



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO.**

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Doctorado en Química

***“Nuevos catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos
de Mn-Al y Mn-Ti para la obtención de combustibles con
ultrabajo azufre”.***

T E S I S

Que para obtener el grado de

DOCTOR EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Q. Zeferino Contreras Valdez

Asesor: Dr. Guevara Lara Alfredo

Pachuca de Soto, Hidalgo, enero de 2012



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Dirección

M. en C. Julio César Leines Medécigo

Director de Administración Escolar

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

PRESENTE

Por este conducto le comunico que el jurado asignado al pasante del Doctorado en Química, **L. en Q. Zeferino Contreras Valdes**, quien presenta el trabajo **"Nuevos catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos de Mn-Al y Mn-Ti para la obtención de combustibles con ultrabajo azufre"**, 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 (AAQ)

SECRETARIO: Dra. Noemí Andrade López (AAQ)

VOCAL: Dr. Alejandro Álvarez Hernández

SUPLENTE: Dr. Alfredo Guevara Lara (AAQ)

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

Mineral de la Reforma, Hgo., a 19 de enero de 2012

Dr. Orlando Ávila Pozos

Director del ICBI

avilap@uaeh.edu.mx



EMPRESA
SOCIALMENTE
RESPONSABLE

Ciudad Universitaria Carretera Pachuca – Tulancingo

Km. 4.5. s/n Col. Carboneras C.P. 42184

Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.

Tel: (771)7172000 ext. 2230, 2231



“En la razón sólo entrarán las dudas que tengan llave”

Mario Benedetti

AGRADECIMIENTOS

Agradezco a Dios, por presentarme esta oportunidad de crecimiento.

A mis padres, por el apoyo y la confianza que me brindaron durante esta etapa de mi vida.

A mis hermanos por compartir conmigo buenos y no tan buenos momentos.

A mi esposa Rosy por todo el amor, apoyo y comprensión que me ha brindado durante todo este tiempo.

A mis sobrinos Juanito, Maximiliano, Erick, Naomi, Maxel, Carlos y Valeria, por las sonrisas y juegos.

A todos los miembros de mi familia que de una u otra manera aportaron para la realización de esta tesis.

A mi asesor de tesis, Dr. Alfredo Guevara Lara por soportarme durante estos años en el laboratorio, pero más que nada por todos los consejos y la enseñanza brindada.

A los miembros de mi comité, por las aportaciones para lograr un mejor trabajo de tesis.

A mis amigos Alida, Felipe, Luis, Silvia, Sandra, Berenice, Martin, Olga, Madaí, Lupita y Julio, por toda la alegría que me hicieron pasar a su lado.

A mis amigos Martin, Paty, Ana, Naty, Aurora y los dos Carlos, por compartir tan buenos momentos y experiencias.

A mi amigo Carlos Eloir, por su valioso apoyo.

A el Ing. Raziel Lugo García, por brindarme esta gran oportunidad de trabajo.

A Yolanda y Claudia, que me apoyaron en todo momento para realizar parte del trabajo de esta tesis.

Resumen

Con la finalidad de obtener combustibles con ultrabajo azufre que ayuden a disminuir la emisión de SOx al medio ambiente, se sintetizaron catalizadores de NiMo sobre nuevos soportes a base de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂. El efecto de la adición de 1, 2.5, 5, 10 y 15 % mol de MnO a la Al₂O₃ se estudio por difracción de rayos X, fisisorción de N₂, potencial-ζ y espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis). Los soportes fueron estables a con concentraciones menores de 10 % de MnO. El área superficial de la γ-Al₂O₃ aumento con la adición del MnO. Mientras que la ERD-UV-Vis sugiere la presencia de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺. El punto de carga cero se encontró de 9 el cual no se modificó con la concentración de Mn. Por otro lado, se presenta un nuevo método para la obtención de MnO-TiO₂. La fisisorción de N₂ muestra áreas superficiales mejores a las reportadas por diferentes autores para el TiO₂. La ERD UV-Vis muestra que para estos soportes el estado de oxidación del Mn es (II) y (III). La espectroscopía Raman muestra que al usar propanol como disolvente la estructura predominante es la anatasa para el TiO₂ y rutilo cuando se usa el isopropanol. El efecto promotor del Ni se estudio sobre los catalizadores con Mo soportados sobre MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂. La ERD-UV-Vis muestra que la afinidad química del Mo sobre el MnO es mayor que sobre la Al₂O₃, lo que lleva a una mejor interacción Mo-Mn. La espectroscopía Raman mostró especies superficiales de MoO₄²⁻ y Mo₇O₂₄⁶⁻ las cuales interactúan con el Ni, y estas resultaron ser las mejores en la actividad catalítica, mientras que las especies de Mo₈O₂₆⁴⁻ mostraron ser menos activas. Los resultados de la hidrodeshulfuración(HDS) de dibenzotiofeno(DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno(4,6DMDBT) sugieren que los catalizadores Mo y NiMo/MnO-Al₂O₃ son más activos que el catalizador industrial soportado en alúmina. El MnO promueve la actividad del Mo y un efecto promotor de Ni mayor que sobre la Al₂O₃. Además, poseen la cualidad de desulfurar sin consumir una gran cantidad de H₂. Estos resultados sugieren que los catalizadores soportados sobre MnO-Al₂O₃ pueden ser usados para la obtención de combustibles de ultrabajo azufre.

