C-N.

2.2 Catalizador para hidrotratamiento

Los catalizadores principalmente utilizados para el hidrotratamiento están compuestos por Mo o W promovidos principalmente con Co y Ni, usualmente soportados en γ -alúmina. La alúmina es soporte más común ya que proporciona una buena dispersión de la fase activa. La concentración por peso del metal es usualmente de 1-4% de Co y Ni, 8-16% de Mo y de 12-25% de W. Los soportes más comúnmente utilizados son alúmina, zeolitas y magnesia con áreas superficiales en un rango de 100-300 m²/g [5]. Los catalizadores tienen diferente aplicación dependiendo de su selectividad y de su actividad. Los catalizadores CoMo son muy activos para reacciones de HDS pero algunas veces menos activo para las reacciones de HDN. Los catalizadores CoMo dan un menor consumo de hidrógeno. Por otro lado, los catalizadores NiMo favorecen la HDN y reacciones de HYD pero tienen un elevado consumo de H₂. Por lo tanto, el catalizador NiMo es preferible para cargas muy instauradas [5].

Otros aspectos importantes en los catalizadores, son el tamaño de partícula, la forma y la geometría del sistema de poros, ya que estos tienen efecto en la velocidad de reacción por los fenómenos de difusión. El efecto del tamaño de poro en la HDS ha sido estudiado por diversos autores [46-47]. En estos estudios se ha demostrado que en catalizadores con poros pequeños, la actividad se limita por difusión, mientras que en catalizadores con un tamaño de poro grande, el área superficial es menor.

Los catalizadores pueden estar promovidos o no promovidos, y dependiendo de esto, la naturaleza de los sitios activos será diferente, y por tanto su actividad y selectividad cambiarán.

2.2.1 Estructuras activas en catalizadores Mo y W no promovidos

Los principales sitios activos en los catalizadores no promovidos son la presencia de sitios vacantes de sulfuro (sitios CUS) provenientes de las estructuras MoS₂. Gachet et al [48] reportan que en la HDS de dibenzotiofeno la liberación del H₂S ocurre después de haberse producido el BF. Esto se debe a que después de la hidrogenación del enlace C-S, el

hidrocarburo se desorbe, mientras que el átomo del azufre (proveniente del DBT) se mantiene adsorbido hasta que es hidrogenado para formar H_2S . Finalmente, el H_2S es liberado para regenerar el sitio CUS [5].

Es importante que exista hidrógeno disponible cerca del sitio de adsorción de los compuestos sulfurados para que se lleven a cabo los procesos de hidrogenación. El hidrógeno necesario es adsorbido mediante una disociación heterolítica como se muestra en la figura 2.1 [49].

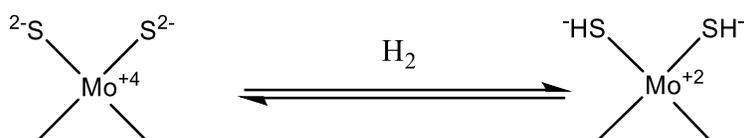


Figura 2.5. Adsorción heterolítica de hidrógeno sobre la superficie del catalizador MoS_2 .

Estos sitios son menos ácidos que aquellos resultantes por la adsorción del H_2S . Los grupos SH se encuentran en los bordes de las láminas de MoS_2 y por lo tanto la cantidad de sitios es proporcional al número total de sitios borde MoS_2 . La concentración de estos sitios depende de la presión parcial del hidrógeno en el reactor.

La promoción por H_2S se relaciona con la formación de sitios ácidos de Brønsted provenientes de los grupos SH. Esto ha sido comprobado en un estudio realizado donde al aumentar la presión de H_2S en la reacción de hidrocraqueo de dodecano, aumentaba el número de sitios ácidos de Brønsted (sitios SH) y una mayor actividad de hidrocraqueo [50].

Es importante destacar que para que se lleve una adsorción del tipo π se requieren múltiples sitios CUS en el cúmulo de MoS_2 , mientras que para la adsorción a partir del heteroátomo (de S para la HDS) requiere de un único sitio vacante (adsorción por enlace σ).

Por otra parte, el grado de insaturación de los átomos de M o W tiene un efecto significativo en la selectividad del catalizador. Las reacciones de hidrogenación requieren un alto grado de insaturación, mientras que las reacciones de insaturación sitios vacantes con mayor número de coordinación [51].

2.2.2 Estructuras activas Ni-Mo-S y Co-Mo-S en catalizadores promovidos

En los catalizadores que contienen Ni o Co las estructuras activas se relacionan a la presencia de estructuras promovidas del tipo CoMoS o Ni-Mo-S. Las fases Ni-Mo-S han sido descritas como un cúmulo de MoS₂ con los átomos promotores localizados en los bordes en cinco sitios de coordinación con geometría tetragonal piramidal al plano del borde de MoS₂ [52]. Un esquema de una estructura NiMoS se observa en la Figura 2.5 adaptado a partir de una micrografía de efecto túnel (STM).

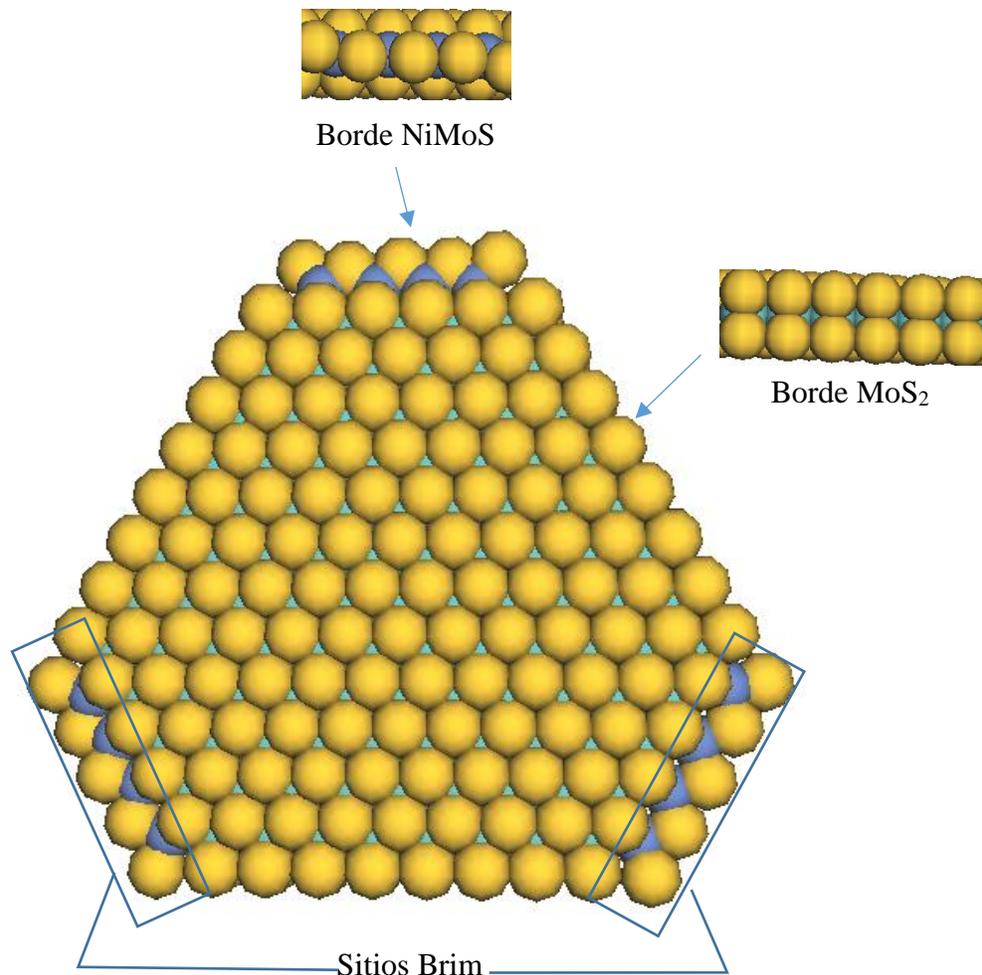


Figura 2.6. Modelo de una sola capa de una estructura NiMoS adaptada de la referencia [52]: ■ Ni, ■ S y ■ Mo.

Se ha observado la presencia de dos tipos de estructuras Ni-Mo-S: estructuras NiMoS en láminas simples (como se muestra en la Figura 2.6) y estructuras en capas múltiples. La cantidad de estas depende del método de preparación y de activación, presencia de aditivos, tipo de soporte, cantidad de metal entre otras. En los catalizadores soportados en alúmina las estructuras simples (denominadas Tipo-I Co-Mo-S) interactúan fuertemente con el soporte, probablemente por la formación de un enlace Mo-O-Al localizado en los bordes que son estructuras asociadas a una baja actividad [5]. Cuando se forman las estructuras múltiples (llamadas estructuras Ni-Mo-S Tipo-II) las interacciones son menores. Las estructuras Ni-Mo-S del Tipo-II son estructuras con una mayor actividad en las reacciones de HDS [53].

Los resultados de actividad, espectroscopía Mössbauer e IR muestran que los catalizadores promovidos poseen mayor actividad por la presencia de las estructuras Co-Mo-S que los catalizadores no promovidos. Las propiedades de los sitios promovidos son muy diferentes a los que contienen los catalizadores no promovidos o el sulfuro del promotor [5, 53].

En las estructuras Co-Mo-S existen diferentes tipos de estructuras vacantes. En los catalizadores el átomo de Ni está rodeado de 5 átomos de azufre en una geometría tetragonal piramidal. Uno de los átomos de azufre puede ser removido fácilmente generando un sitio insaturado de coordinación (CUS) [54].

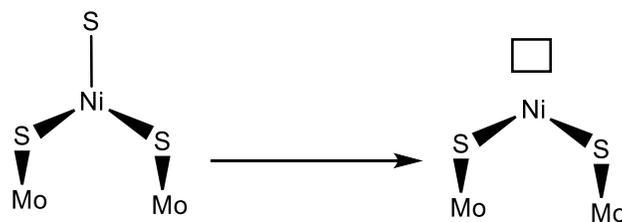


Figura 2.7. Generación de un sitio CUS en el borde de una estructura Ni-Mo-S.

Algunos estudios muestran que la fuerza del enlace Mo-S es más débil en las estructuras Ni-Mo-S del tipo II (estructuras más activas) que en las estructuras Ni-Mo-S del tipo I [55].

Es importante destacar que en los catalizadores que contienen un promotor existen diversos sitios relacionados a los bordes de MoS₂, tanto estructuras Ni-Mo-S como estructuras MoS₂ no promovidas. Esto ha sido comprobado por estudios de adsorción de NO. Como consecuencia existen una mezcla de diferentes sitios que tienen diferente función en las reacciones simultáneas de HDS, HYD y HDN. Ejemplo de esto se puede observar en la HDS

de dibenzotiofeno. En la HDS, las reacciones de HYD se llevan a cabo en sitios ácidos de Brønsted, mientras que en los sitios ácidos de Lewis ocurren las reacciones de DDS. Estos mecanismos se vuelven más complejos cuando hay otros compuestos, que pueden competir por los mismos sitios o envenenarlos (compuestos nitrogenados).

Topsøe et al [53] estudiaron los mecanismos de reacción para la HDS de tiofeno en estructuras Co-Mo-S. Estos estudios sugieren que el tiofeno está adsorbido por el átomo de azufre en los sitios vacantes asociados al promotor. El hidrógeno se disocia para formar Mo-SH en los bordes de MoS₂, y estos sitios adyacentes al átomo promotor puede aportar el hidrógeno necesario para la reacción.

Otro tipo de grupos SH están presentes en los catalizadores promovidos y pueden estar envueltos en las reacciones catalizadas por ácidos como las reacciones de HYD. Los grupos SH ácidos en catalizadores promovidos tienen comportamiento similar a los sitios ácidos presentes en catalizadores no promovidos y estos están involucrados en reacciones de hidrocrqueo y ruptura del enlace C-N [5].

2.2.3 Efecto del soporte en los catalizadores

El soporte tiene influencia en las propiedades de las fases activas de los catalizadores promovidos y los catalizadores no promovidos. La influencia radica principalmente en un cambio en la dispersión y distribución de la fase activa [2].

La utilización de un soporte puede influenciar la actividad de diversas maneras. Una de ellas, es facilitar la dispersión de estructuras altamente dispersadas de MoS₂. La dispersión alta permite el acomodo de una alta concentración de átomos promotores para la formación de estructuras Ni-Mo-S, y esto ocasiona una elevada actividad. Sin embargo, esto no siempre ocurre, ya que el soporte puede reaccionar con el átomo promotor, haciendo que este permanezca parcialmente o completamente no disponible para la formación de estructuras Ni-Mo-S. También el soporte puede modificar las propiedades estructurales y químicas de las estructuras Ni-Mo-S. Un ejemplo de esto es la presencia de las estructuras Ni-Mo-S del tipo I que predominan en catalizadores soportados en alúmina. Candia et al [56] muestran que la formación de estructuras del tipo I puede ser disminuida con la activación del catalizador con alta temperatura, favoreciendo la formación de estructuras Ni-Mo-S del tipo II (Mayor actividad).

Otros soportes utilizados para sintetizar catalizadores activos CoMoS, NiMoS y NiWS han sido utilizados como zeolitas [57], titania (TiO_2) [58,59], magnesia (MgO) [60] y zirconia (ZrO_2) [61].

La utilización de soportes ácidos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en catalizadores NiMo ha sido reportada para aumentar la eliminación de azufre en DBT. Los catalizadores preparados a partir de este soporte favorecen las reacciones de hidrogenación y reducen en mayor proporción la cantidad de DBT, debido a una mayor proporción de sitios ácidos. Estos catalizadores son muy activos, especialmente cuando son impregnados en una solución a $\text{pH} = 9$. La impregnación a estas condiciones favorece el aumento de concentración de especies de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en estado óxido y de Mo^{4+} en la fase activa NiMoS, que favorece la actividad obteniendo una velocidad inicial de $17.4 \times 10^{-8} \text{ mol/s } g_{\text{cat}}$ y una formación de CHB de 30% (HYD) [59].

Los soportes básicos también tienen un efecto importante en la actividad de los catalizadores NiMo. El uso de soportes $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ ha sido estudiado por Guevara-Lara et al y se observa que favorece una mejor dispersión de la fase activa de especies de Mo^{6+} y tiene una fuerte interacción con el soporte. Además, la fase más activa NiMoS se obtiene a partir de las especies precursoras MoO_4^{2-} y $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ en el estado óxido cuando es impregnado en una solución a $\text{pH} = 9$. La actividad del catalizador NiMo/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ en esta investigación es muy similar a la del catalizador comercial NiMo/ Al_2O_3 ($26 \times 10^{-8} \text{ mol/s } g_{\text{cat}}$ y $24 \times 10^{-8} \text{ mol/s } g_{\text{cat}}$ respectivamente) y su selectividad se favorece para la formación de BF (DDS) [60].

Las Estructuras NiMoS de catalizadores preparados con óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ han sido estudiadas mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). Mogica et al [62] estudiaron las estructuras Ni-W-S de catalizadores NiWS/ $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ por XPS y TEM. Ellos observaron que con un 5% de Mg en el soporte mezclado con 95% de alúmina la cantidad de estructuras WS_2 promovidas con Ni aumentaban sustancialmente, dispersando mejor la fase activa e incrementando así la actividad, con respecto al catalizador soportado en Al_2O_3 .

Guevara et al [58] reportan un estudio XPS de un catalizador NiMo/ $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnado con una solución a $\text{pH}=9$. En este estudio la comparación de la proporción de Ti y Mo muestra una mejor dispersión del molibdeno y una elevada formación de fase NiMoS

promovidas, que se ve reflejada en una mayor actividad. Estos resultados evidencian que cambiando la química del soporte, el número y la reactividad de los sitios activos cambian.

2.3 Pruebas de quimisorción de moléculas y espectroscopía IR

La actividad de los catalizadores puede ser correlacionada con el número y naturaleza de los sitios activos presentes en los diferentes catalizadores. La cantidad y las propiedades de estos sitios pueden ser estudiadas por la quimisorción de diversas moléculas en la superficie de los catalizadores.

La quimisorción de oxígeno ha sido el método más frecuentemente utilizado para conocer el comportamiento de los catalizadores. En los catalizadores no promovidos la adsorción de oxígeno puede relacionarse a la presencia de sitios borde MoS_2 . En catalizadores no promovidos no puede distinguirse en la adsorción en sitios MoS_2 y sitios Ni-Mo-S promovidos. Por lo tanto actividad catalítica y adsorción de O_2 pueden ser correlacionadas con dificultad ya que no distingue entre tipos de sitios activos [63].

La adsorción de NO es otro método utilizado para el estudio de las estructuras activas en los catalizadores promovidos. A pesar de que no se puede distinguir entre sitios no promovidos de sitios promovidos, usando la espectroscopía IR se puede resolver este problema [64]. Este método permite correlacionar la actividad con la promoción de las estructuras MoS_2 . Estudios realizados utilizando esta técnica, demuestran que la presencia de los bordes MoS_2 en los catalizadores no tienen un efecto directo en la actividad con catalizadores promovidos [65].

Otra molécula estudiada es el CO, pero las investigaciones en catalizadores de hidrotratamiento han sido un poco dispersas. Algunas investigaciones [66] relacionan la señal de adsorción de CO a la actividad por la promoción de las estructuras del tipo MoS_2 promovidas. Por otra parte, otros estudios no han podido correlacionar la actividad con los valores obtenidos por adsorción de CO [67].

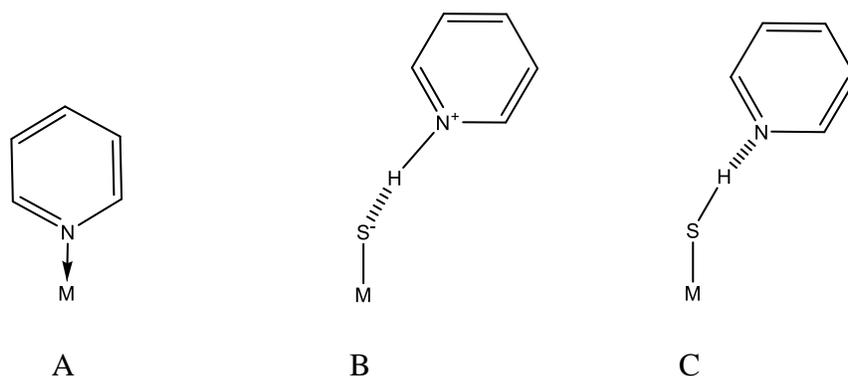
La caracterización de catalizadores de hidrotratamiento por adsorción de moléculas básicas (amoníaco, piridina, aminas) ha tenido relevancia por diversas razones: el amoníaco es un producto de la HDN, compuestos como la piridina, son moléculas representativas para la HDN, los compuestos básicos envenenan las reacciones de hidrotratamiento y la adsorción

de estas moléculas da información acerca de los sitios ácidos Brønsted y Lewis involucrados en las reacciones de hidrotratamiento [5]. A pesar de la toxicidad, la piridina ha sido ampliamente utilizada para investigar la acidez de catalizadores, más adelante se profundizará más acerca de esta técnica.

2.3.1 Espectroscopia IR de piridina adsorbida

El estudio por espectroscopía IR de piridina adsorbida es una técnica de gran utilidad para la caracterización de catalizadores para el hidrotratamiento. Esta técnica permite distinguir y cuantificar los sitios ácidos Brønsted y Lewis presentes en la fase activa de los catalizadores [67]. La piridina está constituida por 11 átomos (C_5H_5N) con $3N-6$ modos vibracionales (27 modos). La notación de los modos vibracionales de la piridina deriva de la molécula de benceno. Sin embargo, la poca simetría de la piridina (Grupo puntual C_{2v}) con respecto al benceno (grupo puntual D_{6h}) da lugar a la división de todos los modos vibracionales doblemente degenerados en dos modos vibracionales no degenerados. Casi todos los modos vibracionales de la piridina, fuertemente acoplado, es sensible a la fuerza de la interacción del par libre de electrones del átomo de nitrógeno. Pero hay unos modos más sensibles que otros. El modo 8a y el modo 19b (Ambos envueltos en la vibración en plano del anillo aromático) son los más utilizados en estudios IR para la evaluación de la acidez en los catalizadores [67].

La adsorción de piridina puede darse en tres principales formas:



La adsorción del tipo A es la adsorción por coordinación en los sitios ácidos de Lewis o también denominados sitios vacantes coordinantes CUS [5,68]. La banda de absorción del modo vibracional 19b del anillo aromático de la piridina (δ_{CC}) aparece en 1445 cm^{-1} . Por

otra parte la adsorción del tipo B es una adsorción en un sitio ácido de Brønsted. El modo vibracional 8a (vCC) para esta adsorción aparece a números de onda de 1572 cm^{-1} . La adsorción del tipo C también puede ocurrir generando una banda a números de onda mayores (1595 cm^{-1}). Estas diferencias de energía de vibración del anillo aromático se dan por el cambio en el momento dipolar de la molécula de piridina adsorbida en diferentes sitios, así como del alargamiento del enlace C-C [67-68].

Cowley y Massoth [69] estudiaron la adsorción de piridina y encontraron que la cantidad de piridina adsorbida en los sitios ácidos de Lewis está relacionada con la concentración de sitios ácidos vacantes.

La alúmina en la superficie solo contiene sitios ácidos de Lewis, pero el catalizador Mo/Al₂O₃ sulfurado contiene ambos sitios Brønsted y Lewis [70]. Los sitios Brønsted presentes en los catalizadores son generados durante el proceso de activación con el H₂S de la siguiente forma [5]:

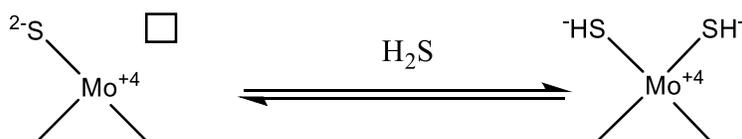


Figura 2.8. Formación de los sitios ácidos de Brønsted en los catalizadores.

El H₂S se adsorbe disociativamente en un sitio de coordinación insaturado, para generar dos sitios SH con mayor acidez que los grupos SH generados por la adsorción heterolítica del hidrógeno. Un estudio muestra que la presencia de estructuras MoS₂ promovidos con Co y Ni reducen la acidez de Brønsted sugiriendo que la acidez de Brønsted está relacionada con la presencia de estructuras MoS₂ no promovidas.

Por tales motivos, el estudio de la acidez por espectroscopia IR de piridina adsorbida en los catalizadores es una herramienta útil para conocer la cantidad sitios CUS y sitios ácidos de Brønsted.

En base a estos antecedentes, se propuso el uso de dos soportes, el TiO₂—Al₂O₃ con un pH neto superficial ácido (4.9) y el Al₂O₃—MgO con un pH neto superficial básico (9.0). Por lo tanto, el estudio mediante espectroscopia FT-IR de piridina adsorbida es una herramienta que permite conocer el efecto de la acidez del soporte en la formación de diversos sitios activos.

Los estudios de acidez permiten conocer de manera sencilla la cantidad de estructuras promovidas a partir de la concentración de los sitios ácidos de Lewis y la concentración de estructuras M-SH a partir del contenido de sitios ácidos de Brønsted. La proporción de estos sitios ácidos tiene relación directa con la actividad y selectividad en las reacciones de HDS en presencia de compuestos nitrogenados. Así, el objetivo de utilizar estos óxidos mixtos es estudiar el efecto del soporte en la actividad de la HDS en presencia de quinolina. Esto se comprobó con la evaluación catalítica, demostrando que el catalizador preparado con el soporte básico favorece la reducción de estructuras M-SH y aumenta la presencia de estructuras Ni-Mo-S promovidas que reducen la inhibición manteniendo la actividad a concentraciones altas de quinolina.

2.4 Referencias

1. E.E. Donath, *Adv. Catal.* 8 (1956) 239-292.
2. F. Luck, *B. Soc. Chim. Belg.* 100 (1991) 781-800
3. J.P. Wauquier “La raffinage du pétrole. Tome I: Pétrole brut. Produits petroliers. Schémas de fabrication”, Technip, Francia 1994.
4. A.C. Jacobsen, B.H. Cooper, P.N. Hannerup, 12th World Petroleum Congress Houston. 3 (1987) 97.
5. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, “Hidrotreating Catalysis”, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Volumen 11 (1996).
6. G. D. Obson, “Modern Petroleum Technology”, Wiley, New York 1984.
7. J.G. Speight “The desulfurization of heavy oils and residua” Marcel Dekker, New York 1981.
8. Z. Contreras-Valdez, J. C. Mogica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, A. Guevara-Lara, *Fuel.* 106 (2013) 519-527.
9. M. Nagai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 64 (1991) 3210.
10. A. Isihara, T. Itoh, T. Hino, M. Nomura, P. Qi, T. Kabe *J. Mol. Catal.* 140 (1993) 184.
11. F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409-422.
12. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 224 (2004) 278-287.

13. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 241 (2006) 162-172.
14. A. Niquille-Röthlisberger, R. Prins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (12) (2007) 4124-4133.
15. R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula *Catal. Today.* 111(1) (2006). 84-93.
16. M. S. Rana, R. Navarro, J. Leglise, *Catal. Today* 98 (1) (2004). 67-74.
17. K. Liu, F. T. Ng, *Catal. Today* 149(1) (2010) 28-34.
18. H. Farag, M. Kishida, H. Al-Megren, *App. Catal. A* 469 (2014) 173-182.
19. C. Kwak, J. J. Lee, J. S. Bae, S. H. Moon, *App. Catal. B* 35 (2001). 59-68.
20. T. Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Baccud, M. Vrinat, *App. Catal. A* 231(1) (2002) 253-261.
21. H. Schulz, M. Schon, N. M. Rahman, "Catalyst in petroleum refining" Elsevier, Amsterdam, 1986.
22. A. Infantes-Molina, J. A. Cecilia, B. Pawelec, J. L. G. Fierro, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, *App. Catal. A* 390 (2010) 253-263.
23. G. S. B. Bottazzi, M. L. Martínez, M. B. G. Costa, O. A. Anunziata, & A. R. Beltramone, *App. Catal. A* 404 (2011) 30-38.
24. G.C. Laredo, A. Montesinos, J. A. De los Reyes, *App. Catal. A* 265 (2004) 171-183.
25. G. C. Laredo, J. A. De los Reyes., D.J. Luis Cano, M. J. Jesús Castillo, *App. Catal. A* 207 (1) (2001) 103-112.
26. G. C. Laredo, E. Altamirano, J. A. De los Reyes, *App. Catal. A.* 243 (2003) 207-214.
27. P. Desikan, C.H. Amberg, *Can J. Chem.* 42 (1964) 324.
28. C.M. Satterfield, M. Modell, J.F. Mayer, *AIChE. J.* 21 (1975) 1100.
29. D.H. Broderick, B.C. Gates *AIChE. J.* 27 (1981) 663.
30. T.B. Rauchfuss, *Prog. Inorg. Chem.* 39 (1991) 259.
31. A. Finiels, P. Geneste, C. Moulinas, J.L. Olivé, *Appl. Catal* 22 (1986) 257.
32. P. Genese, C. Moulinas, J.L. Olivé *J. Catal.* 105 (1987) 254.
33. J. Shabtai, N.K. Nag, F.E. Massoth, 10th N. Amer. Catal. Soc. Mtg. (1987).
34. J. F. Cocchetto, C.N. Satterfield *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.* 15 (1981) 272.
35. P.A. Claret, A. G. Osborne (1982) In : Jones G. (ed) *Quinolines*, Wiley New York part II.
36. C.N. Satterfield, J.F. Cocchetto *Ind. Chem. Chem. Proc. Des. Dev.* 20 (1981) 53

37. F. Gioia, V. Lee, *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 25 (1986) 918
38. C.N. Satterfield, S. Gültekin *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 20(1981) 62.
39. J. van Gestel, J. Leglise, J-C. Duchet *App. Catal. A* 92 (1992) 143
40. M. Nagai, T. Masunag, N. Hana-Oka, *Energy and Fuels* 2 (1988) 645
41. S. H. Yang, C.N. Satterfield, *Ing. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* 23 (1984) 20.
42. C. Moreau, P Geneste (1990) In : J.B. Moffat (Ed) *Theoretical aspects of heterogeneous catalysis*, Van Nostrand Reinhold catalysis series, p 256.
43. M. V. Bhinde, S. Shih, R. Zawadski, J.R. Katzer, H. Kwart (1979) *Proc. 2rd Int. Conf. on Chemistry and Uses of Molybdenum*, Climax Molybdenum company, p 184.
44. S. H. Yang, C.N. Satterfield, *J. Catal.* 81 (1987) 168
45. N. Nelson, R.B. Levy *J. Catal.* 58 (1979) 485.
46. M. M. Ahmed, B.L. Crynes, *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr.* 22 (1977) 971.
47. P.N. Hannerup, A.C. Jacobsen *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem. Prepr* 28 (1983) 576.
48. C.G. Gachet, E. Dhainaut, L. de Mourgues, J.P. Candy, P Fouilloux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 1279.
49. G.C. A. Schuit. *Int. J. Quantum Chem.* 2 (1977) 43.
50. H. Topsøe, B.S. Clausen, N.Y. Topsøe, J.K. Nørskov, C.V. Ovesen, C.J.H. Jacobsen *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 283.
51. K-I. Segawa, D.S. Kim, Y. Kurusu, I.E. Wachs. *Proc. 9th Int. Congr. Catal.* (1988) 1960.
52. H. Topsøe, *App. Catal. A.* 322 (2007) 3-8.
53. H. Topsøe, B.S. Clausen, N-Y Topsøe, P. Zeuthen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53 (1989) 77.
54. B.S. Clausen, S Mørup, H Topsøe, R. Candia, *J. Physique* 37 (1976) 249.
55. N-Y. Topsøe, H. Topsøe, O Sørensen , B.S. Clausen, R. Candia, *B. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 719.
56. R. Candia, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 77 (1982) 564.
57. L. Ding, Y. Zheng, Z. Zhang, Z. Ring, J. Chen, *App. Catal. A.* 319 (2007) 25-37.
58. A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *App. Catal. A.* 328 (2007). 99-108.
59. A. Guevara, A. Alvarez, M. Vrinat, *Catal. Lett.* 126 (2008) 268-274.
60. A. Guevara-Lara, A. E. Cruz-Pérez, Z. Contreras-Valdez, J. Mógica-Betancourt, A. Alvarez-Hernández, M. Vrinat, *Catal. Today.* 149 (2010) 288-294.

61. D. Hamon, M. Vrinat, M. Breysse, B. Durand, F. Beauchesne, T. des Courieres, Bull. Soc. Chim. Belg. 108 (1991) 933.
62. J. C. Mogica-Betancourt, A. López-Benítez, J. R. Montiel-López, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, A. Guevara-Lara, J. Catal. 313 (2014) 9-23.
63. R. Candia R., B.S. Clausen, J. Bartholdy, N-Y. Topsøe, B. Lengeler, H. Topsøe (1984) Proc. 8th. Int. Congr. Catal. Verlag Chemie, Weinheim, Vol II p 375.
64. N.Y. Topsøe, H. Topsoe, J. Catal. 84 (1983) 386
65. A.L. Agudo, F.J. Gil-Llambías, J.M.D. Tascón, J.L.G. Fierro Bull. Soc. Chim. Belg. 93 (1984) 719.
66. J. Maternová Appl. Catal. 3 (1982) 3
67. C. A. Emeis, J. Catal. 141 (1993) 347-354.
68. G. Busca. Catal. Today 41 (1998) 191-206.
69. S.W. Cowley, F.E. Massoth J. Catal. 51 (1978) 291.
70. N-Y Topsøe, H. Topsøe, F.E. Massoth J. Catal. 119 (1989) 252

3. Justificación y Objetivos

3. Justificación y Objetivos

3.1 Justificación

La creciente demanda de catalizadores más eficientes para la reducción de azufre en diésel y gasolina ha sido consecuencia de las nuevas normativas ambientales, que han reducido la cantidad de azufre permitido de 50 a 10 ppm de S en los últimos 10 años. La finalidad de la modificación de estas normas, es reducir el impacto ambiental del azufre al ser liberado al medio ambiente. Sin embargo, en el proceso de hidrodesulfuración convencional (generalmente con catalizadores NiMo soportados en Al_2O_3) el azufre se reduce hasta una concentración de 500 ppm de S. Un motivo por el cual no se alcanzan los estándares, es la presencia de compuestos nitrogenados en las cargas de las refinerías, como la quinolina, que en las condiciones de operación del reactor, generan productos que se adsorben fuertemente en los sitios ácidos de los catalizadores reduciendo significativamente la actividad.

Por otra parte, la modificación del soporte ha sido estudiada para aumentar la actividad de la HDS. Las propiedades superficiales de los soportes influyen en la cantidad y naturaleza química de los sitios activos durante la impregnación. Estos sitios activos generados en la síntesis del catalizador (principalmente sitios coordinantes insaturados y sitios SH) tienen efecto directo en la actividad y selectividad de las reacciones de HDS. Por tales motivos, en esta investigación se propone la preparación de catalizadores NiMo soportados en $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ con propiedades superficiales diferentes y evaluar si el efecto del soporte puede modificar la concentración de los sitios coordinantes insaturados y sitios SH y así obtener un catalizador más activo para los procesos de hidrodesulfuración donde las cargas de combustibles contengan compuestos nitrogenados.

3.2 Objetivos

3.2.1 Objetivo general

Estudiar el efecto de los soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y Al_2O_3 en la actividad de catalizadores NiMo en una reacción simultánea de hidrodesulfuración/hidrodesnitrogenación para obtener un catalizador más activo en procesos de hidrotratamiento.

3.2.2 Objetivos específicos

- Sintetizar catalizadores NiMo soportados en sólidos con acidez diferente.
- Estudiar la acidez de los catalizadores sintetizados en estado sulfuro por medio de la adsorción de piridina para distinguir la acidez Lewis y Brønsted de cada catalizador.
- Evaluar los catalizadores sintetizados en una reacción simultánea de hidrodesulfuración/hidrodesnitrogenación para catalogar el efecto inhibitorio de la quinolina.
- Relacionar la actividad en la reacción de hidrodesulfuración/hidrodesnitrogenación con la acidez de los catalizadores que permita comprobar el efecto del soporte.

4. Metodología

4. Metodología

4.1 Preparación de soportes

4.1.1 Preparación de soporte ácido: $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$

La preparación el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ con 95% mol de TiO_2 está basada en la reportada por Guevara et al [1]. El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ con 95% mol de TiO_2 fue preparado por el método de precipitación. Primeramente, el $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ fue disuelto en 1-propanol (1 g de isopropóxido/ 25 ml de 1-propanol) antes de ser mezclado con el $\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ en la relación molar $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:TiO}_2$ 5:95. El precipitado fue obtenido por hidrólisis con adición de agua desionizada gota a gota. El precipitado obtenido fue secado a 120°C durante 12 horas y calcinado a 550°C durante 4 horas. Este soporte fue nombrado $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

4.1.2 Preparación de soporte básico: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ fue seleccionado con 5% mol de MgO basado en la metodología reportada por Mogica et al [2]. El $\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ y el $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ fueron primero disueltos en 1-propanol y metanol respectivamente (1 g de alcóxido/25 ml de alcohol) antes de ser mezclados en una relación molar de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{:MgO}$ 95:5. El gel fue obtenido por hidrólisis con adición gota a gota de agua desionizada. El gel fue secado durante 12 horas a 120°C y fue calcinado a 550°C durante 4 horas. Este soporte fue etiquetado con el nombre de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$.

4.2 Síntesis de catalizadores NiMoS soportados

Dos catalizadores fueron preparados por el método de impregnación incipiente con 14% p/p de MoO_3 y una relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$ con los soportes sintetizados [1-2]. Primeramente, una solución acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{MoO}_7 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ fue preparada favoreciendo la formación in situ de las especies oxidas de NiMo. El soporte fue impregnado con la solución acusa cuyo pH fue ajustado a 9 con una solución 0.01 M de NH_4OH . Los catalizadores obtenidos fueron secados a 120°C durante 4 horas y calcinados a 400°C durante 4 horas. El catalizador preparado con el soporte $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ fue nombrado NiMo/ $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$. El catalizador sintetizado con el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ fue nombrado con NiMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$.

4.3 Caracterización de soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

La medición de fisisorción de N_2 fue realizada en un equipo ASAP 2020 Micromeritics. Antes de la medición, las muestras fueron tratadas a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 12 h bajo vacío de 30×10^{-6} mm Hg. El área superficial específica y el tamaño de poro se calcularon aplicando los modelos de Brunauer, Emmet y Teller (BET) y BHJ respectivamente.

4.3.2 Potencial Zeta

La medición del Potencial Zeta fue realizada en un equipo Malvern ZetaSiser 3000. 0.05 g de soporte fueron dispersados en un litro de una solución electrolítica de 0.01 M de NaNO_3 a 25°C . El pH de la suspensión coloidal fue ajustado con NH_4OH 0.1 M o HNO_3 0.1 M.

4.4 Caracterización de catalizadores NiMo soportados en estado óxido

4.4.1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros UV-Vis DRS fueron obtenidos en un espectrofotómetro Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con una esfera de integración. Como referencia, fue usada una superficie Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia). Los datos obtenidos fueron procesados con la función de Kubelka-Munk ($F(R_\infty)$):

$$F(R_\infty) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad \text{ecuación 4.1}$$

Donde R_∞ es la reflectancia a profundidad infinita.

4.4.2 Espectroscopía Raman

Los espectros Raman fueron obtenidos en un equipo Raman BWTEK-iplus equipado con un microscopio de 20,50 y 100 x, un láser de 532 nm y un detector HQE-CCD. La potencia máxima del láser a 100 % es de 250 mW. Las muestras se obtuvieron entre 50-60 % de potencia. Las muestras fueron analizadas con una potencia láser con 2 scans y 30000 mS de exposición.

4.5 Caracterización de catalizadores NiMo soportados en estado sulfuro

4.5.1 Espectroscopia infrarroja de piridina adsorbida

La acidez del catalizador en el estado sulfuro se midió por adsorción de piridina por medio de espectroscopía infrarroja (IR) en un equipo Perkin-Elmer Frontier FT-IR. El grosor de la pastilla y la concentración de catalizador en la pastilla se modificaron para obtener una señal intensa en el espectro IR. El contenido óptimo de catalizador sulfurado en la pastilla fue 15% p/p y un 85% p/p de alúmina inerte. La pastilla fue formada cuando la mezcla fue sometida a una presión de 12 Ton, en una prensa. Las dimensiones de la pastilla son 0.6 cm de radio, 5×10^{-3} cm de grosor y una masa de 17 mg. La piridina (5, 10, 20, 30 y 40 μL) fue adicionada a un capilar y este fue sellado. La pastilla y el capilar con piridina fueron colocados en una celda de vacío para IR como se muestra en la Figura 4.1.

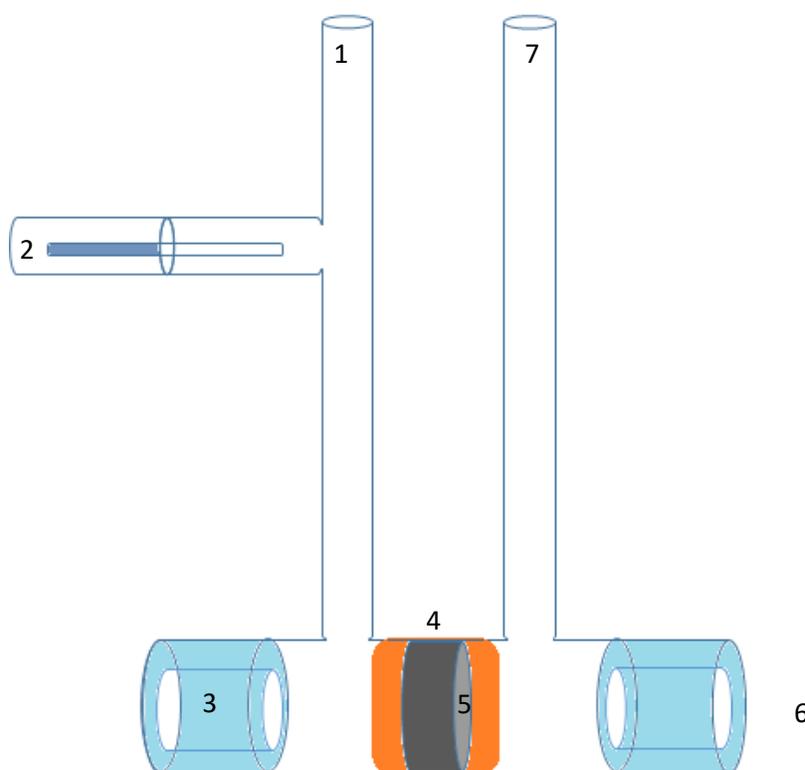


Figura 4.1. Esquema de la celda de IR para adsorción de piridina y las diferentes regiones de trabajo: 1) Llave de paso, 2) Capilar con piridina, 3) Sistema de refrigeración, 4) Región de calentamiento, 5) Pastilla de catalizador, 6) Ventanas de CaF_2 y 7) Sistema de Vacío (véase apéndice 7.2)

La temperatura de la región 4 se aumentó a 200°C durante 1 h bajo un vacío de $p = 1.9 \times 10^{-8}$ bar. Después, la región 4 se enfrió a una temperatura de 150°C y la válvula de vacío se cerró. La piridina contenida en el tubo capilar fue liberada y el sistema fue cerrado durante 15 min para que la piridina fuera difundida e impregnada en la pastilla. Después de este tiempo, fue realizado nuevamente vacío a 1.9×10^{-8} bar para eliminar el exceso de piridina. Bajo estas condiciones de T y P el sistema fue instalado en el equipo de IR para obtener el espectro. El procedimiento empleado por Emeis [23] fue utilizado para el cálculo de la concentración de los sitios ácidos de Brønsted, Lewis y totales. Primero, fue medido el valor de absorbancia integrada (cm^{-1}) utilizando el software Perkin Elmer Spectrum procesando la información con la herramienta “Peak area/Height Source and Results”. La acidez de Brønsted fue medida a través del área de la banda de absorción de 1572 cm^{-1} . La acidez de Lewis fue medida a través del área de la banda de absorción entre 1445 cm^{-1} . Este procedimiento se realizó con 0, 5, 10, 20, 30 y 40 μL de piridina en la celda para cada catalizador. Los valores de absorbancia integrada se graficaron con respecto a la cantidad de piridina añadida. La acidez de los sitios Lewis y Brønsted fue calculada utilizando los valores de IMEC reportados por Emeis de la siguiente forma:

$$C(x) = IMEC(x)^{-1} IA(x) \frac{\pi R^2}{m} \quad \text{ecuación 4.2}$$

Donde $C(x)$ es la concentración de los sitios ácidos Brønsted y Lewis en $\mu\text{mol/g}_{\text{catal}}$, $IMEC(x)$ es el coeficiente de extinción molar integrado para los sitios de Brønsted o de Lewis ($IMEC(B) = 1.67 \text{ cm}/\mu\text{mol}$ y $IMEC(L) = 2.22 \text{ cm}/\mu\text{mol}$), $IA(x)$ son los valores de absorbancia integrada, R es el radio de la pastilla y m la masa del catalizador.

4.5.2 Isotermas de Langmuir de piridina adsorbida

Los datos de IA para los sitios ácidos de Brønsted y Lewis se ajustaron a un modelo de Langmuir. La ecuación de Langmuir que es válida para una adsorción en monocapa con un número finito de sitios idénticos está dada por:

$$\frac{V_{ads}}{V_{mon}} = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{ecuación 4.3}$$

Donde V_{ads} es el volumen adsorbido a cierta cantidad de piridina añadida en $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{catal}}$, V_{mon} es el volumen de la monocapa en $\text{cm}^3/\text{g}_{\text{catal}}$, b la constante de Langmuir y P la presión de piridina en el sistema P fue calculada haciendo uso de la ecuación del gas ideal:

$$PV = nRT \quad \text{ecuación 4.4}$$

Donde P es la presión de la piridina en el sistema (atm), V el volumen de celda (0.050 L), n el número de moles de piridina añadida en la celda, T la temperatura de la celda (150°C) y R la constante de los gases ($0.082 \text{ atm L/mol K}$).

La forma Lineweaver-Burk de la isoterma de Langmuir fue obtenida al invertir la ecuación 4.3:

$$\frac{1}{V_{ads}} = \frac{1}{bV_{mon}} \left(\frac{1}{P}\right) + \frac{1}{V_{mon}} \quad \text{ecuación 4.5}$$

Para el cálculo de b y V_{mon} se obtuvo por regresión lineal por el método de mínimos cuadrados a partir de la pendiente. Los valores de b y V_{mon} fueron calculados para cada una de las isotermas de adsorción de piridina en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis y para cada uno de los catalizadores.