Abstract

In order to obtain ultra-low sulfur fuels, NiMo catalysts were synthesized on new MnO-Al₂O₃ and MnO-TiO₂ supports. Effect of addition of 1, 2.5, 5, 10 and 15 mol% MnO was studied by X-ray diffraction, N₂ physisorption, ζ -potential and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy (UV-Vis DRS). MnO-Al₂O₃ support showed stability for MnO concentration low than 10 %MnO. Al₂O₃ surface area increased with the MnO addition. UV-Vis suggests the Mn²⁺, Mn⁺³ and Mn⁴⁺ presence. The point of zero charge around at 9 did not change with the Mn concentration. On the other side, we present a new method to obtain MnO-TiO₂. N₂ physisorption showed a better surface area for MnO-TiO₂ than those reported by different authors. UV-Vis DRS showed that the oxidation state of Mn is (II) and (III). Raman spectroscopy shows that when used propanol as solvent the predominant TiO₂ structure is anatase and, TiO₂ rutile when is used isopropanol.

Ni promoter effect was studied on Mo supported on MnO-Al₂O₃ and MnO-TiO₂ supports. UV-Vis DRS showed a better chemical affinity of Mo on Mn than Mo on Al₂O₃, this allowed a better Mo-Mn interaction. Raman spectroscopy showed surface species of MoO₄²⁻ and Mo₇O₂₄⁶⁻ which interact with the Ni, helping to catalytic activity, while that Mo₈O₂₆⁴⁻ species reduce it.

Dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization suggest that Mo and NiMo/ MnO-Al₂O₃ catalysts are more active than industrial catalyst supported on Al₂O₃. They possess the propriety of desulfurizing without consuming a large amount of H₂. These results suggest that catalysts supported on MnO-Al₂O₃ could be used for to obtain ultra-low sulfur fuels.

CAPÍTULO 1 Antecedentes	
1.1 Introducción	1
1.2 Antecedentes	2
1.2.1. Efecto del bióxido de azufre	3
1.2.2 Normatividad para límites máximos permisibles de S en combustibles fósiles	5
1.2.3 Eliminación de azufre en refinerías de Petróleo.	7
1.2.4 Compuestos azufrados contenidos en los combustibles.	9
1.2.5 Procesos de eliminación de azufre.	11
1.2.6 Hidrodesulfuración (HDS).	13
1.2.7 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	15
1.2.8 Catalizadores en el proceso de HDS	17
1.2.9 Catalizadores comerciales	18
1.2.10 Estructuras Ni-Mo-S	18
1.2.11 Efecto de las propiedades del soporte sobre la estructura de la fase activa del catalizador.	22
1.2.12 Óxido de manganeso.	23
1.2.13 Óxidos de titanio como soporte para catalizadores.	24
1.3 Justificación	25
1.4 Objetivos	26
1.4.1 Objetivo general	26
1.4.2 Objetivos específicos	26
1.5 Bibliografía	27
CAPÍTULO 2 Metodología	
2 Metodología	30
2.1 Método sol-gel	30
2.2 Síntesis del soporte	31
2.2.1 Preparación de óxidos mixtos MnO–Al ₂ O ₃	32
2.2.2 Preparación de óxidos mixtos MnO–TiO ₂	33

2.3 Preparación de catalizadores	33
2.3.1 Método de impregnación por llenado de poro	33
2.3.2 Preparación de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnO-Al ₂ O ₃ y MnO-TiO ₂	34
2.4 Métodos de caracterización fisicoquímica	34
2.4.1 Fisorción de N ₂ (área superficial BET)	35
2.4.2 Potencial-ζ	36
2.4.3 Espectroscopía Raman	38
2.4.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis)	40
2.4.5 Difracción de Rayos X	41
2.5 Evaluación catalítica	42
2.6 Bibliografía	45
CAPÍTULO 3 Óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃	
3 Óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃	46
3.1 Efecto de los MnO en la estructura de los óxidos MnO_x-Al₂O₃.	46
3.2 Efecto de los MnO sobre las propiedades texturales de la γ-Al₂O₃.	48
3.3 Efecto del contenido de los MnO sobre la carga superficial de los óxidos mixtos MnO-Al₂O₃: Potencial-ζ.	53
3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.	55
3.5 Conclusiones parciales.	56
3.6 Bibliografía.	57
CAPÍTULO 4 Óxidos mixtos de MnO-TiO₂	
4 Óxidos mixtos de MnO-TiO₂	59

4.1 Efecto de los MnO sobre las propiedades texturales del TiO₂.	60
4.2 Efecto del contenido de Mn sobre la carga superficial de los óxidos mixtos MnO-TiO₂: Potencial-ζ.	67
4.3 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.	68
4.4 Espectroscopía Raman.	70
4.5 Conclusiones parciales	72
4.6 Bibliografía.	73
CAPÍTULO 5 Caracterización de catalizadores soportados en MnO-Al₂O₃	
5. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales.	74
5.1 Caracterización por espectroscopía de absorbancia UV-Visible de las soluciones de impregnación.	74
5.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos MnO- Al₂O₃.	76
5.3 Caracterización por espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación.	81
5.4 Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos MnO-Al₂O₃.	82
5.4.1 Catalizadores Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.	82
5.4.2 Catalizadores NiMo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.	87
5.4.3 Catalizadores secos de Mo y de Ni-Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH = 9.	92