4.6 Evaluación catalítica

Los catalizadores fueron activados por sulfuración con un flujo 4 L/hora de una mezcla de 10% mol de H₂S en H₂ a 400°C (5°C/min) durante 4 horas. Los dos catalizadores sulfurados fueron evaluados en la HDS de un diésel modelo (500 ppm de S correspondientes a una mezcla de 0.37 mol de dibenzotiofeno en hexadecano). Cada catalizador fue evaluado con 0, 25, 50, 100 y 200 ppm de N (En forma de Q) en el reactor, para estudiar el efecto inhibitorio de los compuestos nitrogenados en la HDS de DBT. Las reacciones fueron evaluadas en un reactor batch con 150 ml del diésel modelo y 0.5 g de catalizador. Las condiciones de reacción fueron 300°C, una presión de 30 bar y una agitación de 400 rpm. Las muestras fueron tomadas con un volumen de 0.5 mL para asegurar que el volumen total del reactor permaneciera con un porcentaje mayor al 97%. Por lo tanto, el volumen fue considerado constante durante la reacción. La evaluación se realizó para los dos catalizadores preparados: NiMo/MgO—Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃—TiO₂; y para un catalizador industrial NiMo/Al₂O₃ utilizado como referencia.

Las muestras líquidas fueron analizadas por cromatografía de gases en un equipo Perkin Elmer AutoSystem con un detector de ionización en flama (FID) y una columna HP-Ultra 2 (30 m x 0.332 mm i.d.). El BF y el CHB fueron identificados como productos principales de la HDS de DBT y el 1THQ fue encontrado como el producto principal de la HDN de la Q.

La conversión de DBT (x_{DBT}) fue calculada como se muestra a continuación:

$$x_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\sum A_i}{\sum A_i + A_{DBT}} \quad \text{ecuación 4.6}$$

Donde C_{DBT_0} y C_{DBT} son la concentración de DBT (mol L⁻¹) al inicio de la reacción y a un tiempo dado de reacción, respectivamente. $\sum A_i$ es la suma de las áreas cromatográficas de los productos observados y A_{DBT} el área de DBT.

Las velocidades iniciales de reacción para la transformación de DBT fueron calculadas considerando una cinética de primer orden:

$$r_0 = kC_{DBT_0} \text{ y } C_{DBT} = C_{DBT_0}(1 - x_{DBT}) \quad \text{ecuación 4.7}$$

La constante de pseudo-primer-orden (k) fue obtenida:

$$-\ln(1 - x_{DBT}) = kt \quad \text{ecuación 4.8}$$

El pseudoprimer orden de reacción es:

$$r_0 = \frac{x_{DBT}}{t m_c} \quad \text{ecuación 4.9}$$

Donde r_0 es la velocidad inicial a dos horas ($\text{mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$), k la constante de velocidad es (s^{-1}), t es el tiempo de reacción y m_c es la masa del catalizador.

El coeficiente de inhibición (Θ) fue calculado para las reacciones evaluadas con 25, 50, 100 y 200 ppm aplicando la ecuación:

$$\Theta = \frac{r_{0(DBT)} - r_{0(DBT+Q)}}{r_{0(DBT)}} \quad \text{ecuación 4.10}$$

Donde $r_{0(DBT)}$ es la velocidad inicial cuando no hay presencia de quinolina en el reactor y $r_{0(DBT+Q)}$ la velocidad inicial en presencia de Q a una cierta concentración.

Durante las reacciones fue observado que Q se transformaba rápidamente y sus parámetros cinéticos no pudieron ser calculados. Por lo tanto, la cinética de la reacción del 1THQ fue medida considerando una reacción de primer orden:

$$x_{1THQ} = \frac{C_{1THQ_0} - C_{1THQ}}{C_{1THQ_0}} = \frac{\sum A_i}{\sum A_i + A_{1THQ}} \quad \text{ecuación 4.11}$$

4.7 Referencias

1. A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, App. Catal. A, 328 (2007) 99-108.
2. J. C Mogica-Betancourt, A. López-Benítez, J. R. Montiel-López, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, A. Guevara-Lara, J. Catal. 313 (2014) 9-23.
3. C. A. Emeis, J. Catal., 141(1993) 347-354.

5. Resultados y discusiones

5. Resultados y discusiones

5.1 Caracterización de los soportes $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

5.1.1 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades superficiales de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ se obtuvieron por fisisorción de nitrógeno. Las isothermas de adsorción-desorción para los soportes se muestran en la Figura 5.1. Los poros de los soportes son formados por aglomerados de partículas esféricas ya que las histéresis muestran una tendencia del tipo [1].

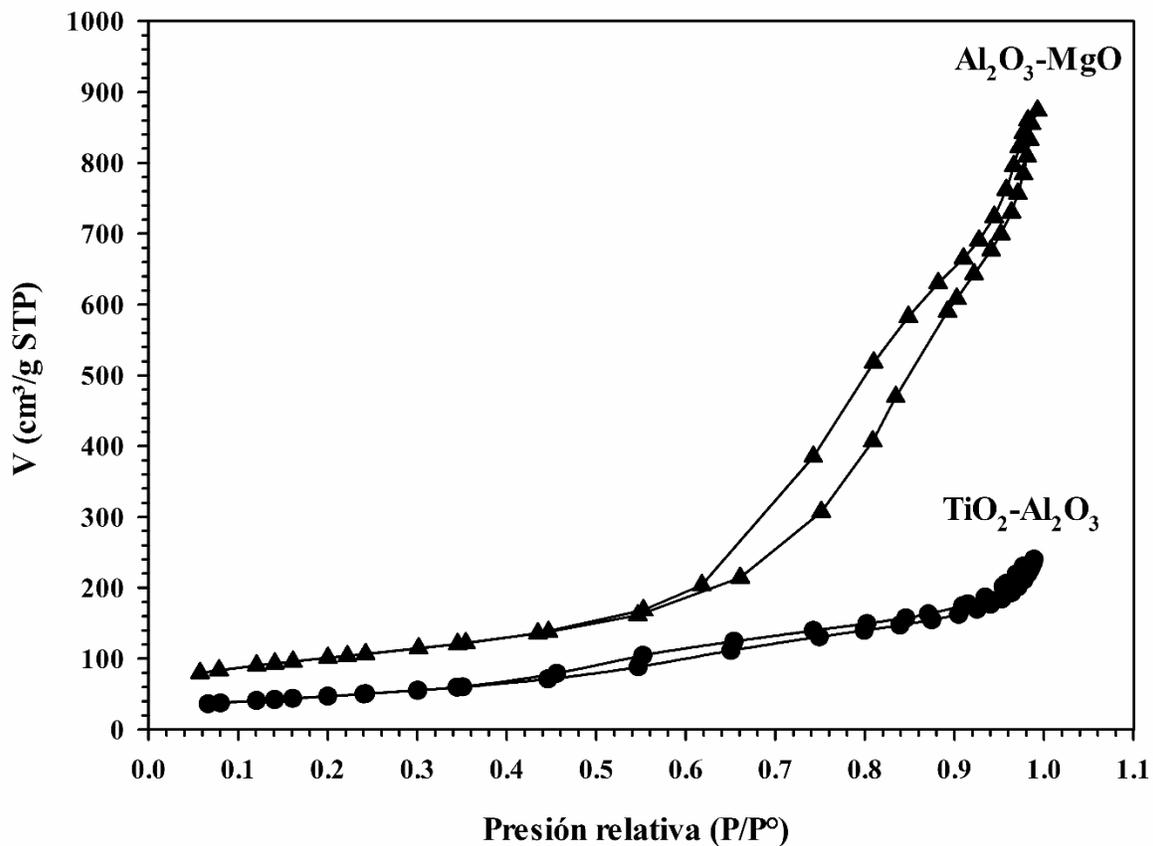


Figura 5.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

El área superficial específica, el tamaño de poro promedio y el volumen de poro se muestran en la Tabla 5.1. El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ presenta una mayor área superficial que el soporte $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$. La actividad depende de la dispersión de la fase activa por lo que la actividad de ambos catalizadores será diferente.

Tabla 5.1. Área superficial específica, tamaño de poro promedio y volumen de poro para los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

Soporte	Área Superficial ($\text{m}^2/\text{g}_{\text{catal}}$)	Tamaño de Poro (nm)	Volumen de Poro ($\text{cm}^3/\text{g}_{\text{catal}}$)
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$	362	14	1.3
$\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$	170	8	0.4

5.1.2 Potencial Zeta

La Figura 5.2 muestra las mediciones de potencial Zeta de las soluciones coloidales de los soportes. Los óxidos de Mg y Ti presentan propiedades superficiales diferentes. El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ muestra un potencial Zeta positivo mayor que el $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, esta diferencia se puede asociar a una mayor capacidad del MgO por la adsorción de protones que el TiO_2 . La interpolación de la curva de potencial Zeta donde el potencial es igual a cero en los soportes muestra que el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ tiene un pH neto superficial de 9 mientras que el $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ presenta un pH igual a 4.9. El punto donde el potencial Zeta es igual a cero se puede asociar al pH neto superficial del soporte [2]. Esto sugiere que en contacto con agua, el $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ presentará un pH básico, mientras que el $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ un pH ácido.

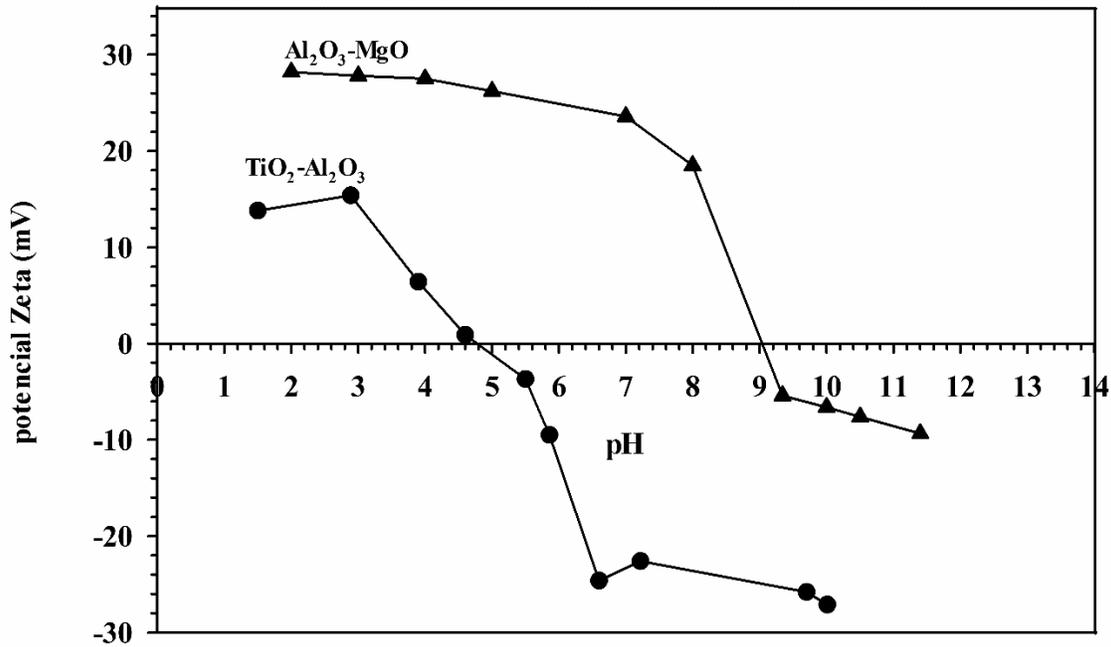


Figura 5.2. Curva de Potencial Zeta para el soporte -▲- Al₂O₃—MgO y -●- TiO₂—Al₂O₃.

5.2 Caracterización de los catalizadores NiMo soportados en estado óxido

Con la finalidad de conocer las especies de óxidos de Ni y Mo en los catalizadores NiMo/Al₂O₃—MgO y NiMo/TiO₂—Al₂O₃ fueron caracterizados por espectroscopias de reflectancia difusa UV-Vis (UV-Vis DRS) y de Raman.

5.2.1 Catalizador en estado óxido NiMo/TiO₂—Al₂O₃

La Figura 5.3. muestra los espectros UV-Vis DR del catalizador en estado óxido de NiMo/TiO₂—Al₂O₃. El TiO₂ del soporte muestra bandas intensas en la región de 200-400 nm, los cuales se asocian a la transferencia de carga O²⁻ → Ti⁴⁺ [3]. Mientras que el óxido de Mo también presenta bandas en la región de 260 y 320 nm [4]. Por lo que la asignación de estas bandas a especies de Ti o Mo generaría incertidumbre.

En la región de 400 -1100 nm el soporte no presenta bandas, por lo que en esta región se pueden asignar las especies de Ni. La ampliación del catalizador seco en la Figura 3 muestra una banda a 750 nm que se asocia al ion Ni²⁺ con simetría local octaédrica (O_h) [5]. Después de la calcinación a 400°C, la ampliación del catalizador calcinado muestra una banda ancha

con máximo 810 nm, el cual se asocia a ion Ni^{2+} con simetría local octaédrica distorsionada. Estos resultados son similares a los reportados por Guevara et al [3].

Los espectros Raman de los sólidos $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo/TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado se muestran en la Figura 5.4. El soporte de $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ presenta bandas Raman a 145 cm^{-1} , 399 cm^{-1} , 518 cm^{-1} y 640 cm^{-1} que se atribuyen a los modos de vibración del TiO_2 con estructura Anatasa [6-8]. El efecto del soporte se puede apreciar durante la impregnación, en la solución de impregnación a pH 9 predominan las especies $\text{Ni}^{2+}(\text{T}_d)/\text{MoO}_4^{2-}$ [4]. El espectro Raman del catalizador seco $\text{NiMo/TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ muestra una banda Raman a 950 cm^{-1} que se asocia a $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ [4, 9] y una banda a 1048 cm^{-1} que corresponde al ion NO_3^- [3]. Esto sugiere que las especies de $\text{Ni}^{2+}(\text{T}_d)/\text{MoO}_4^{2-}$ son polimerizadas a $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)/\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ por efecto del punto de carga cero de 4.9 del soporte $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ [3-4]. Después de la calcinación, el catalizador $\text{NiMo/TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ presenta una banda a 950 cm^{-1} , esto sugiere que la calcinación no modifica las especies formadas durante la impregnación. Sin embargo, la distorsión de la simetría del ion $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)$ por la calcinación puede relacionarse a la alta interacción entre el Ni^{2+} y el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

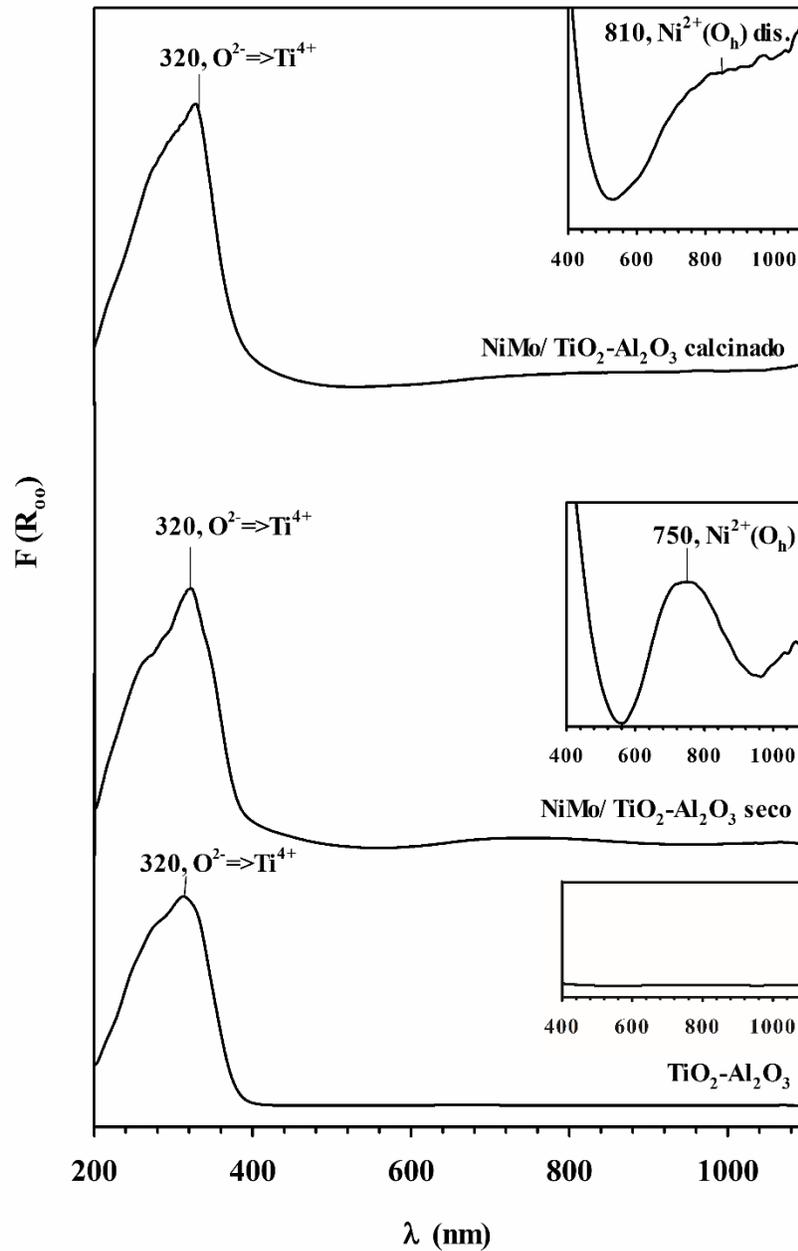


Figura 5.3. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte $TiO_2-Al_2O_3$ y del catalizador $NiMo/TiO_2-Al_2O_3$ (seco y calcinado).

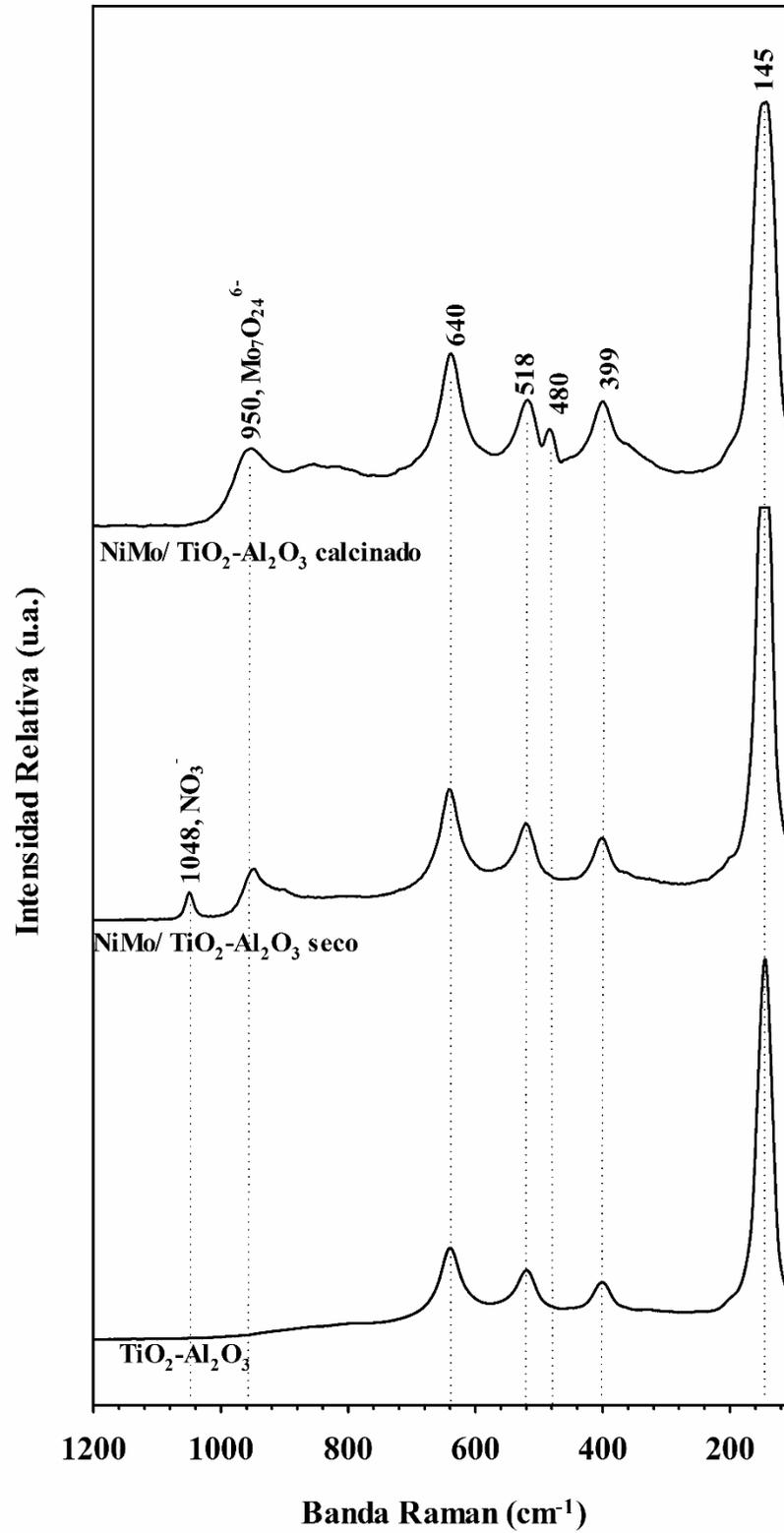


Figura 5.4. Espectros Raman del soporte TiO₂—Al₂O₃ y del catalizador NiMo/TiO₂—Al₂O₃ (seco y calcinado).

5.2.2 Catalizador en estado óxido NiMo/Al₂O₃—MgO

La Figura 5.5 muestra los espectros UV-Vis DRS del soporte Al₂O₃—MgO y el catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO. Este soporte no muestra bandas en la región de 200 - 1100 nm. El catalizador seco muestra una banda entre 260-280 nm que se relaciona al ion Mo⁶⁺ con simetría local tetraédrica (T_d). Después de la calcinación, se observa una banda a 300-320 nm que corresponde al ion Mo⁶⁺ con simetría local octaédrico (O_h). La presencia de una banda a 650 nm sugiere que el ion Ni²⁺ existe con simetría local T_d en el catalizador seco. Después de la calcinación, en el espectro se observa una banda entre 760 nm asociada al ión Ni²⁺ con simetría local O_h y una banda a 420 nm se asocia a la formación de la espinela de Ni²⁺ con una fuerte interacción con el soporte [3-5].

En la figura 5.6. se muestran los espectros Raman del soporte Al₂O₃—MgO y el catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO. El soporte Al₂O₃—MgO no presenta bandas en el espectro Raman. El espectro del catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO calcinado muestra una señal muy debil a 917 cm⁻¹ que sugiere la existencia de MoO₄²⁻. La intensidad de la señal Raman es proporcional a la concentración de la especie en la superficie, por tanto al estar mejor dispersa la fase activa, la señal disminuye, además la presencia de fluorescencia en la muestra no permite observar claramente las bandas Raman [10-11].

En la tabla 5.2 se resumen los precursores de la fase activa a partir de espectroscopia Raman y espectroscopia reflectancia difusa UV-Vis.

Tabla 5.2. Precursores de la fase activa de los catalizadores NiMo sintetizados

Catalizador	Ni ²⁺		Mo ⁶⁺	Precursor de la fase activa
	Seco	Calcinado		
NiMo/ TiO ₂ —Al ₂ O ₃	Ni ²⁺ O _h	Ni ²⁺ O _h	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	Ni ²⁺ O _h Mo ₇ O ₂₄ ²⁻
NiMo/Al ₂ O ₃ —MgO	Ni ²⁺ T _d	Ni ²⁺ O _h	MoO ₄ ²⁻	Ni ²⁺ O _h MoO ₄ ²⁻

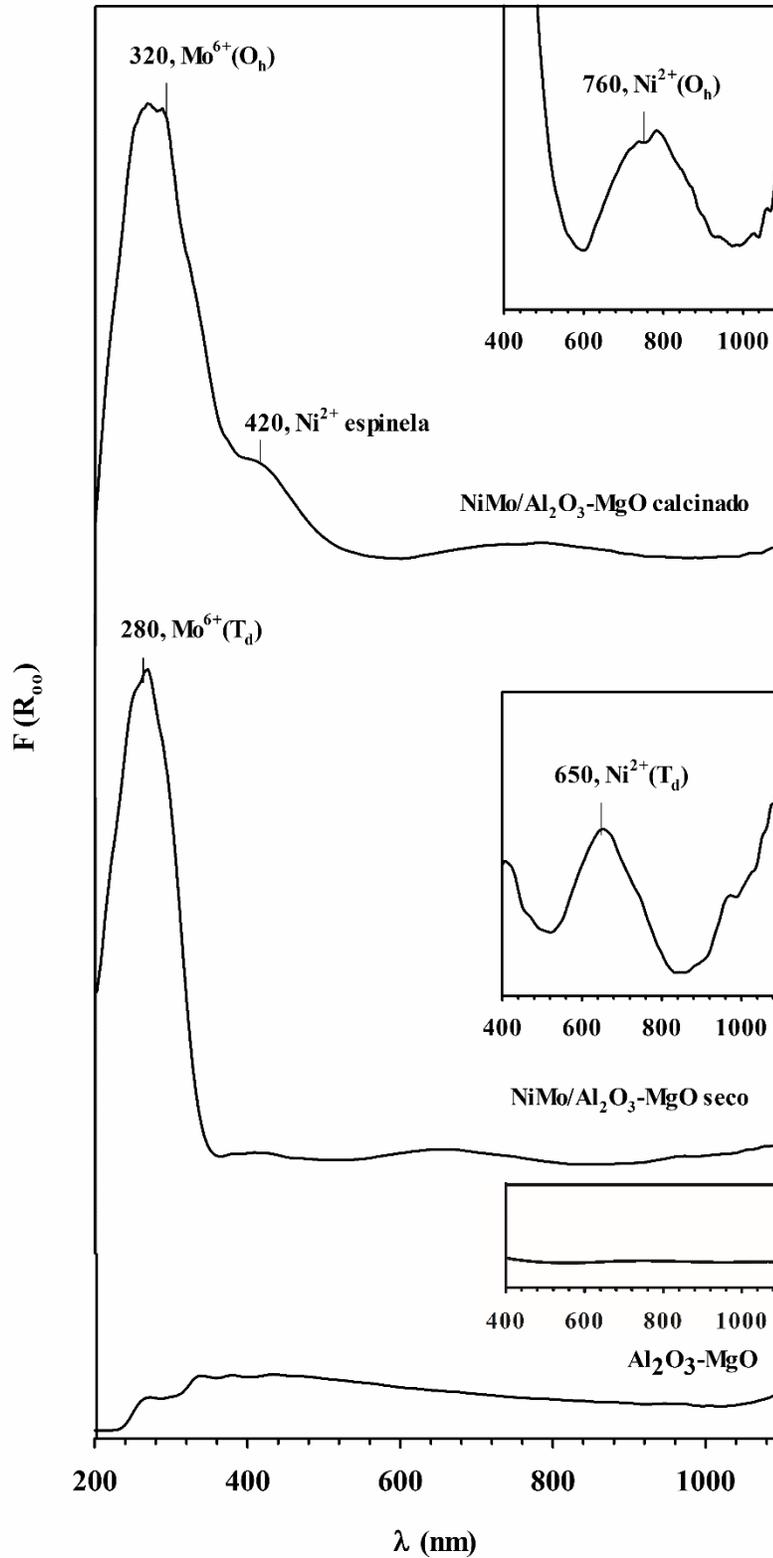


Figura 5.5. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Al_2O_3 -MgO y del catalizador NiMo/ Al_2O_3 -MgO (seco y calcinado).

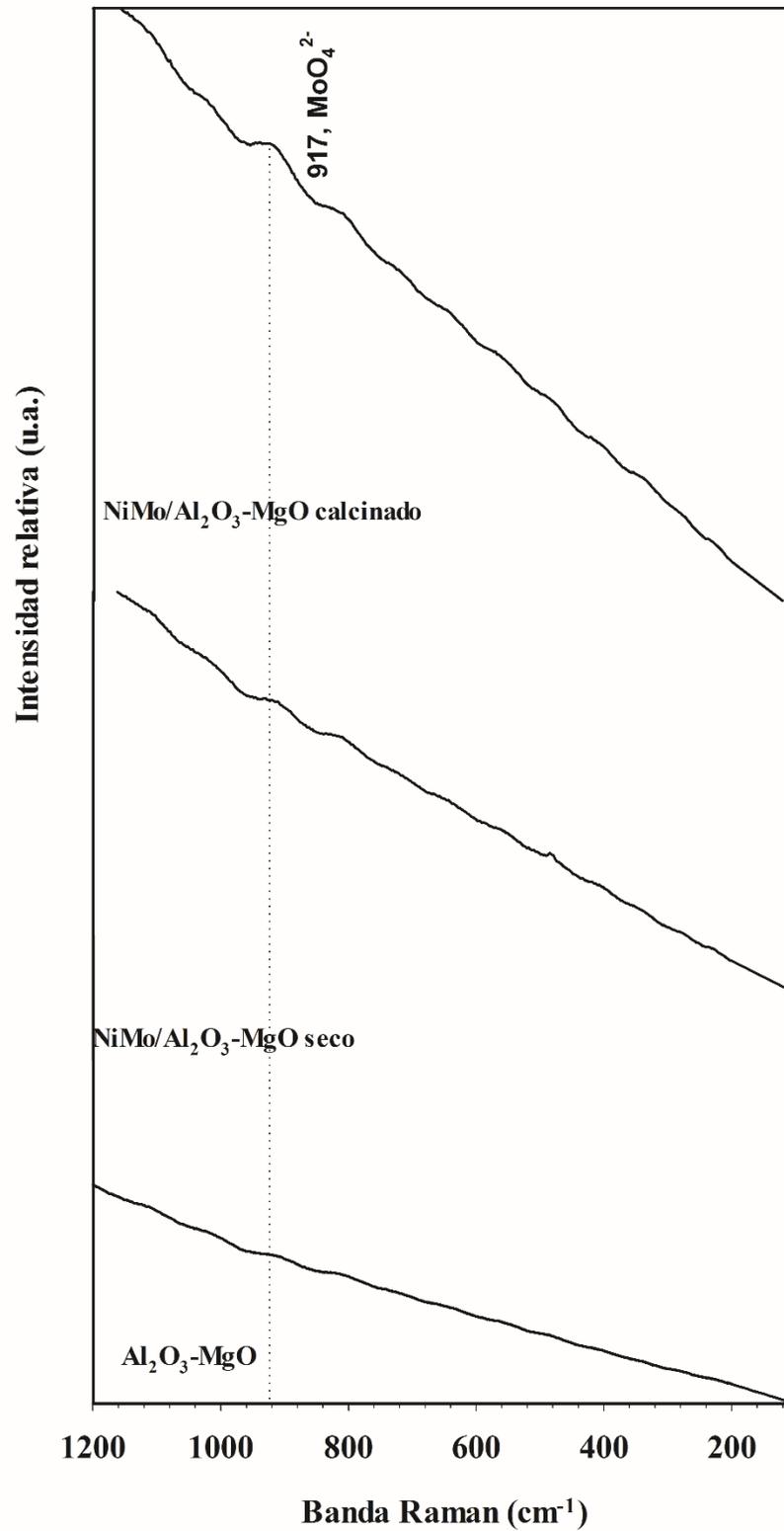


Figura 5.6. Espectros Raman del soporte Al₂O₃—MgO y del catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO (seco y calcinado).

5.3 Caracterización de los catalizadores NiMo soportados en estado sulfuro

5.3.1 Espectroscopía IR de piridina adsorbida

La acidez de los catalizadores en estado sulfuro fue estudiada indirectamente por espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR) de la piridina adsorbida en los catalizadores.

Las bandas de IR de piridina adsorbida son originadas por la vibración del anillo aromático vCC (modo vibracional 19b), la interacción entre la piridina y los sitios ácidos de Lewis y de Brønsted ocasiona una diferencia en la energía de la vibración del enlace C-C, esta diferencia se aprecia en las bandas IR. Así, la banda a 1445 cm^{-1} se relaciona a los sitios ácidos de Lewis, la banda a 1572 cm^{-1} a los sitios ácidos de Brønsted, la banda a 1490 cm^{-1} es asignada a la adsorción de la piridina en ambos los sitios Lewis y Brønsted y finalmente, la banda entre $1594\text{-}1605\text{ cm}^{-1}$ se asigna al modo vibracional del anillo aromático de la piridina adsorbida por enlace de puentes de hidrógeno [12-14].

Los soportes Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ fueron sometidos al proceso de activación con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y después al proceso de adsorción de $40\text{ }\mu\text{L}$ de piridina. La Figura 5.7 muestra los espectros de IR de piridina adsorbida para los soportes, los soportes no presentan la banda de adsorción en 1572 cm^{-1} es decir no muestran sitios ácidos de Brønsted. Sin embargo, se observa una pequeña banda 1445 cm^{-1} relacionada a los sitios Lewis. La integración de esta banda es menor del 5 % respecto al área integrada de la banda observada en los catalizadores, por tanto se consideran despreciable.

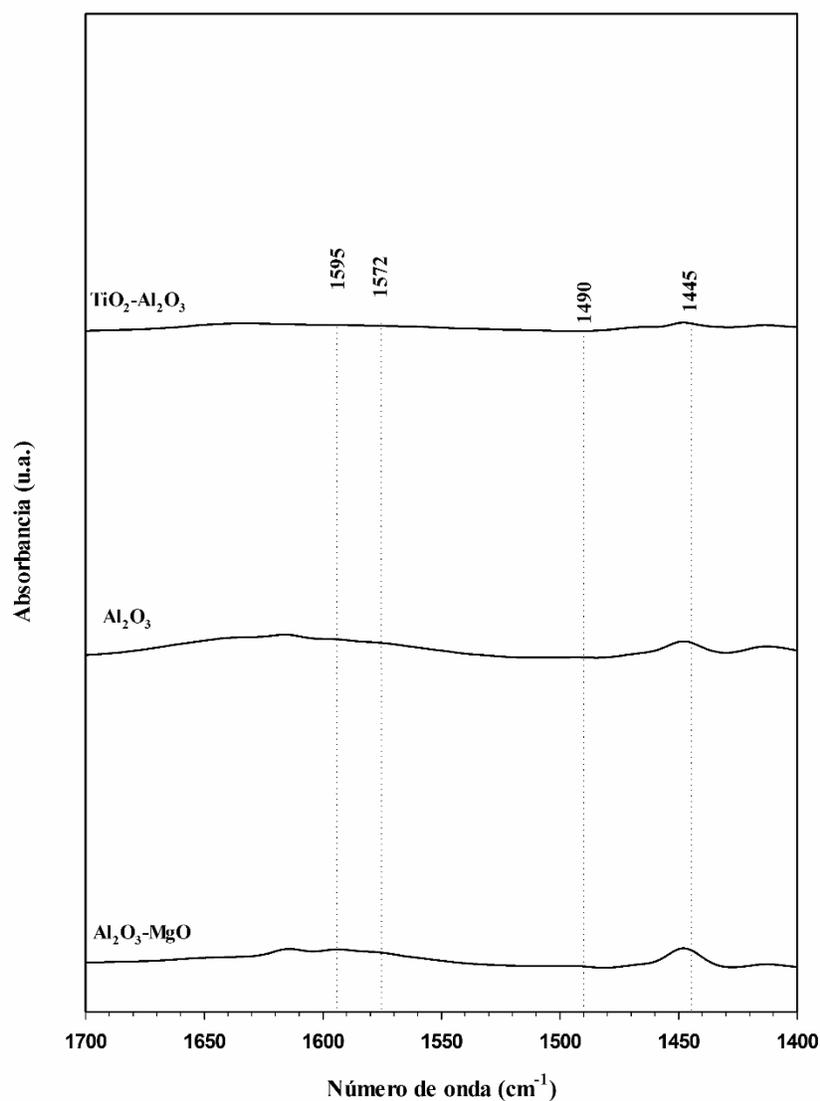


Figura 5.7. Espectros IR de adsorción de piridina a 150°C para los soportes Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 5.8 muestra los espectros IR de la adsorción de piridina ($40\ \mu\text{L}$) en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ y $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, se observa que los tres catalizadores presentan las bandas similares asociadas a los sitios Lewis y Brønsted. Los espectros IR con concentraciones de 5, 10, 20 y $30\ \mu\text{L}$ (No mostrados) son similares a los de la Figura 5.8.

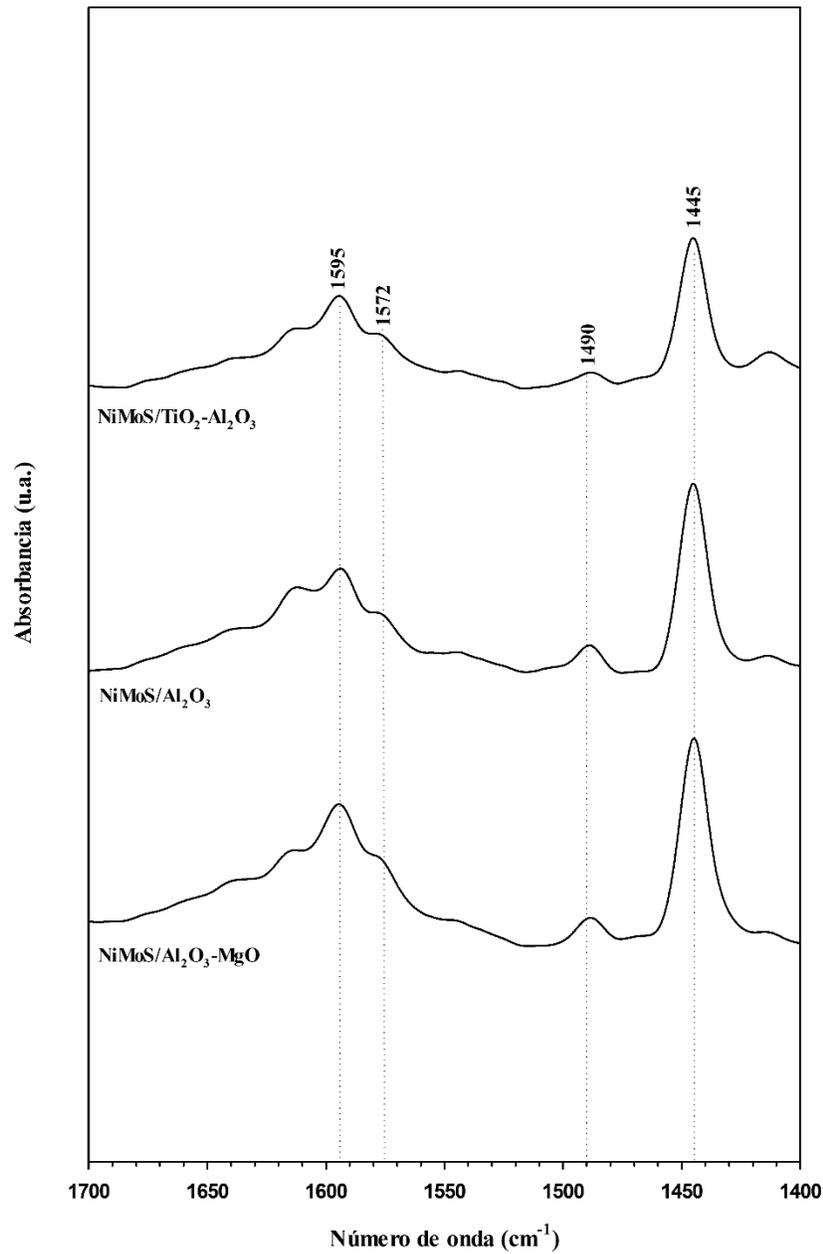


Figura 5.8. Espectros IR de absorción de piridina a 150°C para los tres catalizadores NiMoS soportados.

La concentración de los sitios ácidos de Lewis y Brønsted se estimó con la metodología mencionada anteriormente y con los coeficientes de extinción molar integrados (IMEC) reportados por Emeis [13]. Para lo cual se obtuvo la integración del área bajo la curva de las bandas de absorción correspondientes a los sitios de Lewis y Brønsted de cada

espectro IR en función de las concentraciones de piridina (5, 10, 20, 30 y 40 μL). Los resultados de la integración de la absorbancia correspondiente a los sitios Brønsted se muestran en la Figura 5.9. Los catalizadores NiMoS/ Al_2O_3 y NiMoS/ Al_2O_3 —MgO alcanzan un equilibrio después de la adición de 30 μL . En el caso de NiMoS/ TiO_2 — Al_2O_3 no se alcanza el equilibrio. Por otro lado, la integración de la absorbancia correspondiente a los sitios Lewis se muestran en la Figura 5.10, en este caso los catalizadores NiMoS/ Al_2O_3 y NiMoS/ TiO_2 — Al_2O_3 alcanzan el equilibrio, mientras que el NiMoS/MgO— Al_2O_3 no lo alcanza.

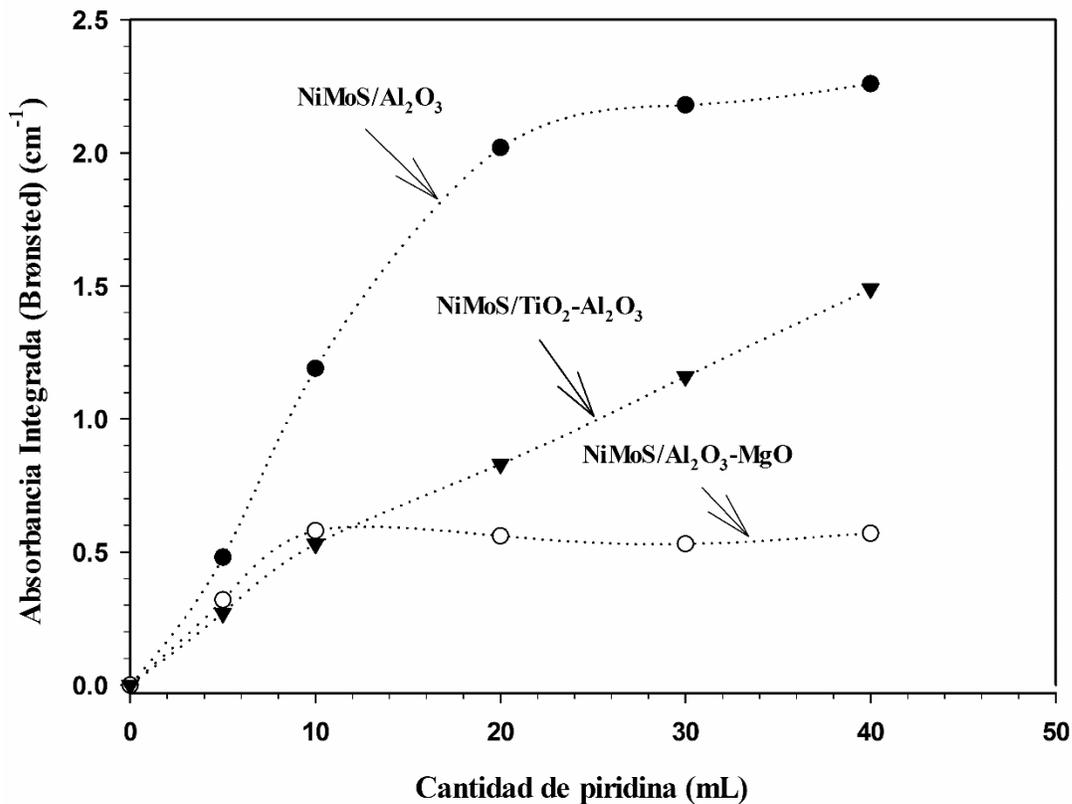


Figura 5.9. Absorbancias integradas de los sitios ácidos de Brønsted, determinada para la adsorción de piridina de los catalizadores: NiMoS/ Al_2O_3 , NiMoS/ Al_2O_3 —MgO y NiMoS/ TiO_2 — Al_2O_3 .