5.4.4 Catalizadores calcinados de Mo y de Ni-Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH = 9.	97
5.5 Conclusiones parciales.	102
5.6 Bibliografía.	103
CAPÍTULO 6 Caracterización de catalizadores soportados en MnO_x-TiO₂	
6.1 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible.	105
6.1.1 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de los catalizadores Mo/5Mn95Ti seco y calcinado, impregnados a un pH=7 y 9.	105
6.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti seco y calcinado, impregnados a un pH=7 y 9.	108
6.2 Espectroscopía Raman.	110
6.2.1 Espectroscopía Raman para los catalizadores secos y calcinados de Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH = 7 y 9.	110
6.2.2 Espectroscopía Raman para los catalizadores secos y calcinados de NMo/5Mn95Ti, impregnados a pH = 7 y 9.	115
6.3 Conclusiones parciales.	119
6.4 Bibliografía.	120
CAPÍTULO 7. Evaluación Catalítica.	
7. Evaluación Catalítica.	121
7.1 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al.	121

7.1.1 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS ₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.	122
7.1.2 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores NiMoS ₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.	123
7.1.3 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS ₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 9.	124
7.1.4 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores NiMoS ₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 9.	126
7.1.5 Efecto promotor del níquel en la evaluación catalítica.	127
7.2 Efecto del MnO en la actividad de catalizadores de Ni-Mo soportados en óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ en la HDS de DBT.	129
7.3 Efecto del método de sulfuración.	132
7.4 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Ti.	134
7.4.1 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS ₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Ti, impregnados a pH = 7.	134
7.4.2 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS ₂ y NiMoS/5Mn95Ti impregnados a pH = 9.	135
7.5 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas en la HDS del 4,6DMDBT.	137
7.6 Conclusiones parciales.	140
7.7 Bibliografía.	141

CAPÍTULO 8. Conclusiones generales

8. Conclusiones generales	142
----------------------------------	------------

ANEXOS.

Anexo 1. Glosario.	143
Anexo 2. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos.	147
Anexo 3. Cálculos para las concentraciones de los óxidos mixtos de MnO-TiO ₂	152
Anexo 4. Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de Ni(NO ₃) ₂ • 6H ₂ O y (NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ • 4H ₂ O	154

Índice de figuras.

Figura 1.1 Estudio de una reacción de HDS realizada a T= 533 y 563 K y P= 50 atm y con un catalizador convencional CoMo/Al₂O₃ sobre una carga pesada.

Figura 1.2 Representación esquemática de los diferentes procesos de desulfuración.

Figura 1.3 Representación esquemática de los procesos de desulfuración de acuerdo con la función que desempeña el hidrógeno.

Figura 1.4. Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno.

Figura 1.5 Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS₂ en los soportes.

Figura 1.6 Cúmulos de MoS₂ soportados en TiO₂.

Figura 1.7 Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración.

Figura 1.8 Estructura cristalina del TiO₂ en la fase anatasa.

Figura 3.1 Difracción de rayos-X del soporte 5Mn95Al ficha JCPDS (100425) para γ -alúmina.

Figura 3.2 Difracción de rayos-X del soporte 10Mn90Al ficha JCPDS (100425) para γ -alúmina.

Figura 3.3 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte alúmina calcinado a 550 °C.

Figura 3.4 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 1Mn99Al calcinado a 550 °C.

Figura 3.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 2.5Mn97.5Al calcinado a 550 °C.

Figura 3.6 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 5Mn95Al calcinado a 550 °C.

Figura 3.7 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 10Mn90Al calcinado a 550 °C.

Figura 3.8 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 15Mn85Al calcinado a 550 °C.

Figura 3.9 Variación del potencial ξ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 gramos de los sólidos mixtos de MnO_x-Al₂O₃ en una solución de 0.1M de KOH.

Figura 3.10 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ calcinados a 823 K.

Figura 4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del sólido 5Mn95Ti-1.

Figura 4.2 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-2.

Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-3.

Figura 4.4 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-4.

Figura 4.5 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-5.

Figura 4.6 Variación del potencial ξ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 gramos del soporte 5Mn95Ti en una solución de 0.1M de KOH.

Figura 4.7 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos de MnO-TiO₂ calcinados a 823 K.

Figura 4.8 Espectros Raman de catalizadores NiMo, impregnados a pH=9, secados a 393 K y calcinado a 823 K.

Figura 4.9 Espectros Raman del soporte 5Mn95Ti calcinado a 823 K.

Figura 5.1 Espectros de absorbancia UV-vis de las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T=25 °C.

Figura 5.2 Espectros de absorbancia visible (400-1100 nm) de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T=25 °C.

Figura 5.3 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Al y de los catalizadores Mo y NiMo/ 5Mn95Al secos a 393 K e impregnados a un pH = 7 y 9.

Figura 5.4 Espectros de RD-UV-Vis del soporte 5Mn95Al y de los catalizadores Mo y NiMo/5Mn95Al calcinados a 673 K e impregnados a un pH = 7 y 9.

Figura 5.5 Espectros de RD-UV-Vis del soporte 10Mn90Al y de los catalizadores Mo y NiMo/10Mn90Al secos a 393 K e impregnados a un pH = 9.

Figura 5.6 Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores Mo y NiMo/10Mn90Al impregnados a un pH= 9 y calcinados a 673 K.

Figura 5.7 Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en función del pH, a 25 °C.

Figura 5.8 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

Figura 5.9 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

Figura 5.10 Espectros Raman de catalizadores Mo/10Mn90Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C

Figura 5.11 Espectros Raman de catalizadores Mo/10Mn90Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C

Figura 5.12 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

Figura 5.13 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

Figura 5.14 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(10:90), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 550°C

Figura 5.15 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(10:90), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 550°C

Figura 5.16 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=9, secados a 120°C.

Figura 5.17 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=9, secados a 120°C.

Figura 5.18 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMO soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, secados a 120°C.

Figura 5.19 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMO soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, secados a 120°C.

Figura 5.20 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C.

Figura 5.21 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C.

Figura 5.22 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, calcinados a 550°C

Figura 5.23 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, calcinados a 550°C

Figura 6.1 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores Mo/5Mn95Ti secados a 393 K a pH= 7 y 9.

Figura 6.2 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores Mo/5Mn95Ti calcinados a 673 K a pH= 7 y 9.

Figura 6.3 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti secados a 393 K a pH= 7 y 9.

Figura 6.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti calcinados a 673 K a pH= 7 y 9.

Figura 6.5 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH=7 y 9, secados a 393 K.

Figura 6.6 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH=7 y 9, secados a 393 K.

Figura 6.7 Espectros Raman de catalizadores Mo, impregnados a pH= 7 y 9. Calcinados a 823 K.

Figura 6.8 Espectros Raman de catalizadores Mo, impregnados a pH= 7 y 9. Calcinados a 823 K.

Figura 6.9 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, secados a 393 K.

Figura 6.10 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, secados a 393 K.

Figura 6.11 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, calcinados a 823 K.

Figura 6.12 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, calcinados a 823 K.

Figura 7.1. Velocidad de transformación de DBT en función del tiempo. T=573 K, P=30 bar al cabo de 8h. NiMo sobre MnO-Al₂O₃ a diferentes concentraciones de MnO.

Figura 7.2. HDS de DBT en función del tiempo, en presencia del catalizador NiMo/5Mn95Al calcinado a 823 K, impregnado a pH=9.

Índice de tablas.

Tabla 1.1 Efecto en la salud humana por exposición al SO₂

Tabla 1.2 Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.

Tabla 1.3 Principales objetivos para el HTD de diferentes fragmentos en refinería.

Tabla 1.4 Reactividades de compuestos organoazufrados, a T = 300 °C y P = 71 atm, catalizador CoMo/Al₂O₃ y solvente n-hexadecano.

Tabla 1.5 Reactividad de catalizadores “NiMoS” en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en función del soporte.

Tabla 2.1 Nombres de los soportes sintetizados y sus respectivas concentraciones de óxidos mixtos.

Tabla 2.2 Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT.

Tabla 3.1 Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MnO-Al₂O₃ calcinados a 823 K.

Tabla 3.2 pH neto superficial para los soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.

Tabla 4.1 Precursores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MnO_x-TiO₂.

Tabla 4.2 Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MnO_x-TiO₂ calcinados a 823 K.

Tabla 5.1 Resultados de la espectroscopía Raman para los catalizadores soportados en 5Mn95Mn.

Tabla 5.1 Resultados de la espectroscopía Raman para los catalizadores soportados en 10Mn90Mn.

Tabla 7.1. Serie de Catalizadores Mo/MnO_x-Al₂O₃ impregnados a pH = 7.

Tabla 7.2. Serie de Catalizadores Ni-Mo/MnO_x-Al₂O₃ impregnados a pH = 7.

Tabla 7.3. Serie de Catalizadores Mo/MnO_x-Al₂O₃ impregnados a pH = 9.

Tabla 7.4. Serie de Catalizadores Ni-Mo/MnO_x-Al₂O₃ impregnados a pH = 9.

Tabla 7.5. EPNi para diferentes catalizadores impregnados a pH = 7.

Tabla 7.6 EPNi para diferentes catalizadores impregnados a pH = 9.

Tabla 7.7 Catalizadores NiMo/MnO_x-Al₂O₃ a diferentes concentraciones de MnO, calcinados e impregnados a pH=9.

Tabla 7.8 Serie de Catalizadores Mo y NiMo/MnO_x-TiO₂ impregnados a pH = 7.

Tabla 7.9 Serie de Catalizadores Mo y NiMo/MnO_x-TiO₂ impregnados a pH = 9.

Tabla 7.10 Velocidades de reacción, conversión y selectividad de los catalizadores mas activos frente al 4,6-DMDBT

Índice de abreviaturas.