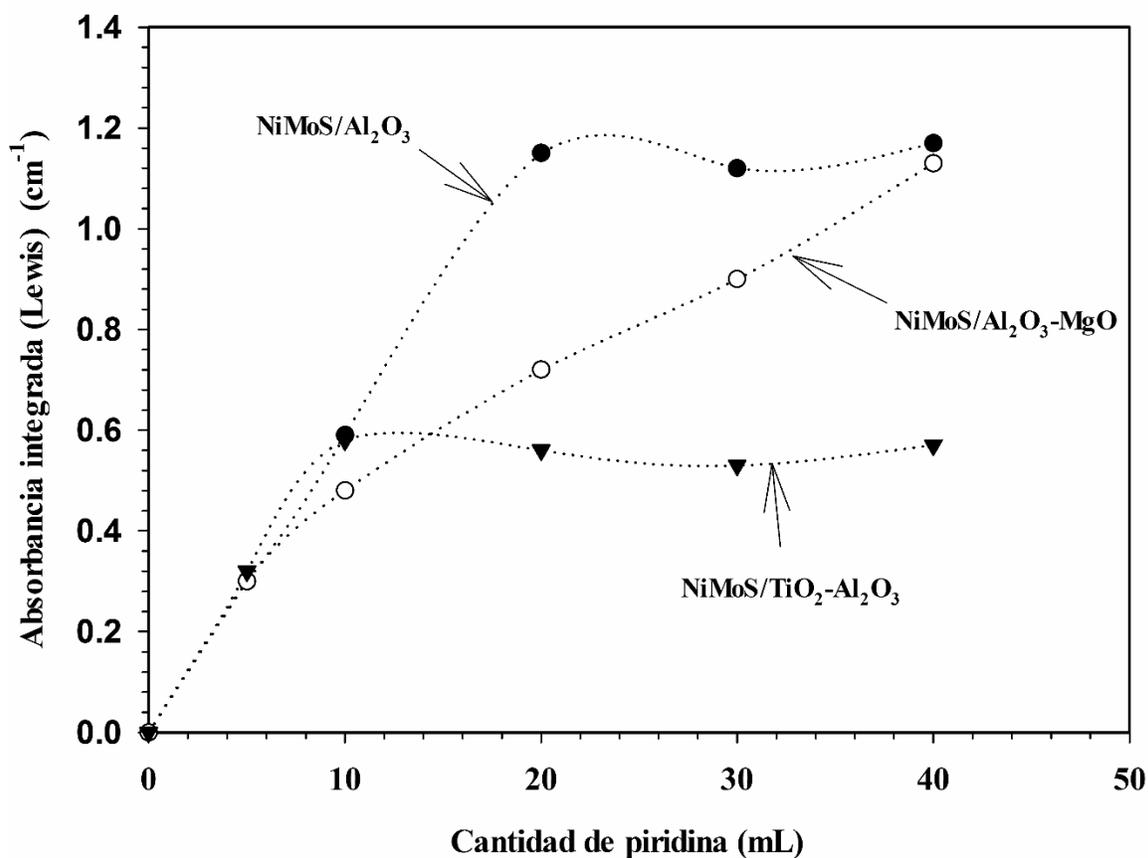


Figura 5.10. Absorbancias integradas de los sitios ácidos de Lewis, determinada para la adsorción de piridina de los catalizadores: NiMoS/Al₂O₃, NiMoS/Al₂O₃—MgO y NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

La Tabla 5.3 muestra la concentración de ambos sitios cuando se añade una cantidad de piridina de 40 μ L. La cantidad total de sitios muestra la tendencia NiMoS/Al₂O₃ > NiMoS/TiO₂-Al₂O₃ > NiMoS/Al₂O₃—MgO. Lo que sugiere que la acidez puede relacionarse al efecto del soporte sobre la fase activa.

Tabla 5.3. Valores de acidez total, Brønsted y Lewis de los catalizadores sulfurados para una cantidad de 40 uL de piridina añadida.

Catalizador	Acidez			
	Brønsted (mmol/g _{catal})	Lewis (mmol/g _{catal})	Total (mmol/g _{catal})	Brønsted/Lewis
NiMoS/Al ₂ O ₃	0.54	0.23	0.77	2.34
NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO	0.22	0.23	0.45	0.94
NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃	0.40	0.11	0.51	3.47

La acidez de Lewis se asocia a la generación de sitios metálicos coordinantes insaturados (CUS), que se pueden relacionar con una mayor cantidad de sitios activos para la HDS. Estos sitios CUS son sitios metálicos insaturados por S donde las moléculas sulfuradas son adsorbidas por el par de electrones libres presentes en el heteroátomo de azufre [15-16]. La acidez Brønsted se relaciona a los grupos sulfidrilos –SH de la fase activa NiMoS que se relacionan al mecanismo de hidrogenación en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. La acidez total más alta de la serie corresponde al catalizador NiMoS/Al₂O₃, seguido del catalizador NiMoS/ TiO₂—Al₂O₃ y finalmente el catalizador NiMoS/ Al₂O₃—MgO. En el caso de la acidez Lewis los catalizadores NiMoS/Al₂O₃ y NiMoS/Al₂O₃—MgO muestran valores similares y mayores que el catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

5.3.2. Isotermas de Langmuir

Las constantes de Langmuir para las isotermas de adsorción de la piridina fueron calculadas para los sitios ácidos Brønsted y Lewis, utilizando el método de Lineweaver-Burk. Las figuras 5.11 y 5.12 muestran las isotermas Lineweaver-Burk para los sitios ácidos Brønsted y Lewis, respectivamente.

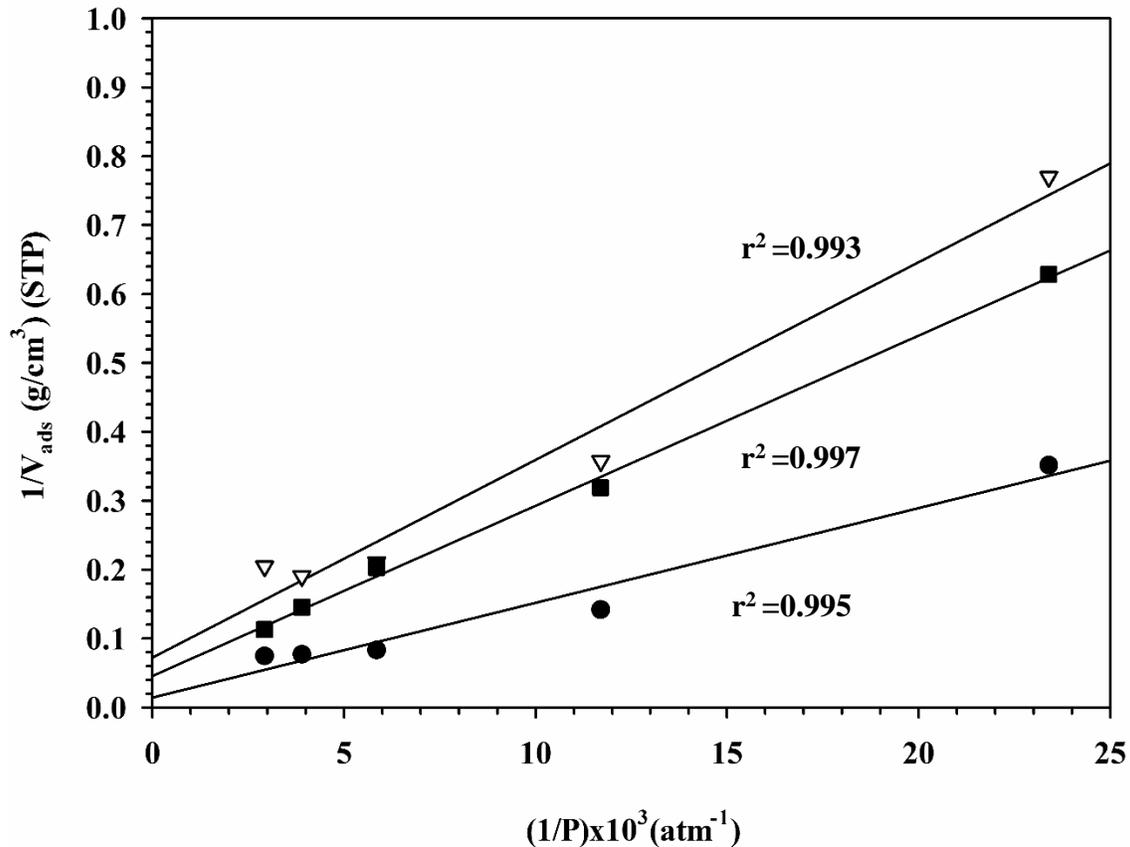


Figura 5.11. Isothermas de Langmuir para los sitios ácidos de Brønsted en la adsorción de piridina: -●- NiMoS/Al₂O₃, -▽- NiMoS/Al₂O₃—MgO y -■- NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

Los valores de la constante de Langmuir b y el volumen de la monocapa (V_{mon}) se resumen en la Tabla 5. El valor de b es la relación entre las constantes de velocidad adsorción y de desorción. El valor de la constante b sugiere que la velocidad de adsorción/desorción tiene el siguiente orden decreciente NiMoS/Al₂O₃—MgO, NiMoS/Al₂O₃ > NiMoS/Al₂O₃—TiO₂ en los sitios Brønsted y en los sitios Lewis NiMoS/Al₂O₃—TiO₂ > NiMoS/Al₂O₃ > NiMoS/Al₂O₃—MgO.

Al analizar los valores de b la adsorción de los compuestos básicos nitrogenados en los sitios ácidos de Lewis es más fuerte para el catalizador NiMoS/Al₂O₃—TiO₂ que para los catalizadores NiMoS/Al₂O₃ y NiMoS/Al₂O₃—MgO.

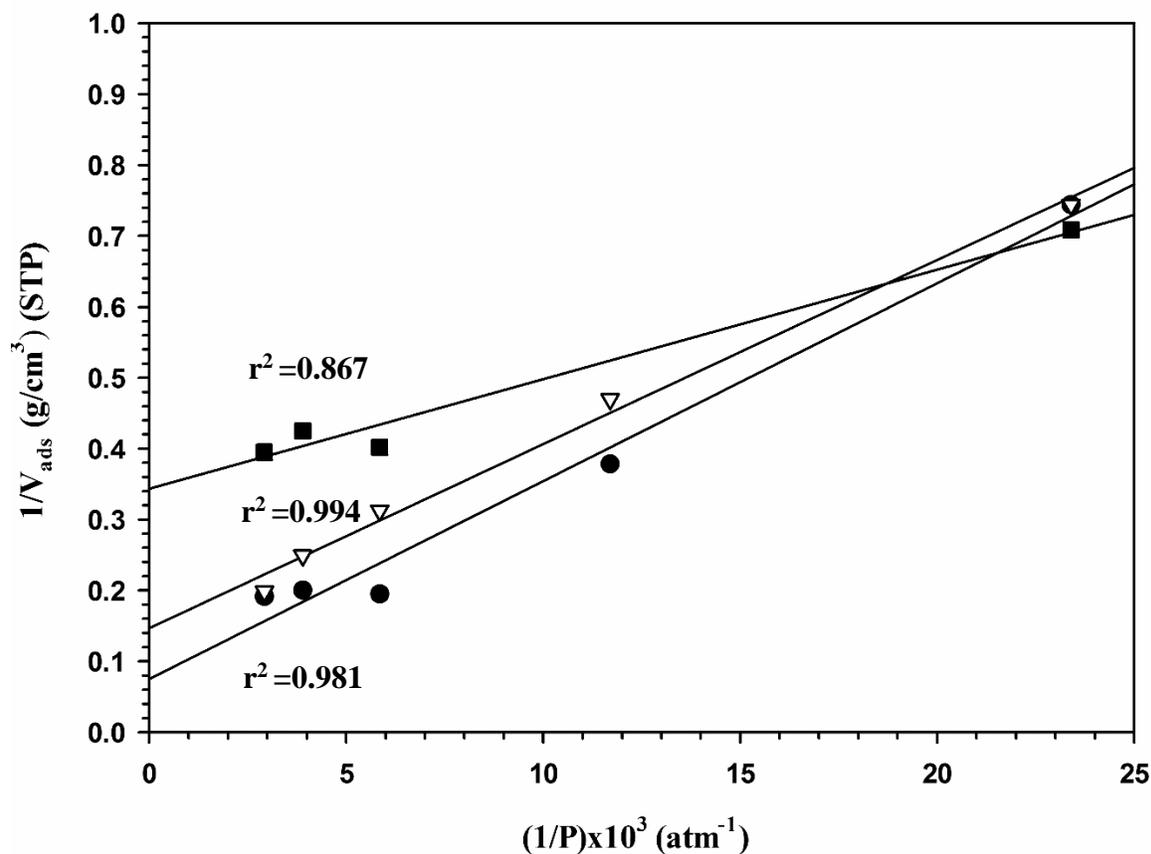


Figura 5.12. Isotermas de Langmuir para los sitios ácidos Lewis en la adsorción de piridina:

-●- NiMoS/Al₂O₃, ▽- NiMoS/Al₂O₃—MgO y -■- NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

Tabla 5.4 Constantes de Langmuir y V_{mon} para las isotermas de adsorción de piridina en los sitios ácidos de Brønsted y Lewis para los catalizadores.

Catalizador	b (atm ⁻¹)		V_{mon} (cm ³ /g)	
	Brønsted	Lewis	Brønsted	Lewis
NiMoS/Al ₂ O ₃	1040 ± 114	2680 ± 211	70±7.7	13±1.0
NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO	2522 ± 242	5645 ± 263	14±1.3	7±0.32
NiMoS/TiO ₂ —Al ₂ O ₃	1849± 55	22561 ± 6750	22±0.7	3±0.9

5.4 Evaluación catalítica

5.4.1 Efecto del soporte en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Con la finalidad de asociar la velocidad de reacción con la acidez de los catalizadores, los catalizadores en estado sulfuro se evaluaron en la HDS de DBT sin quinolina.

La conversión (x_{DBT}) en función del tiempo de reacción se muestra en la Figura 5.13. El catalizador NiMo/Al₂O₃ convierte más rápido el DBT que los catalizadores NiMo/MgO—Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃—TiO₂. A partir de estas figuras se estimó la velocidad inicial de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno a un tiempo de 2 h, la constante de velocidad (k) se estimó considerando una cinética de primer orden y el porcentaje de selectividad de BF (%S) de los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMo/Al₂O₃—MgO y NiMo/TiO₂—Al₂O₃, los resultados se muestran en la Tabla 5.5.

Tabla 5.5. Velocidades iniciales (r), constante de velocidad (k), conversión (x_{DBT}) y selectividad de bifenilo (S_{BP}) de la hidrodesulfuración de DBT a 300 °C.

Catalizador	$r \cdot 10^{-8}$ (mol/s g _{catal})	k (10 ⁻⁷ s ⁻¹)	% x_{DBT} (t= 2h)	S_{BP} % (t= 2h)
NiMoS/Al ₂ O ₃	33	2332	65.24	81
NiMoS/Al ₂ O ₃ —MgO	24	1364	46.79	91
NiMo/TiO ₂ —Al ₂ O ₃	18	813	35.65	90

En el caso de la HDS de DBT sin quinolina, el catalizador NiMoS/Al₂O₃ presenta la velocidad inicial más alta de la serie, seguido del NiMoS/Al₂O₃—MgO y el NiMo/TiO₂—Al₂O₃. Esta variación se puede relacionar a la diferencia observada en la acidez total, Tabla 5.4. El área superficial del soporte para sintetizar catalizadores también tiene un papel importante en la actividad. Al tener una mayor área superficial, la fase activa se dispersa de una manera más uniforme en la superficie del soporte [17]. Comparando con los resultados obtenidos en la tabla 5.1 se puede observar dicho efecto. El catalizador NiMo/TiO₂—Al₂O₃ tiene una menor actividad causada principalmente por su baja dispersión de la fase activa.

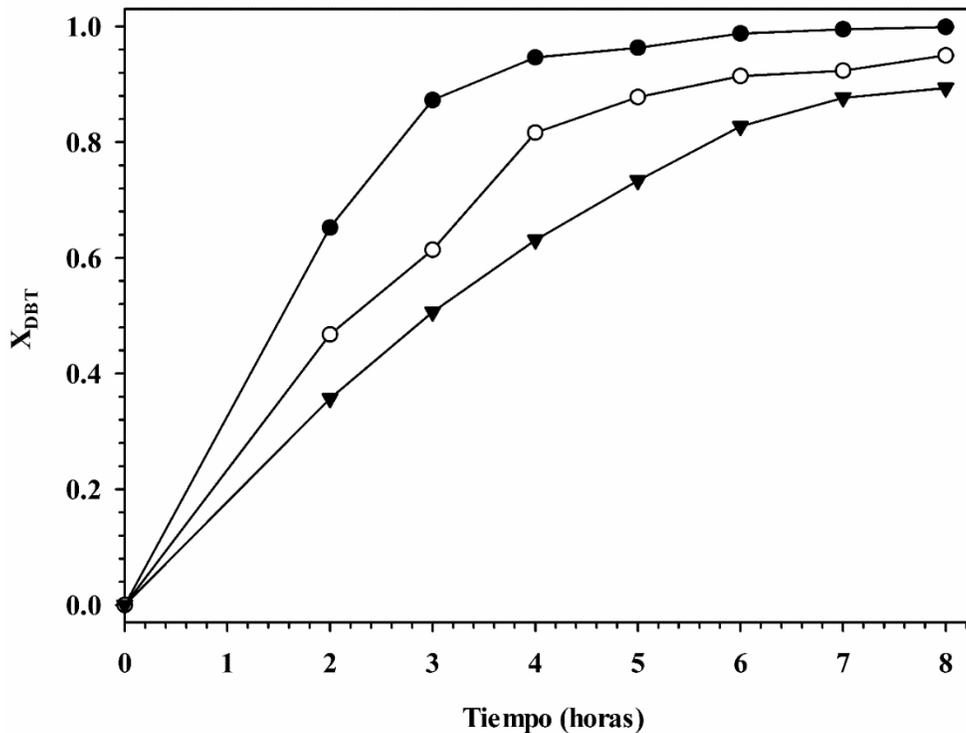


Figura 5.13. Conversión de dibenzotiofeno respecto al tiempo de reacción para catalizadores a 300° C -●- NiMoS/Al₂O₃, -○- NiMoS/Al₂O₃—MgO y -▼- NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

En la Figura 5.14 se muestra la selectividad de los tres catalizadores evaluados. En ésta se observa que en el catalizador NiMoS/Al₂O₃ hay una mayor cantidad de CHB a las 2 horas de reacción que en los catalizadores sintetizados. Esto se debe a que los tres soportes utilizados poseen una composición distinta y por tanto un pH neto superficial diferente, lo cual ocasiona una diferente la distribución de las especies de los precursores de las fases activa (sitios ácidos con diferente proporción). Los sitios ácidos de Lewis en catalizadores promovidos se asocian a los sitios insaturados en los bordes MoS₂ promovidos con Ni y a la formación de BF mientras que la presencia de sitios ácidos de Brønsted favorece las reacciones de hidrogenación y la formación de CHB. Por lo tanto, los resultados de selectividad y los resultados de actividad se puede relacionar a la diferencia observada en la acides total, Tabla 5.4. El catalizador NiMoS/Al₂O₃ mostró la concentración total de sitios ácidos más alta. Además este catalizador presenta la selectividad hacia BF menor de la serie, lo que sugiere

que los sitios Brønsted son los encargados de la hidrogenación en el mecanismo de la HDS de DBT esto de acuerdo a lo que menciona Topsøe [18-19].

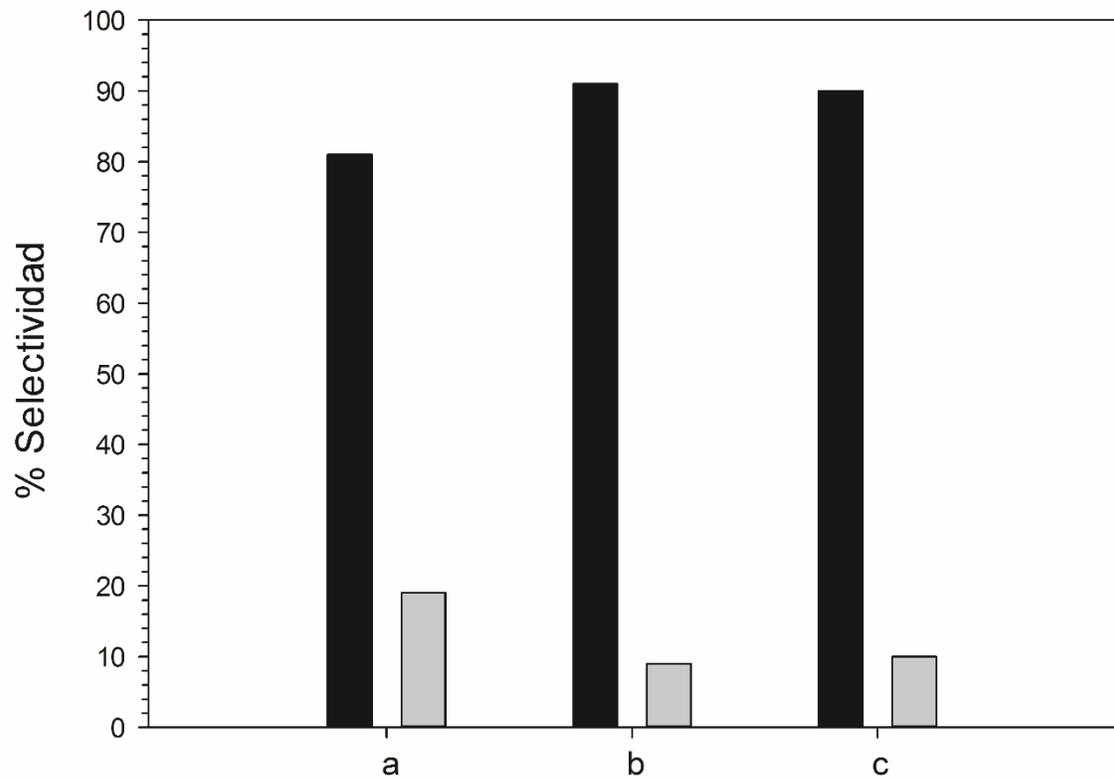


Figura 5.14. Selectividad de los catalizadores a) NiMoS/Al₂O₃, b) NiMoS/Al₂O₃—MgO y c) NiMoS/TiO₂—Al₂O₃: bifenilo y ciclohexilbenceno

5.4.2 Efecto de la concentración de quinolina en la HDS de DBT

La evaluación de los catalizadores estudiados se llevó a cabo en presencia de Q, en un reactor batch fue colocada una solución con 500 ppm S de DBT en hexadecano y se añadieron 0, 25, 50, 100 y 200 ppm N de Q. Los coeficientes de inhibición fueron calculados para cada reacción. Los resultados se observan y se discuten posteriormente para cada uno de los catalizadores.

5.4.2.1 Catalizador NiMoS/Al₂O₃

En la Figura 5.15 se observan la conversión de DBT en HDS a diferentes concentraciones de Q. A partir de estos datos se obtuvieron los resultados en la HDS de DBT para el catalizador industrial NiMo/Al₂O₃ que se muestran en la tabla 5.6.