Capítulo 1

HDS: hidrodesulfuración.

DBT: dibenzotiofeno.

DMDBT: dimetildibenzotiofeno.

HDT: hidrotratamiento.

PRASA: programa de acción en salud ambiental.

ZM: zona metropolitana.

ZMVM: zona metropolitana del Valle de México.

ZMG: zona metropolitana de Guadalajara.

ZMM: zona metropolitana de Monterrey.

FCC: rompimiento catalítico fluidizado (*fluid catalytic cracking*).

FPD: detector fotométrico de flama (*flame photometric detector*).

HDN: hidrogenación.

LHSV: velocidad espacial (*liquid hourly space velocity*).

HDS: Hidrodesulfuración.

HYD: Hidrogenación.

HDN: Hidrodesnitrogenación.

HDM: Hidrodesmetalación.

HCR: Hidrocraqueo.

FCC: Fluido del craqueo catalítico.

CCR: Residuos de la combustión del carbón

OVG: Gasóleo de vacío.

Capítulo 2

pcc: punto de carga cero.

pie: punto isoeléctrico.

FID: detector de ionización de flama (*flame ionization detector*)

Capítulo 7

BF: Bifenilo.

CHF: Ciclohexilfenilo.

DCH: Diciclohexilo

EPNi: Efecto promotor de níquel.

CAPÍTULO 1

1.1 Introducción.

En la búsqueda de una solución al problema de la contaminación ambiental ocasionado por la emanación de gases sulfurados provenientes de la combustión de gasolina, diesel y gasóleo, se ha optado por disminuir los compuestos azufrados en estos combustibles. A fin de obtener gasolina y diesel con ultrabajo azufre se requiere de catalizadores altamente activos en la hidrodesulfuración (HDS) de compuestos azufrados refractarios tales como el dibenzotiofeno (DBT) y los dimetildibenzotiofenos (DMDBT) [1].

La gama alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ofrece propiedades texturales y mecánicas interesantes. Además de la capacidad para mantener las fases del metal activo muy dispersas. Razón por la cual es el soporte más usado en los procesos de hidrotratamiento (HDT) [2-6]. Sin embargo, al interactuar con los átomos de Ni o Co de la fase activa forma cúmulos de NiAl_2O_4 (CoAl_2O_4), conduciendo a la pérdida de actividad catalítica. Además, el carácter ácido de estos materiales fomenta la formación de carbono superficial (coque) y, en consecuencia la desactivación catalítica.

Por otra parte, los soportes con carácter básico han sido poco estudiados, a pesar de las ventajas que ofrecen. Por ejemplo, la interacción ácido-base entre el MoO_3 y el soporte puede favorecer una dispersión alta y estable de las especies de Mo en la fase precursora. Así mismo, el carácter básico del soporte inhibe la formación de carbono sobre la superficie catalítica, con lo que disminuye la desactivación del catalizador [7].

Además de su carácter básico, el MnO presenta varios estados de oxidación y configuración electrónica que lo sugieren como un soporte que permita aportar su densidad electrónica a la actividad de la fase activa "NiMoS".

Sin embargo es muy inestable física, química y termodinámicamente. Por lo que es necesario estabilizarlo para aprovechar estas características.

Esto lleva a la preparación de soportes basados en óxidos mixtos de MnO-TiO₂ y MnO-Al₂O₃ como una alternativa interesante para el mejoramiento de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores empleados en el proceso de HDS.

1.2 Antecedentes.

En el Programa de Acción en Salud Ambiental (PRASA) se estima que **los determinantes ambientales constituyen el 35 % de la carga de enfermedades en México**. Por lo tanto se plantea como objetivo principal el “incrementar la protección de la salud de la población contra la exposición innecesaria o excesiva a agentes físicos, químicos y biológicos que no dependan exclusivamente de la decisión personal.” [8]

Según estimaciones del PRASA, alrededor de 35 millones de mexicanos viven expuestos a un aire de mala calidad. Se producen entre 2 000 y 4 000 defunciones anuales debidas a la inhalación de partículas de la atmósfera urbana. En el año 2008 se tenían registrados 19, 248, 236 vehículos automotores, que consumen tanto gasolina como diesel, más del doble de la cantidad de vehículos que existían diez años atrás [8].

La gasolina y el diesel contienen algunos compuestos de oxígeno, nitrógeno y azufre. En particular, los compuestos orgánicos azufrados contenidos en diesel y gasolina se convierten a dióxido de azufre durante la combustión. El cual, además de disminuir la eficiencia de los convertidores catalíticos, es un serio contaminante cuando es liberado al aire [8].

En la industria que generalmente usa gasóleo con un alto contenido de S, es la fuente más importante en la generación de óxidos de S, seguida por los vehículos automotores. Por estos motivos, es necesario reducir la concentración de S tanto en el gasóleo como en gasolina y diesel.

1.2.1 Efecto del dióxido de azufre

Los contaminantes a nivel atmosférico tienen un mayor impacto que los que se encuentran sobre la superficie terrestre. Ya que estos contaminantes afectan a más gente por metro cuadrado de superficie. Existen diferentes clasificaciones de estos contaminantes, entre los que se distingue:

- Contaminantes primarios: SO_x , NO_x , CO , CO_2 , Cl_2 , polvos, etc.
- Contaminantes secundarios: H_2SO_4 , HNO_3 , etc. Los cuales se producen por transformaciones y reacciones que sufren los contaminantes primarios en el seno de la atmósfera.

La abundancia de estos contaminantes en el último cuarto de siglo ha activado la alarma por la preocupación de los problemas medioambientales como el agujero de la capa de ozono estratosférica, el smog fotoquímico de las ciudades, la lluvia ácida y el efecto invernadero, posible causante del cambio climático. En este trabajo se propone reducir la emisión de los óxidos de azufre. Las fuentes emisoras de SO_2 pueden ser naturales (producen el 55.2 %), como: la descomposición de la materia vegetal o el efecto de los volcanes, y las antropogénicas (44.7%) como: las centrales térmicas (70% de las emisiones), consumo de derivados del petróleo (16%), craqueo del petróleo (4%), la siderurgia (4.5 %) [9]. Hay que tener en cuenta que el efecto contaminante de las fuentes naturales es mínimo, ya que la emisión de SO_2 está muy dispersa por toda la tierra. En cambio en las grandes ciudades las emisiones antropogénicas están muy concentradas, por lo que son éstas, las que se deben reducir para frenar el problema de contaminación. Las industrias pueden emitir SO_2 directamente o emitir H_2S que se oxida a SO_2 . Los óxidos de azufre perjudican el sistema respiratorio, especialmente de las personas que sufren asma y bronquitis crónica. Los efectos de los óxidos de azufre empeoran cuando el dióxido de azufre se combina con las partículas suspendidas o la humedad del aire. La tabla 1.1 muestra los efectos sobre la salud en función de la concentración de SO_2

Tabla 1.1 Efecto en la salud humana por exposición al SO₂ [10].

Concentración en 24 horas ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	Efecto observado
400 - 900	Posible incremento de los trastornos respiratorios (tos, irritación de la garganta y silbidos en el pecho) en personas con asma.
500 - 1700	Incremento de los trastornos respiratorios en personas con asma y posible agravamiento de las personas con enfermedades pulmonares y cardíacas.
1700 - 2300	Incremento significativo de los trastornos respiratorios en personas con asma y agravamiento de las personas con enfermedades pulmonares y cardíacas.
2300 - 2900	Trastornos respiratorios severos en personas con asma y riesgo serio de agravamiento de las personas con enfermedades pulmonares y cardíacas.
> 2900	Cambios en la función pulmonar y trastornos respiratorios en individuos sanos.

Los compuestos derivados del azufre en niveles de 1 a 10 ppm en el organismo humano inducen el aumento de la frecuencia respiratoria y del pulso; con una concentración de 20 ppm producen irritación en los ojos, nariz y garganta y pueden causar crisis asmáticas y recrudece las alergias respiratorias; a mayor concentración y tiempo de exposición se producen afecciones respiratorias severas, y podría agravar ciertos padecimientos cardiovasculares si se llegaran a encontrar en concentraciones mayores a 300 ppm. Lo anterior sugiere que una reducción en la emanación de SO₂ permite aumentar la calidad de vida de las personas. Además, los compuestos de S son la causa directa de la lluvia ácida cuyos efectos son muy importantes tanto en las ciudades, acelerando la corrosión de edificios y monumentos, como en el campo, produciendo la acidez de ríos, lagos y suelos [11].

1.2.2 Normatividad para límites máximos permisibles de S en combustibles fósiles.

Actualmente, la Unión Europea permite solo 10 ppm de azufre en el diesel, mientras que Estados Unidos y Canadá permiten 15 ppm [12]. En México se emitió la norma NOM-086-SEMARNAT-SNER-SCFI-2005 [13] (Tabla 1.2), que obliga a cambios en los esquemas de producción de Petróleos Mexicanos, que incorporan avances en la mejora de sus combustibles. Actualmente la gasolina Magna y Premium, contiene en promedio 500 y 300 ppm de S, respectivamente. Por lo que es necesario disminuirlos para alcanzar los estándares. Este alto contenido de azufre en los combustibles actualmente usados en el país; requiere desarrollar materiales innovadores que permitan la eliminación de los compuestos refractarios azufrados presentes en dichos combustibles, o al menos que permitan alcanzar los niveles exigidos por las norma oficial vigente (Tabla 1.2). Las especificaciones sobre los límites permisibles de contenido de azufre total en diesel y gasolina que establece esta norma, se concentran en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2 Especificaciones de los combustibles fósiles en México para la protección ambiental [14].

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

1.2.3 Eliminación de azufre en refinerías de Petróleo.

El hidrotratamiento (HDT) o hidroproceso se refiere a los procesos de hidrogenación catalítica sobre hidrocarburos saturados o insaturados, para la remoción de S, N, O y metales de diferentes destilados del petróleo, en los que se incluyen predominantemente el queroseno, el diesel y la gasolina. La tabla 1.3 resume estos procesos y el objetivo que se busca. El HDT usualmente implica un pequeño cambio en la estructura molecular por lo que es también un tratamiento previo al proceso de reformación o también puede ocurrir simultáneamente al rompimiento parcial o total de los compuestos azufrados (hidrocraqueo) [2].