Tabla 5.6. Velocidades iniciales (r), constantes de reacción (k), selectividad de bifenilo (S_{BP}) y coeficiente de inhibición (Θ) para la transformación de DBT a 300 °C en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/Al₂O₃.

ppm N Quinolina	r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	k (10 ⁻⁷ s ⁻¹)	% X _{DBT} (t= 2h)	S _{BP} %	Θ
0	33	2332	65.27	81	
25	24	970	47.27	100	0.27
50	21	671	42.79	100	0.34
100	18	771	37.18	100	0.43
200	13	431	26.12	100	0.60

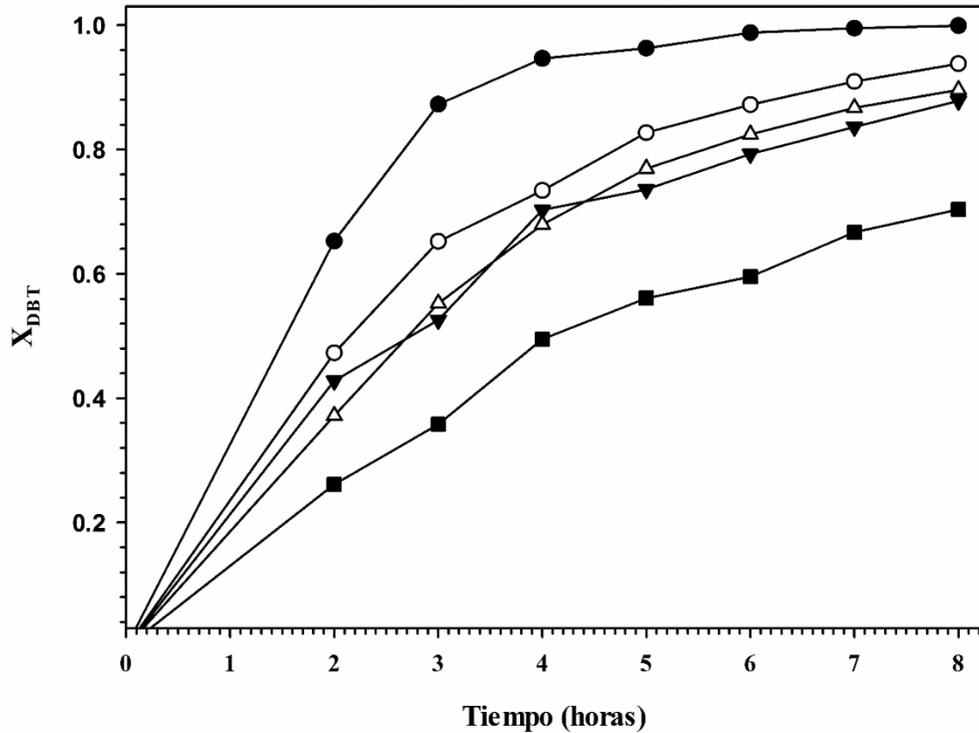


Figura 5.15. Conversión de dibenzotiofeno con catalizador NiMoS/ Al_2O_3 en presencia de quinolina: -●-0, -○- 25, -▼-50, -△- 100 y -■-200 ppm de N.

Los resultados muestran que la velocidad inicial se reduce drásticamente al añadir Q en la reacción. Además se observa que el coeficiente de inhibición (Θ) aumenta proporcionalmente al aumentar la concentración de Q. La inhibición se da principalmente por la adsorción de NH_3 en los sitios activos [16]. El NH_3 adsorbido en la superficie del catalizador no se desorbe fácilmente, causando un envenenamiento del catalizador y por tanto disminuyendo la actividad. Es importante resaltar que la adsorción de los compuestos nitrogenados en los sitios SH adyacentes a las estructuras Ni-Mo-S reduce el hidrógeno disponible para las reacciones de HDS, lo que reduce sustancialmente la velocidad. Estos fenómenos también tienen efecto en el valor de k. La modificación de la superficie del catalizador en la presencia de compuestos nitrogenados ocasiona la variación en k, debido al cambio de la naturaleza y número de sitios activos ácidos. Es importante resaltar el cambio en la selectividad cuando hay presencia de compuestos nitrogenados en la HDS. Es notorio el cambio en la selectividad por la presencia de quinolina, la selectividad de BP pasa de 81 % a 100 %. Esto sugiere que los sitios de hidrogenación son afectados por la HDN de la quinolina con uno de sus

productos, el NH_3 , que satura los sitios ácidos de Brønsted que son responsables de la hidrogenación [20].

5.4.2.2 Catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

Los resultados de la HDS de DBT en presencia de Q para el catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ se muestran en la tabla 5.7. Se puede observar que la conversión de DBT se reduce en poca proporción en la Figura 5.16. La r_0 y k varían en poca medida conforme se aumenta la concentración de Q, llegando a ser muy similar en el intervalo de 25-100 ppm de N. Como se mencionó antes, el envenenamiento por NH_3 se da en los sitios activos ácidos para la HYD, esto se observa al reducir la producción de CHB.

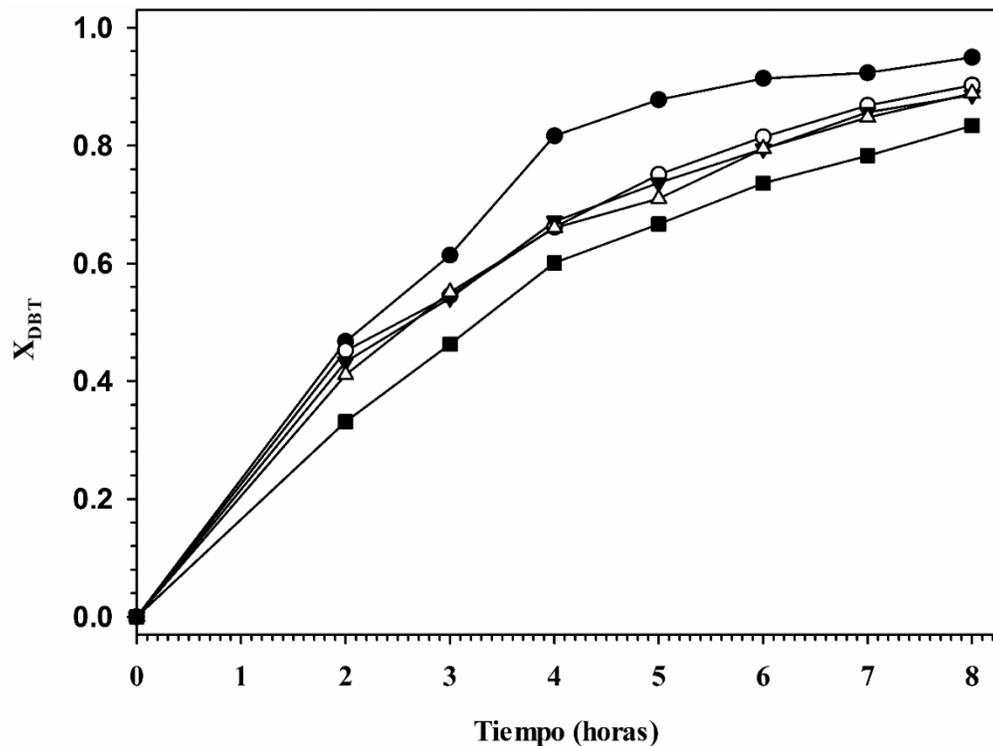


Figura 5.16. Conversión de dibenzotiofeno con catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ en presencia de quinolina: -●-0, -○- 25, -▼-50, -△- 100 y -■-200 ppm de N.

Tabla 5.7. Velocidades iniciales (r), constantes de reacción (k), selectividad de bifenilo (S_{BP}) y coeficiente de inhibición (Θ) para la transformación de DBT a 300 °C en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/Al₂O₃—MgO.

ppm N Quinolina	$r \cdot 10^{-8}$ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	k (10 ⁻⁷ s ⁻¹)	% xDBT (t= 2h)	S _{BP} %	Θ
0	24	1364	46.78	91	
25	23	756	45.21	100	0.04
50	22	743	43.29	100	0.08
100	21	760	41.07	100	0.12
200	17	613	33.13	100	0.29

El coeficiente Θ aumenta proporcionalmente al aumentar Q, pero aumenta en poca cantidad. La acidez elevada de este catalizador se relaciona mayoritariamente con la presencia de sitios sulfuro vacantes (sitios ácidos de Lewis) activos para la HDS. La relación de acidez Brønsted/Lewis menor de este catalizador nos da una idea de que presenta una fase NiMoS mejor dispersada y una elevada cantidad de sitios NiMoS promovidos (mayor cantidad de sitios Brim). Esto se relaciona con la investigación realizada Topsøe y Topsøe [19] donde mencionan que la presencia de sitios MoS₂ promovidos reducen la cantidad de sitios ácidos de Brønsted. Debido a este fenómeno, es posible que la proporción de sitios envenenados sea menor que en los otros catalizadores. Los mecanismos de reacción para la HDS de DBT en presencia de Q para este catalizador se muestran en la Figura 5.17. La falta de inhibición probablemente se deba a que se requiere una mayor concentración de Q para saturar la cantidad de sitios ácidos de Lewis que contiene este catalizador.

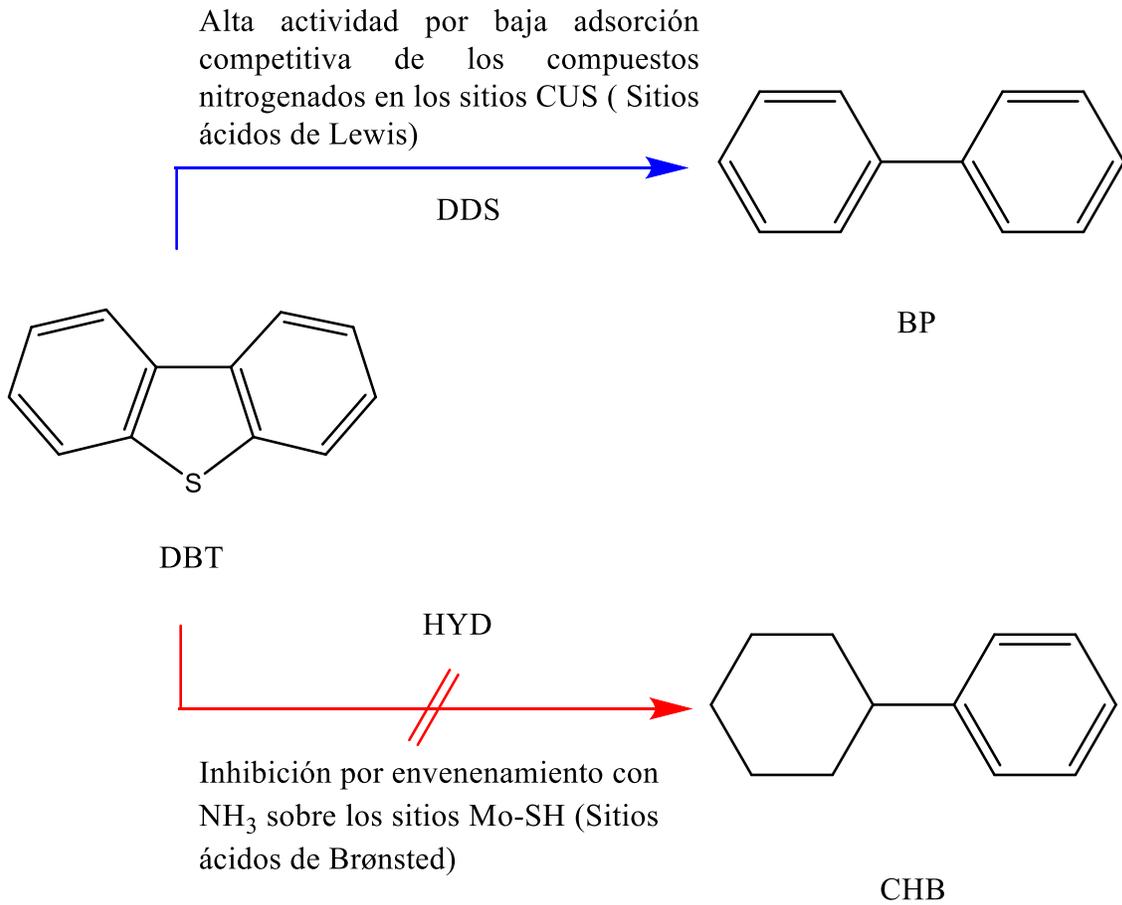


Figura 5.17. Inhibición en los mecanismos de reacción en la HDS de DBT por la presencia de compuestos nitrogenados para el catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$.

5.4.2.3 Catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃

En la tabla 5.8 se muestran los resultados para la evaluación del catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ en la HDS de DBT en presencia de Q. La velocidad inicial de este catalizador es menor comparada con los otros catalizadores. El aumento del contenido de Q, incluso en pequeñas concentraciones, ocasiona una fuerte inhibición. Esto se puede observar en la Figura 5.18, que muestra la disminución de la conversión de DBT al aumentar la cantidad de Q en la reacción.

Tabla 5.8. Velocidades iniciales (r), constantes de reacción (k), selectividad de bifenilo (S_{BP}) y coeficiente de inhibición (Θ) para la transformación de DBT a 300 °C en presencia de quinolina para el catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

ppm N Quinolina	r 10 ⁻⁸ (mol s ⁻¹ g ⁻¹)	k (10 ⁻⁷ s ⁻¹)	% Conversión (t= 8h)	S _{BP} %	Θ
0	18	813	35.66	90	
25	15	531	30.64	100	0.14
50	14	418	27.52	100	0.23
100	10	284	19.82	100	0.45
200	4	252	15.52	100	0.78

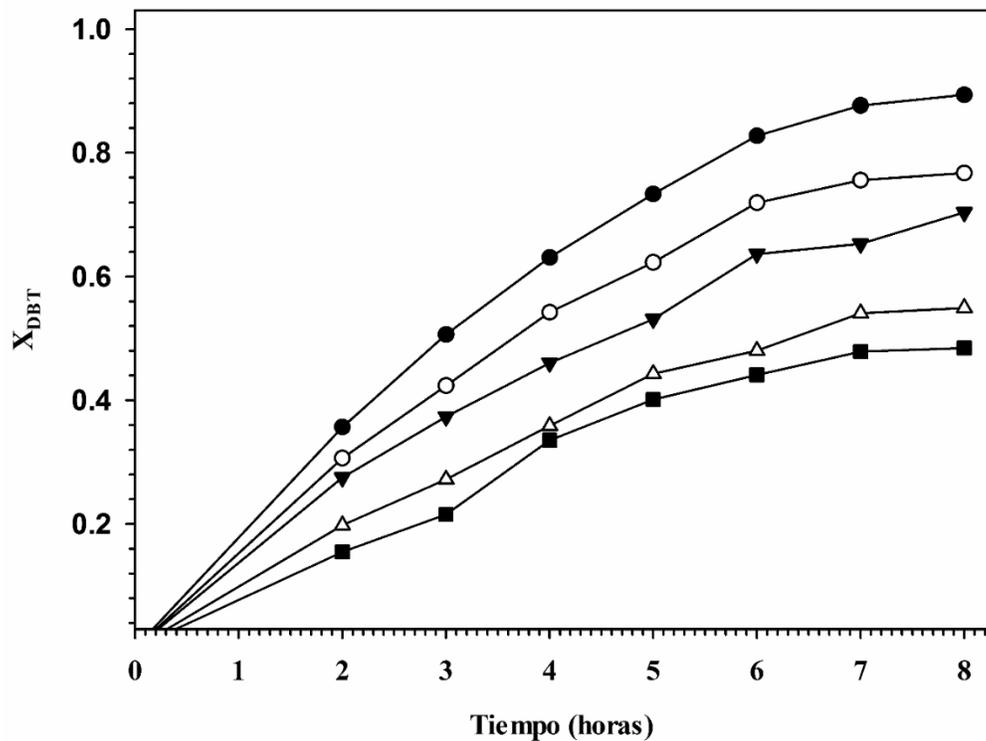


Figura 5.18. Conversión de dibenzotiofeno con catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ en presencia de quinolina: -●-0, -○- 25, -▼-50, -△- 100 y -■-200 ppm de N.

El coeficiente de inhibición aumenta drásticamente al añadir una pequeña cantidad de Q. Con base a los resultados de acidez, la presencia de NH₃ satura los sitios ácidos de Lewis más fuerte que en los otros catalizadores de acuerdo a la constante de Langmuir. La drástica disminución de la actividad se puede relacionar a la concentración de sitios Brønsted que se desactivan por la presencia de quinolina y su baja concentración de sitios Lewis que no hidrosulfuran al dibenzotiofeno. Además el NH₃ se adsorbe fuertemente en los sitios de HYD evitando la producción de CHB. Los cambios en los mecanismos de reacción se muestra en la Figura 5.19.

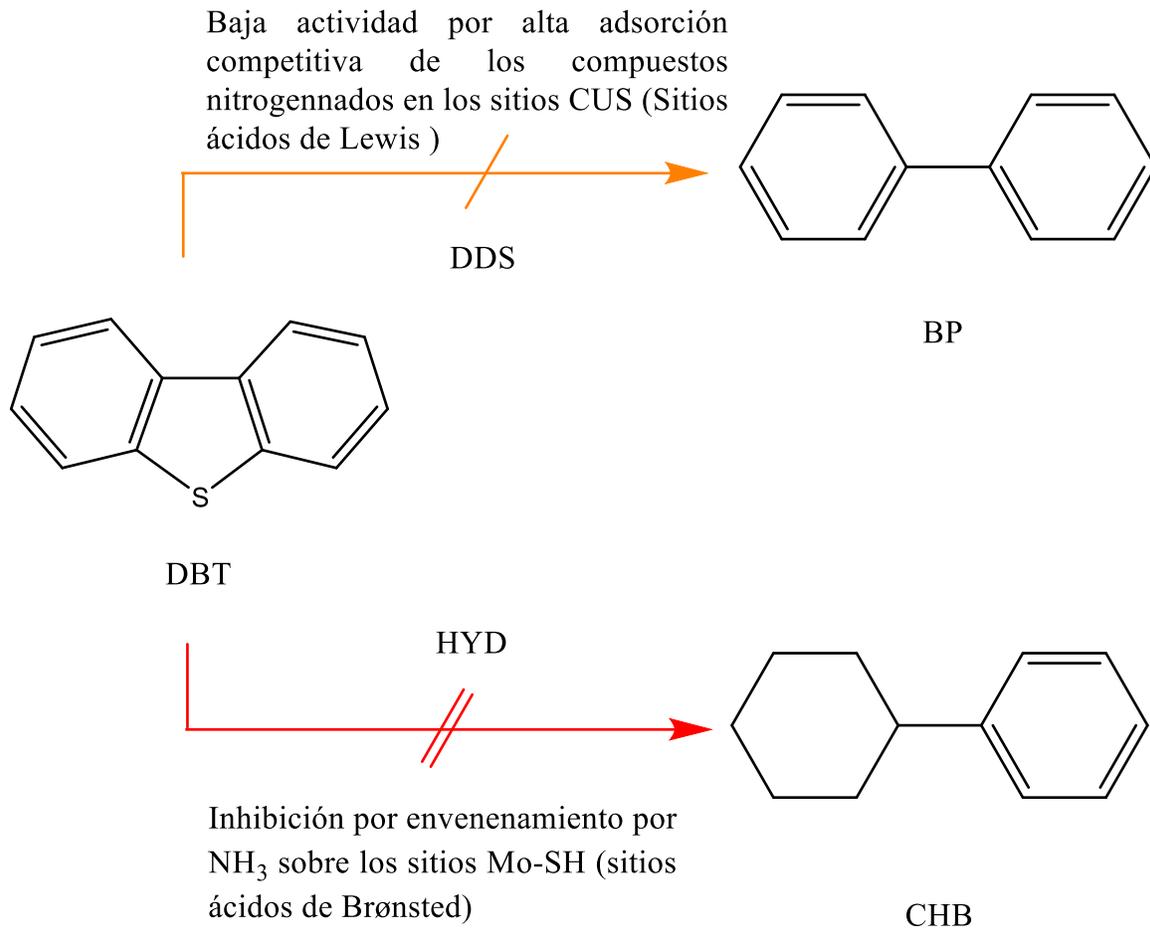


Figura 5.19. Inhibición en los mecanismos de reacción en la HDS de DBT por la presencia de compuestos nitrogenados para el catalizador $\text{NiMoS}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

5.4.3 Efecto de la concentración de quinolina en la hidrogenación de 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinolina

Topsøe et al [44] mencionan que existen varios mecanismos de HDN de quinolina propuestos en base al mecanismo clásico de Hoffman, en estos mecanismos una característica común es la formación de una especie cargada cuaternaria de N (1-tetrahydroquinolina) seguida de la apertura del anillo sobre los sitios ácidos de Brønsted para producir ortofenilalanina (OPA), y posteriormente, la OPA se transforma en propilbenceno (PB) y NH_3 . La quinolina se transforma rápidamente a 1-tetrahydroquinolina (1THQ), por lo que la conversión de la quinolina llega a 100 % en los primeros minutos de la reacción. La Figura 5.20 muestra el rendimiento de 1THQ con respecto del tiempo en presencia de los tres catalizadores. El rendimiento de 1THQ para los catalizadores $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoS}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ disminuye al aumentar la concentración de quinolina.

La selectividad de los catalizadores en función de la cantidad quinolina se muestra en la Figura 5.21. La selectividad se presenta como $S_{1\text{THQ}}$ y S_{OP} , en donde la S_{OP} incluye la OPA, el PB y el NH_3 . Las selectividades de los catalizadores $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMoS}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ son similares, la $S_{1\text{THQ}}$ aumenta con el incremento de concentración de quinolina. Esta disminución de la S_{OP} sugiere que los sitios ácidos, en especial los Brønsted, son envenados por el producto NH_3 . Lo que disminuye drásticamente la hidrosulfuración de dibenzotiofeno. Por el contrario, el catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ muestra que la $S_{1\text{THQ}}$ se mantiene casi sin variación con el aumento de la concentración de quinolina. Esto sugiere que una relación de sitios Brønsted/Lewis aproximada de 1 permite obtener una hidrosulfuración de dibenzotiofeno más estable. Los mecanismos de reacción para la HDN de 1THQ con los catalizadores $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ son similares y se muestran en la figura 5.22. Al emplear el catalizador $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ la formación de NH_3 se reduce. Ha sido reportado que el H_2S es un fuerte inhibidor de la reacción de transformación del OPA a PB [18]. Esto reduce la producción de NH_3 y por tanto la inhibición en los sitios ácidos de Lewis. Debido a que la actividad para la HDS de DBT es mayor para este catalizador la producción de H_2S es mayor. Sin embargo en los otros catalizadores, la producción de H_2S es menor, y por tanto no ocurre una inhibición en la formación de NH_3 .