En el proceso de hidrotratamiento se ven involucradas una serie de reacciones por ejemplo: la hidrogenólisis, en la cual se rompen los enlaces de C-S, C-N, C-C, así como la hidrogenación de compuestos insaturados. La hidrogenación por ejemplo de olefinas, reduce el índice de cetano del diesel, por lo que los catalizadores que se usen en los procesos de hidrotratamiento deben de ser selectivos, ya que pueden afectar a la calidad de los combustibles.

Entre los procesos de HDT (Tabla 1.3) resalta la HDS, debido a que permite eliminar el azufre que también contamina y desactiva catalizadores que son usados para aumentar la calidad de los combustibles o bien, para obtener otros productos.

Tabla 1.3 Principales objetivos para el HTD de diferentes fragmentos en refinerías [2].

Reacciones de hidrotratamiento	Fragmento inicial tratado	Objetivo principal
HDS	Carga de la reformación catalítica. Diesel. Gasolinas. Carga de FCC. Varios fragmentos. Carga del HCR. Residuos. Carga de la reformación térmica. Carga para el coqueo	Evitar el envenenamiento del catalizador Disminuir la concentración de S, según los límites ambientales. Disminuir la concentración de S, según los límites ambientales. Evita la emanación de óxidos de azufre durante la regeneración. Reduce la corrosión y el mantenimiento durante la refinación. <i>Reduce el envenenamiento del catalizador.</i> Reúne gasóleo o alimentaciones pretratadas para aumentar su valor por FCC Evita el envenenamiento del catalizador. Reduce el contenido de azufre en el coque.
HYD	Diesel. queroseno, combustible para aviones. Carga para el craqueo.	Hidrogenación de compuestos aromáticos para mejorar el índice de cetano. Reducción de compuestos aromáticos. Hidrogenación de olefinas, diolefinas para incrementar la estabilidad.
HDN	Aceites lubricantes. Cargas para el FCC y el HCR. Hidrocraqueo.	Refina (mejora la estabilidad) Evita el envenenamiento de sitios ácidos. Evita el envenenamiento de sitios ácidos.
HCR	Residuos de VGO Diesel VGO VGO	Conversión a fracciones ligeras. Mejora de las propiedades de flujo. Conversión a fracciones ligeras.
HDM	Cargas para el FCC y el HCR Residuos	Evita la deposición de metales, el craqueo no selectivo, coque elaborado y la destrucción de la zeolita.
CCR reducción	Carga para el FCC, residuos.	Reduce el coqueo de la FCC catalítica.

*HDS: Hidrodesulfuración.

*HYD: Hidrogenación.

*HDN: Hidrodesnitrogenación.

*HDM: Hidrodesmetalación.

*HCR: Hidrocraqueo.

*FCC: Fluido del craqueo catalítico.

*CCR: Residuos de la combustión del carbón

*VGO: Gasóleo de vacío.

1.2.4 Compuestos azufrados contenidos en los combustibles.

En los procesos de HDT existen reportes de desulfuraciones fáciles de los tioles y tiofenos que están presentes en mayor proporción en los combustibles diesel y gasolina [14]. Así ocurre una rápida disminución de 2000 a 500 ppm de S, la cual es una concentración que fue permitida en México y E.U. hasta 1993 [15]. Sin embargo, para disminuir la concentración a menos de 500 ppm S, la hidrodesulfuración se complica, ya que el azufre se encuentra en moléculas refractarias que no son convertidas con los catalizadores comerciales o su transformación es lenta. La distribución de compuestos azufrados depende de la fracción de petróleo que se trate. En la fracción de nafta o gasolina, el azufre se presenta en moléculas en forma de tioles, sulfuros, disulfuros o tiofenos. Mientras que en las fracciones de queroseno (diesel), los compuestos que predominan son los compuestos tiofénicos, algunos benzotiofénicos, alquildibenzotiofénicos y dialquildibenzotiofénicos. Los compuestos dibenzotiofénicos y alquilodibenzotiofénicos se caracterizan por su baja reactividad y difícil conversión, por lo que son considerados como compuestos refractarios [1]. En su estudio Shulz et al. [1] muestran resultados de cromatografía, Figura 1.1, los cuales muestran que después de un proceso exhaustivo de HDS, permanecen aproximadamente el 10 % de los compuestos azufrados. Estos compuestos refractarios son representados por pequeñas porciones de dibenzotiofenos y otra porción mayor de alquildibenzotiofenos (4-MDBT y 4,6-DMDBT).