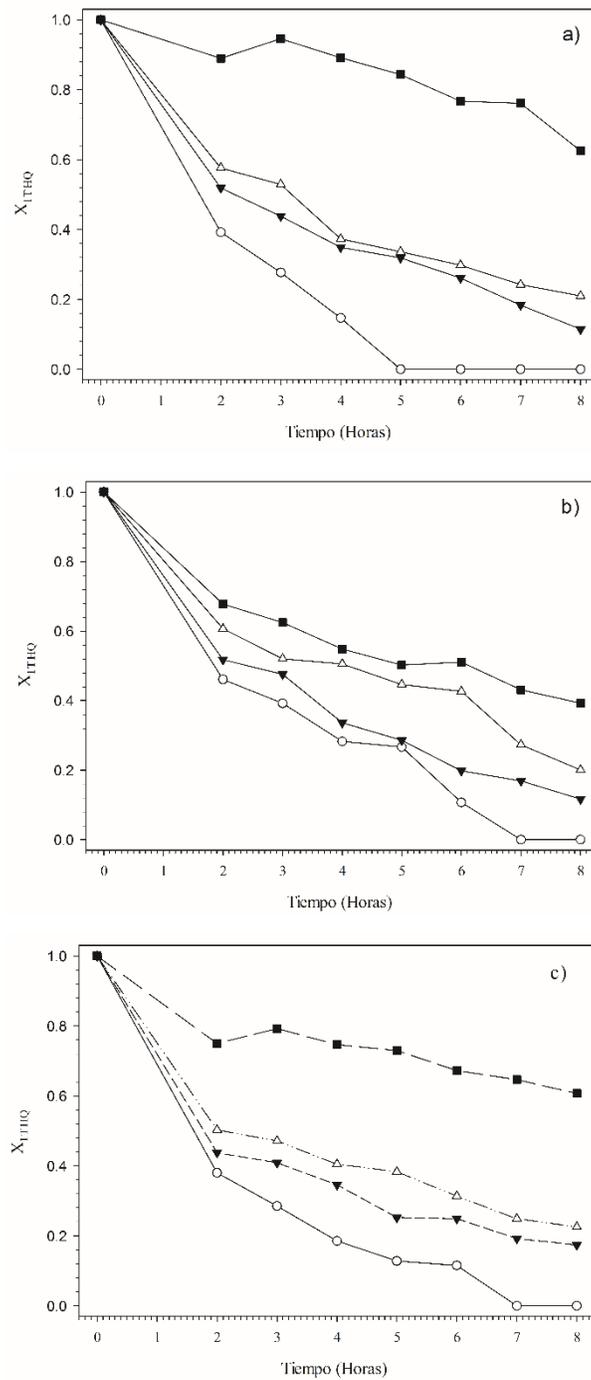


Figura 5.20. Conversión de 1,2,3,4-tetrahidroquinolina (1THQ) para los catalizadores: a) NiMoS/Al₂O₃, b) NiMoS/Al₂O₃—MgO y c) NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ con -○- 25, -▼-50, -△-100 y -■-200 ppm de N.

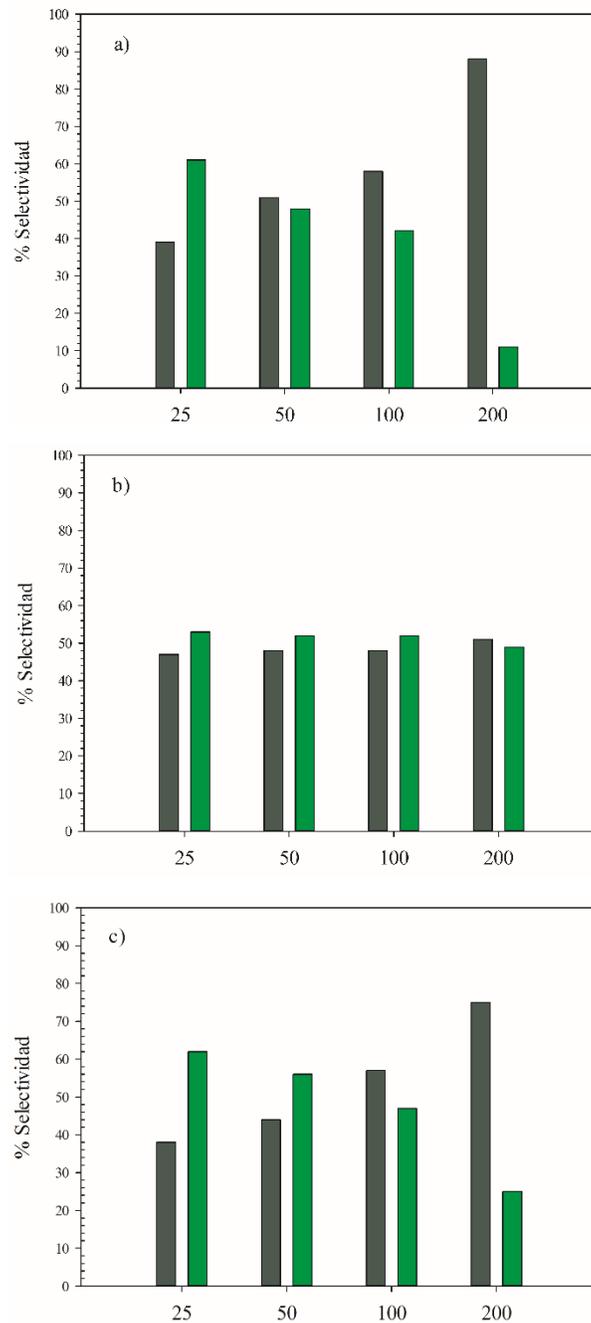


Figura 5.21. Selectividad de hidrogenación de Quinolina en HDS para los catalizadores a) NiMoS/Al₂O₃, b) NiMoS/Al₂O₃—MgO y c) NiMoS/TiO₂—Al₂O₃: ■ 1,2,3,4-tetrahidroquinolina y ■ otros productos de hidrogenación.

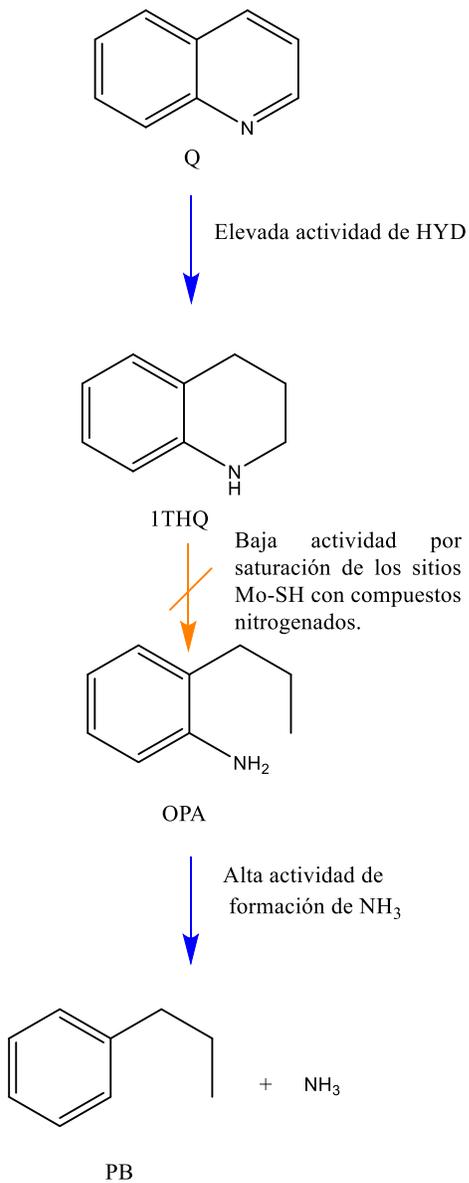
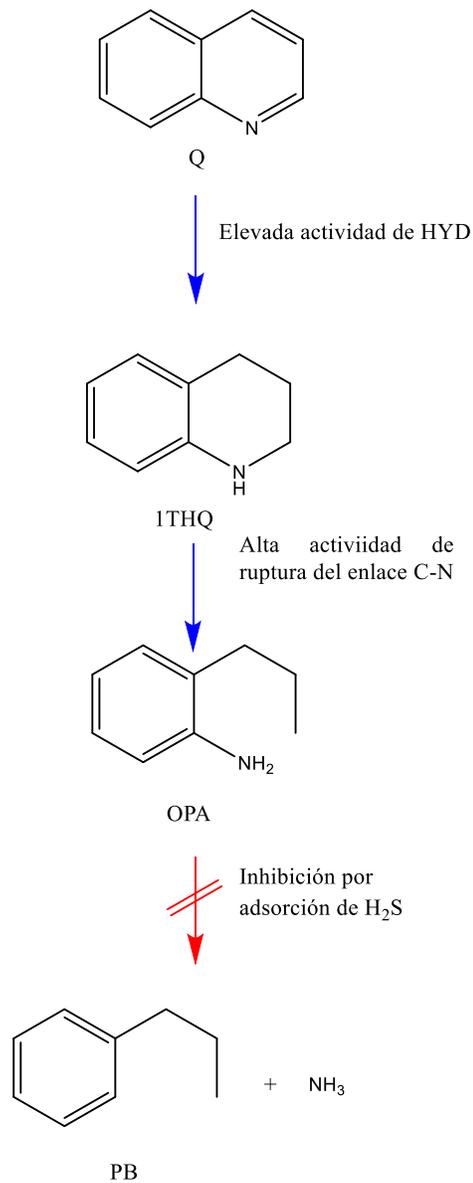
a) NiMoS/Al₂O₃ y NiMoS/TiO₂—Al₂O₃b) NiMoS/Al₂O₃—MgO

Figura 5.22. Mecanismos de reacción para la HDN de quinolina con catalizadores NiMoS/Al₂O₃ NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ y NiMoS/Al₂O₃—MgO en presencia de compuestos nitrogenados.

5.4.4 Efecto del soporte en la HDS de DBT en presencia de Q.

El efecto del soporte ha sido analizado con tres diferentes soportes. Durante el proceso de impregnación el pH neto superficial del soporte controla la formación de los precursores óxidos de Ni y Mo. El soporte $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ mostró un pH neto superficial de 4.9 que permitió la formación de especies de $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)/\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ durante la impregnación y esta especie se mantiene después de la calcinación. En el caso del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ con un pH neto superficial de 9, durante la impregnación se formó la especie $\text{Ni}^{2+}(\text{O}_h)/\text{MoO}_4^{2-}$ y también se mantuvo después de la calcinación. La espectroscopia IR de la adsorción de piridina mostró que teníamos dos catalizadores con una concentración de sitios ácidos diferente y que depende del soporte. En la Figura 5.23 se observa las velocidades iniciales de los catalizadores $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{NiMoS}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ conforme se aumenta la concentración de Q en el sistema de reacción. Cuando Q no está presente en el sistema, el catalizador más activo es el $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Al agregar 25 ppm de N en el sistema la r_0 del catalizador industrial disminuye drásticamente a pesar de ser el más activo.

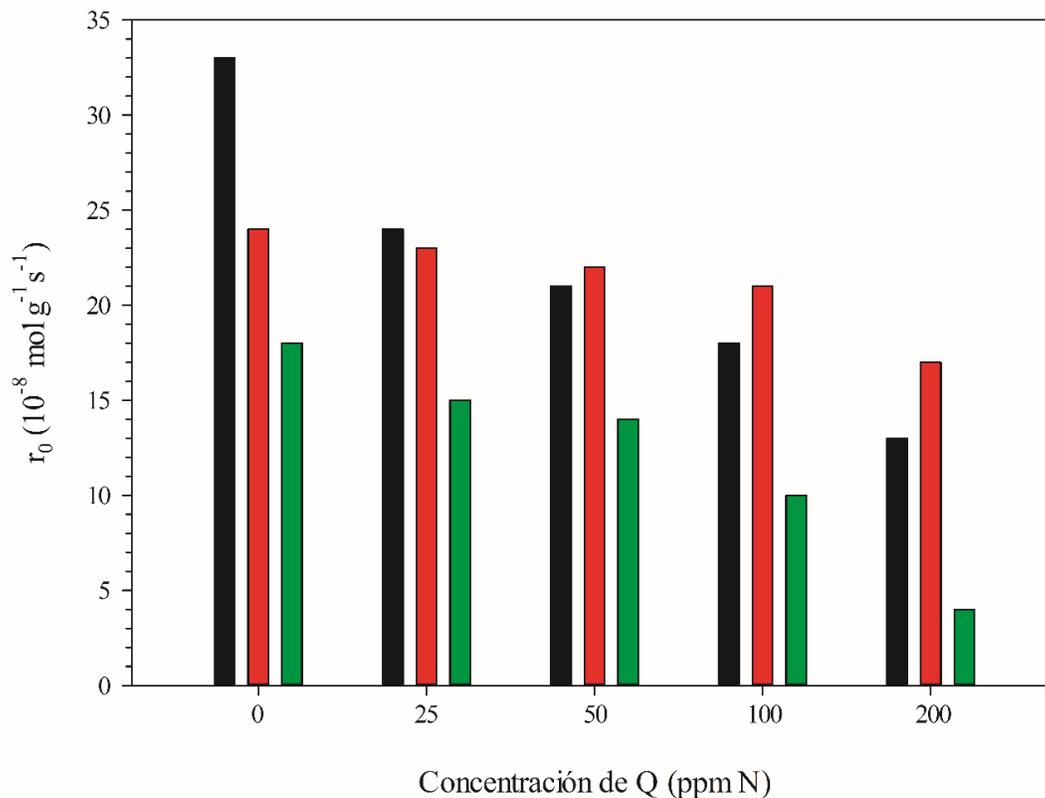


Figura 5.23. Velocidad Inicial a diferentes concentraciones de quinolina para los catalizadores $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{NiMoS}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$.

A mayores cantidad de Q (mayor a 50 ppm de N) el sistema más activo es el catalizador NiMoS/Al₂O₃—MgO. El principal motivo de la poca inhibición de este catalizador es la naturaleza del soporte y a una concentración mayor de sitios ácidos de Lewis. Ha sido reportado que el Al₂O₃—MgO tiene una mejor dispersión de la fase activa [10]. Un hecho importante que se observa en las reacciones con el catalizador NiMo/Al₂O₃—MgO es que los sitios activos no se envenenan fuertemente. Esto puede deberse a que la relación de sitios ácidos Brønsted/Lewis es menor comparada con los otros catalizadores y posee una mayor cantidad de estructuras Ni-Mo-S promovidas.

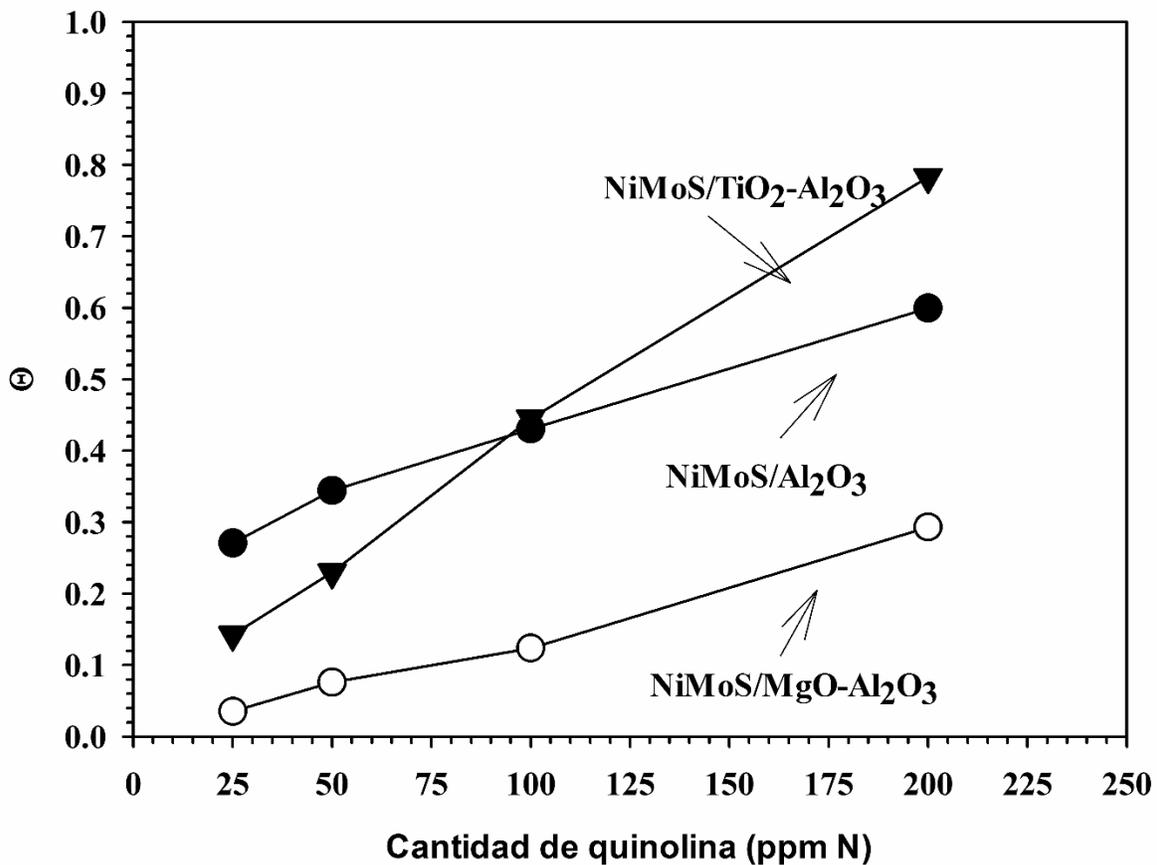


Figura 5.24. Coeficiente de inhibición (Θ) para los catalizadores NiMoS/Al₂O₃, NiMoS/Al₂O₃—MgO y NiMoS/TiO₂—Al₂O₃.

En la Figura 5.25 se muestran los coeficientes de inhibición (Θ) para los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMoS/Al₂O₃—MgO y NiMoS/TiO₂—Al₂O₃. Como se observa el catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ es el catalizador más fuertemente inhibido, seguido del catalizador industrial NiMoS/Al₂O₃. El catalizador NiMoS/TiO₂—Al₂O₃ es el catalizador con

propiedades superficiales más desfavorables. Primeramente, el área superficial del soporte utilizado es mucho menor comparada con los otros dos catalizadores. Esto evita que la fase activa se disperse de mejor manera y la cantidad de estructuras Ni-Mo-S sea menor. Además, este catalizador tiene una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted que favorecen la unión fuerte de los compuestos básicos nitrogenados y la formación de NH_3 .

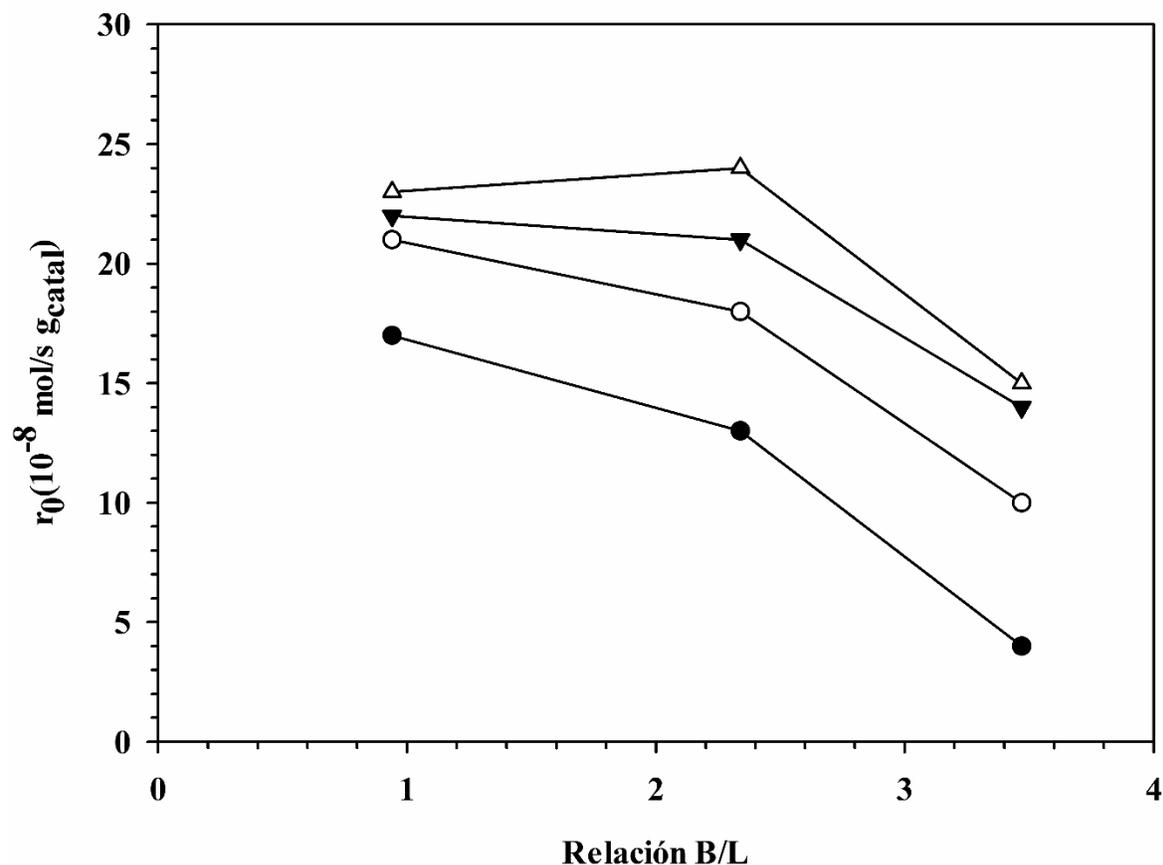


Figura 5.25. Correspondencia de la relación Brønsted/Lewis (B/L) y la velocidad inicial (r_0) en presencia de Q, -Δ- 25 ppm de N, -▼- 50 ppm de N, -○- 100 ppm de N, -●- 500 ppm de N.

La relación Brønsted/Lewis y la r_0 en la presencia de 200 ppm de N se muestran en la Figura 5.24. En esta Figura se observa que la r_0 es menor cuando la relación de Brønsted/Lewis es mayor. Por tanto se puede decir, que los catalizadores con una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted pueden ser fuertemente envenenados en la presencia de compuestos nitrogenados básicos y reducir su actividad. Además, los catalizadores preparados que

presenten una mayor cantidad de sitios ácidos L son más activos para las reacciones de competencia de HDS y HDN.

5.5 Referencias

1. G. Leofanti, M. Padovan, G Tozzola, *Catal. Today*, 41 (1998) 207
2. . R.J. Hunter, “Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications”, Academic Press, London 1981.
3. A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *App. Catal. A*, 328 (2007) 99-108
4. A. Guevara, A. Alvarez, M. Vrinat, *Catal. Lett.* 126 (2008) 268-274.
5. F. Iova, A. Trutia, *Optical Mat.* 13 (2000), 455-458.
6. D. T. Cromer, K. Herrington *J. Am. Chem. Soc.* 77 (1955) 4708-4709.
7. T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki *J. Raman Spectrosc.* (1978) 321-324
8. W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin, Q. Chen *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33 (2000) 912-916.
9. G. Mestl, T. K. K. Srinivasan, *Cat. Rev. - Sci. Eng.* 40 (1998) 451-570.
10. J. C. Mogica-Betancourt, A. López-Benítez, J. R. Montiel-López, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, A. Guevara-Lara *J. Catal.* 313 (2014) 9-23.
11. A. López-Benítez, G. Berhault, A. Guevara-Lara *J. Catal.* 344 (2016) 59-76.
12. T. Barzetti, E. Selli, D. Moscotti, L. Forni, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 92 (1996) 1401-1407.
13. C. A. Emeis, *J. Catal.* 141 (1993) 347-354.
14. G. Busca. *Catal. Today* 41 (1998) 191-206.
15. F. E. Massoth, G. Muralidhar “Proceedings, Climax Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum (H. F. Barry and P. C. H. Mitchell, Eds.), p. 343. Climax Molybdenum Co., Ann Arbor, Michigan, 1982.
16. G. C. A. Schuit, *Int. J. Quantum Chem. Suppl.* 2 12 (1977).
17. N.Y. Topsøe, H. Topsøe, (1993) *J. Catal.* 139:641
18. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, “Hydrotreating catalysis”. In *Catalysis*, Springer Berlin Heidelberg, 1996.
19. H. Topsøe, B.S. Clausen, N-Y Topsøe, P. Zeuthen. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53 (1989) 77
20. H. Farag, M. Kishida, H. Al-Megren, *App. Catal. A*, 469 (2014)173-182.

6. Conclusiones y perspectivas

6. Conclusiones y perspectivas

6.1 Conclusiones

La evaluación de dos catalizadores preparados con diferente soporte y uno industrial en reacciones de competencia de HDS de DBT y HDN de Q fue realizada. Los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ presentaron propiedades superficiales diferentes.

El soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ tiene una mayor área superficial y un pH neto superficial básico (pH=9). El catalizador preparado con este soporte presentó una mejor dispersión de la fase activa, una mayor cantidad de CUS y una menor acidez Brønsted, que se relaciona con su alta actividad en presencia de compuestos nitrogenados.

El soporte $\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ presentó propiedades superficiales desfavorables, como una área superficial menor y un pH neto superficial menor (pH=4.9). Estas propiedades tuvieron efecto en la dispersión y distribución de las especies de la fase activa durante la impregnación.

Los catalizadores sintetizados a partir de este soporte muestran la presencia de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ debido a una polimerización del MoO_4^{2-} presente en la solución de impregnación. Además estos catalizadores en estado sulfuro mostraron una mayor acidez Brønsted (Sitios SH) que se relaciona a una menor cantidad de estructuras MoS_2 promovidas por Ni y por tanto a una menor actividad.

La relación de acidez Brønsted/Lewis sigue el orden siguiente decreciente: $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$. Los catalizadores preparados con soportes ácidos contienen una mayor proporción de sitios ácidos de Brønsted.

La evaluación de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiMo}/\text{TiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ tiene como principales productos BP y CHB en ausencia de compuestos nitrogenados. Sin embargo, al añadir Q en el reactor, no se observa la presencia de CHB debido al envenenamiento de los sitios de SH (sitios ácidos de Brønsted) con NH_3 . La DDS también se ve afectada en las reacciones de competencia de HDS/HDN principalmente por la adsorción de los compuestos nitrogenados en los sitios SH adyacentes a las estructuras Ni-Mo-S, lo que reduce el hidrógeno disponible para esta reacción.

La relación Brønsted/Lewis tiene un efecto significativo en la velocidad inicial siendo el catalizador con mayor relación B/L el más inhibido ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$). El catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ es el catalizador más activo en presencia de Q, con una relación de B/L menor a los otros catalizadores. Este catalizador contiene una menor presencia de sitios SH y una mayor cantidad de sitios CUS que favorece la formación de S_2H . De este modo, la utilización de soportes con un pH neto superficial básico en la síntesis de catalizadores es de gran utilidad en las reacciones de competencia HDN/HDS debido a que presentan una menor cantidad de sitios ácidos de Brønsted y una alta actividad en presencia de compuestos nitrogenados.

Las conclusiones obtenidas del estudio del efecto inhibitorio de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno con catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ y $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ se resumen en la figura 6.1.

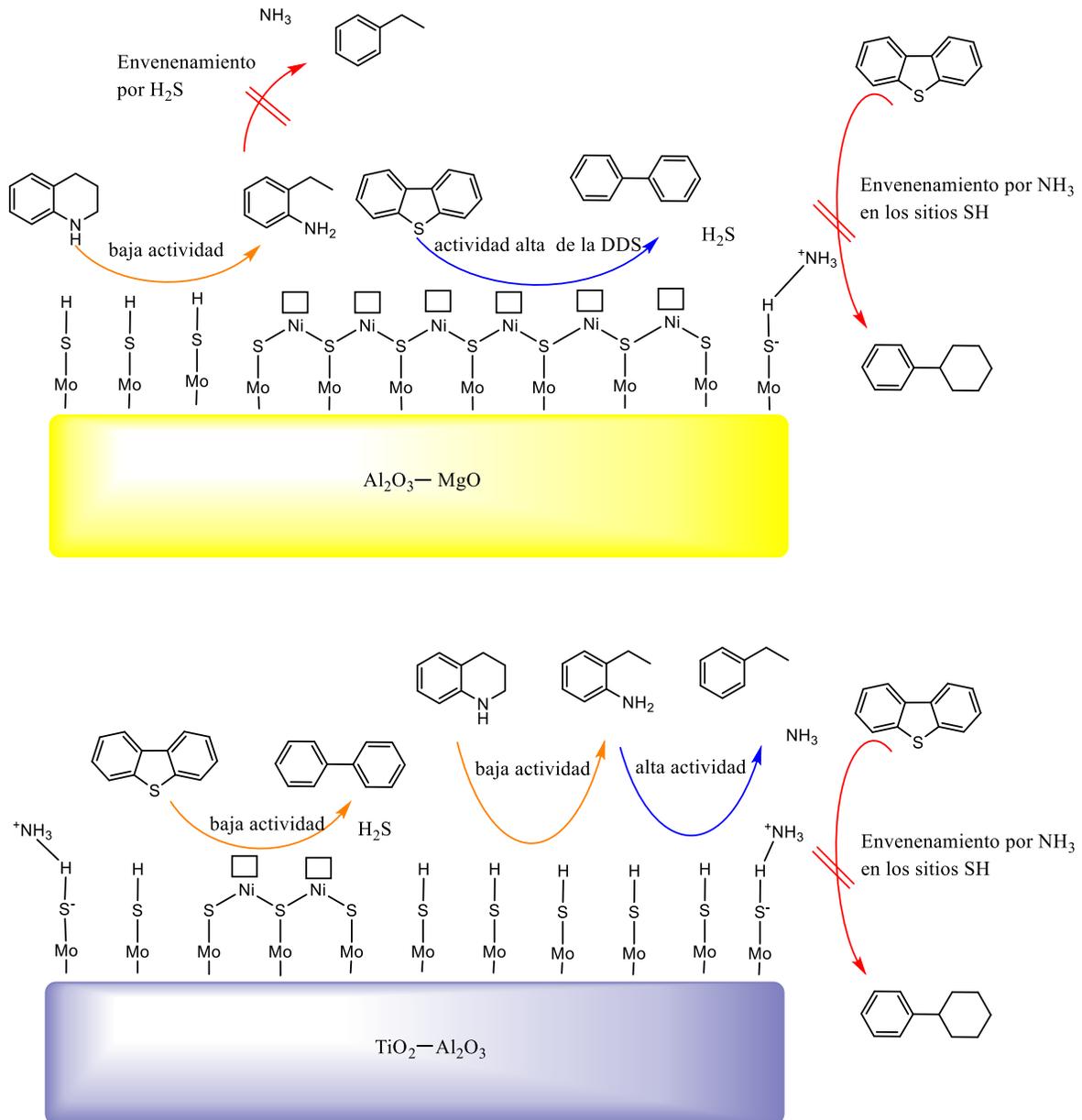


Figura 6.1. Resumen gráfico del estudio del efecto inhibitorio de la quinolina en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

6.2 Perspectivas

- Evaluar los catalizadores sintetizados en la HDS de 4,6-DMDBT y HDN de quinolina.
- Estudiar el efecto inhibitorio con otros compuestos básicos nitrogenados como piridina, carbazol y piperidina.
- Estudiar reacciones de competencia de la HDS y la hidrodesaromatización, hidrocrqueo, hidroxigenación e hidrometalización.
- Caracterizar los catalizadores estructuralmente por microscopía electrónica de transmisión y espectroscopía fotoelectrónica de rayos X.
- Evaluar los catalizadores en la HDS de cargas reales de diésel y gasolina
- Modificar la relación molar de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—TiO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ y evaluar el efecto en la concentración de sitios ácidos de Brønsted y sitios ácidos de Lewis.
- Evaluar la preparación de catalizadores promovidos con Co y su efecto en la acidez y actividad.
- Estudiar catalizadores soportados preparados con otros óxidos mixtos ($\text{ZrO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{—MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{—MgO}$), evaluar su acidez y su actividad en la HDS e HDN.

7. Apéndice

7. Apéndice

7.1 Datos de la simulación en ASPENPLUS® en el proceso HDS de DBT con Quinolina

Tabla 7.1. Distribución de los reactivos que intervienen en la HDS de DBT en fase líquida y gaseosa T= 300°C y P= 30 bar.

Compuestos	F* (Kmol/h)	
	$F_i^L x_j^i$	$F_i^G x_j^i$
Hidrógeno	1.67E-08	1.65E-06
Dibenzotiofeno	7.54E-10	7.46E-08
Bifenilo	1.15E-09	1.14E-07
Hexadecano	6.14E-07	6.08E-05
Quinolina	1.72E-10	1.70E-08

Compuestos	Fracción Molar	
	x_i^L	x_i^G
Hidrógeno	0.99	0.01
Dibenzotiofeno	0.99	0.01
Bifenilo	0.99	0.01
Hexadecano	0.99	0.01
Quinolina	0.99	0.01

7.2 Celda IR para la determinación de piridina adsorbida

La figura 7.1 muestra la celda IR utilizada para medir la acidez de Brønsted y Lewis en los catalizadores por adsorción de piridina

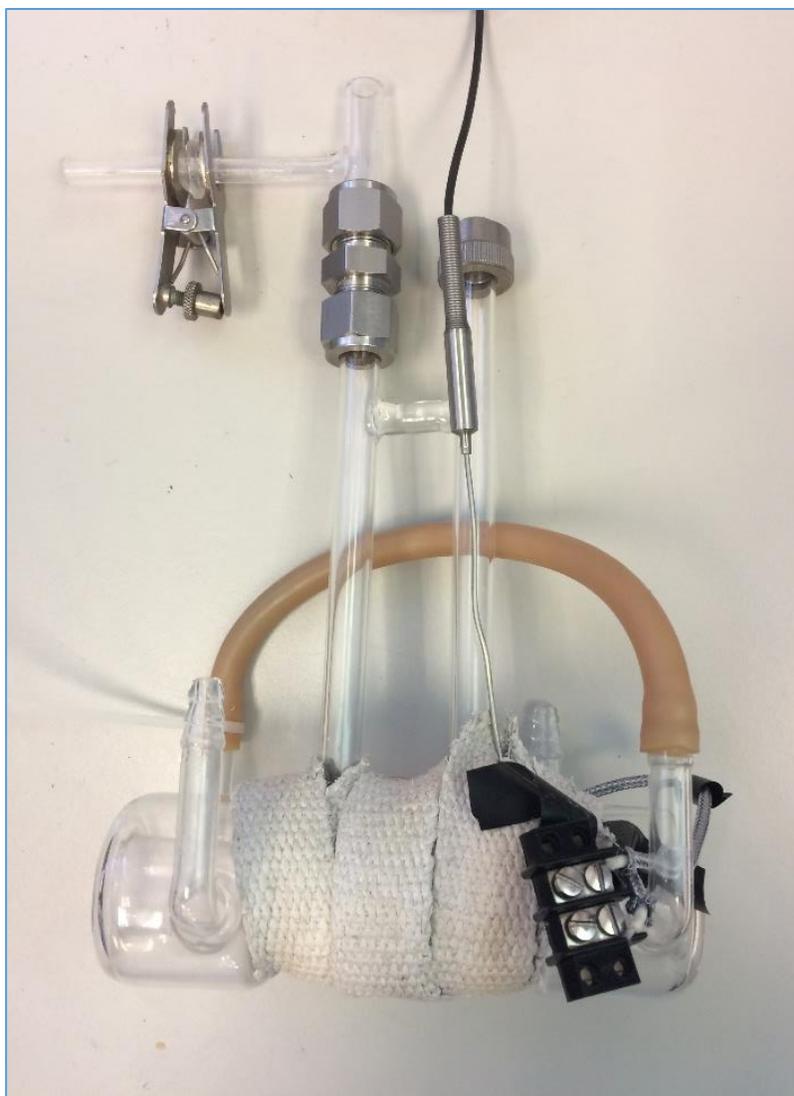


Figura 7.1. Foto de la Celda IR para medir la piridina adsorbida

7.3 Cromatogramas de evaluación catalítica

En la figura 7.2 se muestra el cromatograma de la carga inicial en la HDS de dibenzotiofeno.

Los productos de la HDS de dibenzotiofeno se muestran en la figura 7.3.

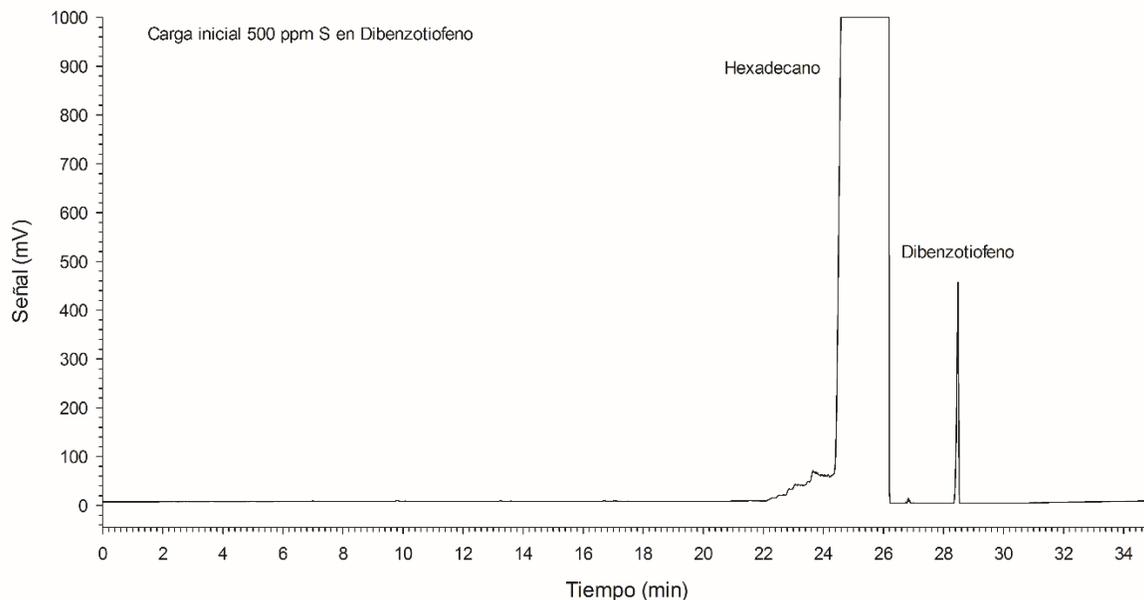


Figura 7.2. Cromatograma de la carga inicial (500 ppm S de dibenzotiofeno en hexadecano) para la reacción de HDS con catalizador NiMo/Al₂O₃.

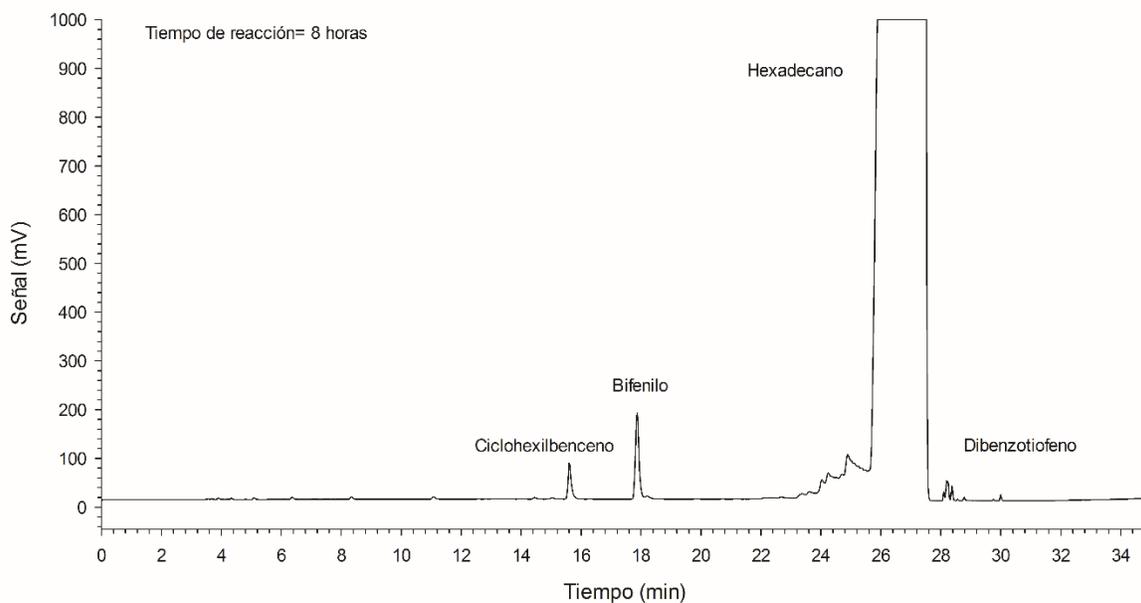


Figura 7.3. Cromatograma de la HDS de dibenzotiofeno con el catalizador NiMo/Al₂O₃ T=300°C, P= 30 bar de H₂ y 400 r.p.m de agitación.

En la figura 7.4 se muestra la carga inicial para la HDS de dibenzotiofeno en presencia de quinolina. Los productos de la reacción de competencia HDS/HDN se observan en la figura 7.5.

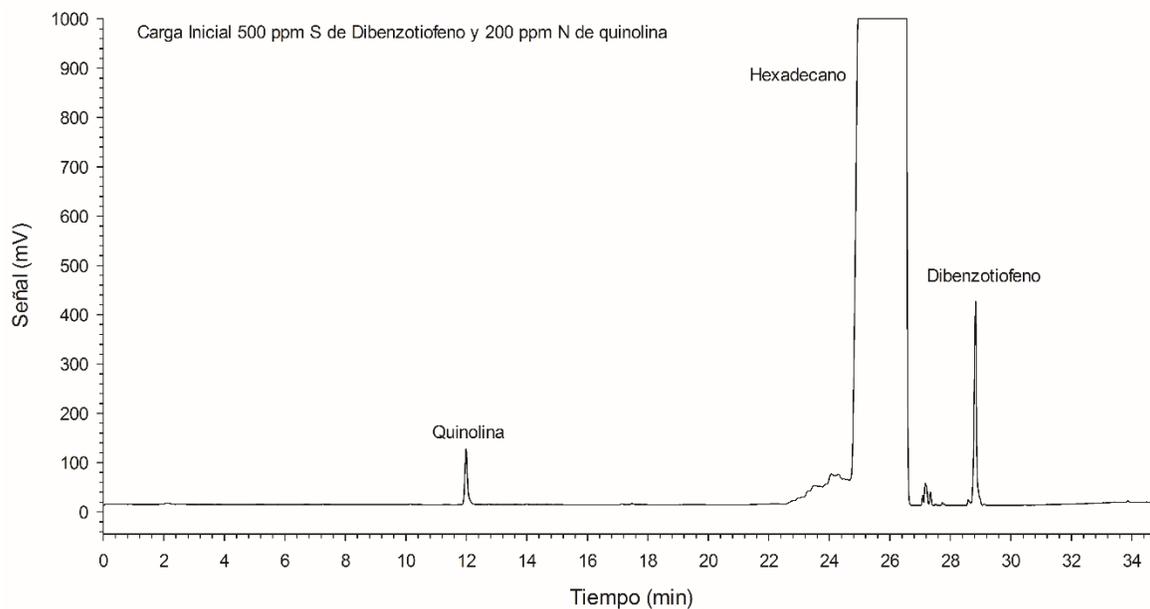


Figura 7.4. Cromatograma de la carga inicial (500 ppm S de dibenzotiofeno y 200 ppm de N de quinolina en hexadecano) para la reacción de HDS con catalizador NiMo/Al₂O₃.

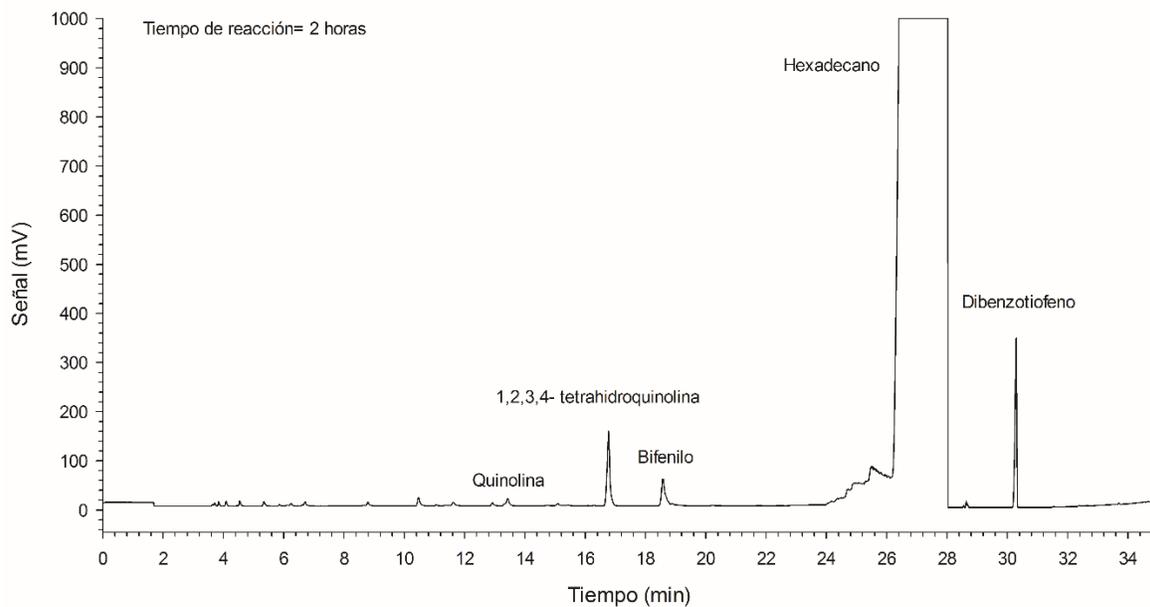


Figura 7.5. Cromatograma de la HDS de dibenzotiofeno en presencia de quinolina con el catalizador NiMo/Al₂O₃ T=300°C, P= 30 bar de H₂ y 400 r.p.m de agitación.