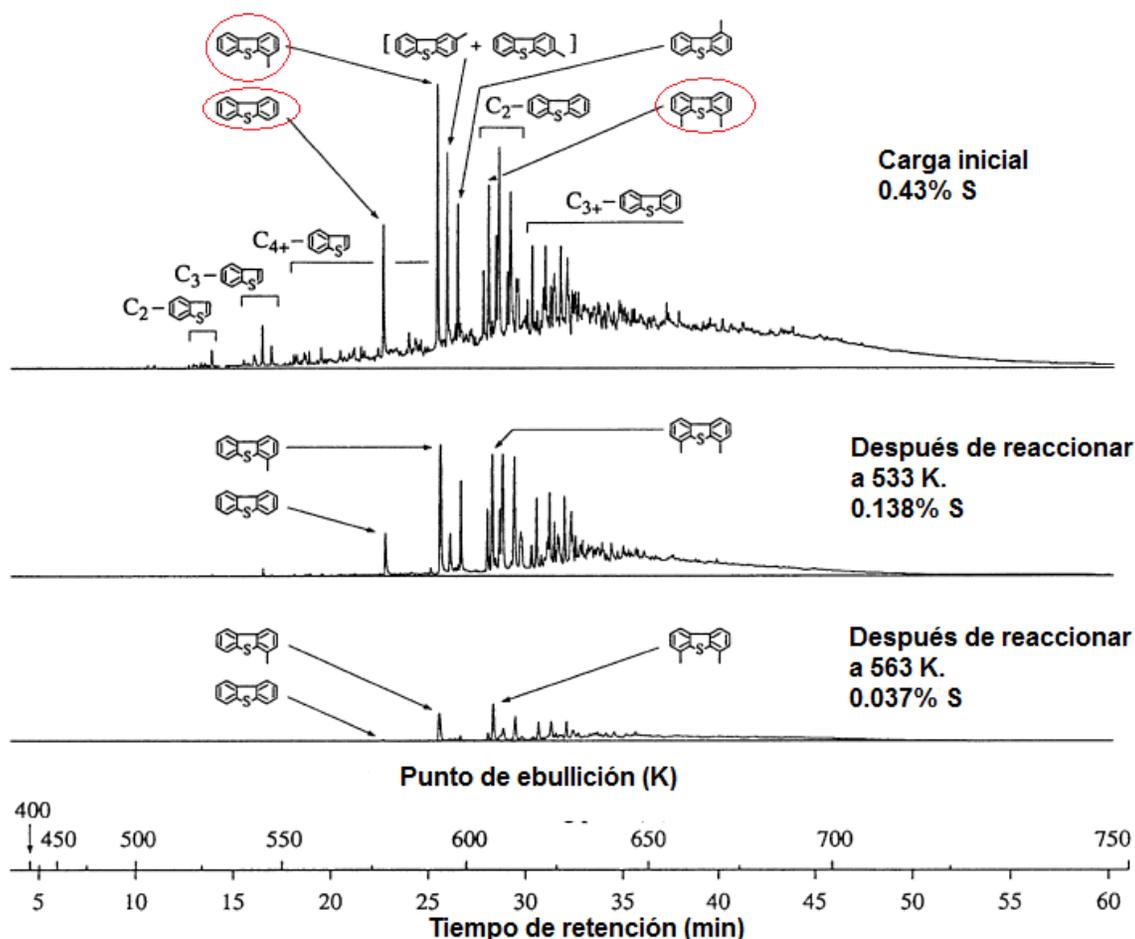


Figura 1.1 Estudio de una reacción de HDS realizada a $T = 533$ y 563 K y $P = 50$ atm y con un catalizador convencional $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sobre una carga pesada [1].

De acuerdo con el estudio de Shyamal et al. [16] reportan que dependiendo de la posición del grupo alquilo, cambia la reactividad de los dimetildibenzotiofenos (DMDBT), a los que ordena de la siguiente manera de acuerdo a su reactividad:



El 4,6-DMDBT mostró la mayor dificultad para ser transformado con un catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La principal razón se atribuyó al impedimento estérico que provocan los grupos metilo, los cuales hacen al átomo de azufre inaccesible a los sitios activos del catalizador.

La reactividad entre los diversos compuestos presentes en las cargas reales de gasolinas y diesel, está determinada por la estructura molecular de los compuestos. Por lo que, el orden de reactividad se daría de la siguiente manera: Tiofeno, > tiofeno alquilado > dibenzotiofeno > dibenzotiofenos monoalquilados > dibenzotiofenos alquilados (sin radicales alquilo en las posiciones 4 y 6) > DBT con radicales alquilo en las posiciones 4 y 6 [17].

1.2.5 Procesos de eliminación de azufre.

Los procesos de desulfuración pueden clasificarse de acuerdo a varios criterios: 1) Por la transformación de los compuestos organoazufrados durante la desulfuración; 2) por el papel que desempeña el hidrógeno o 3) por la naturaleza del método que se emplee, químico y/o físico, en la etapa principal del proceso [18], Figura 1.2.

La primera clasificación, (Figura 1.2) depende de los tres procedimientos que se realizan para la eliminación de los compuestos organoazufrados. En el primer proceso (Figura 1.2a) se lleva a cabo su descomposición formándose productos azufrados sólidos y gaseosos permaneciendo los hidrocarburos en la corriente para posteriormente ser recuperados. En otro proceso (Figura 1.2b), los compuestos orgánicos con heteroátomo de azufre sólo son separados del flujo sin tener que ser transformados; y por último, el proceso, (Figura 1.2c) en el que los compuestos con azufre se descomponen en otros más simples que después simplemente se eliminan de la corriente.

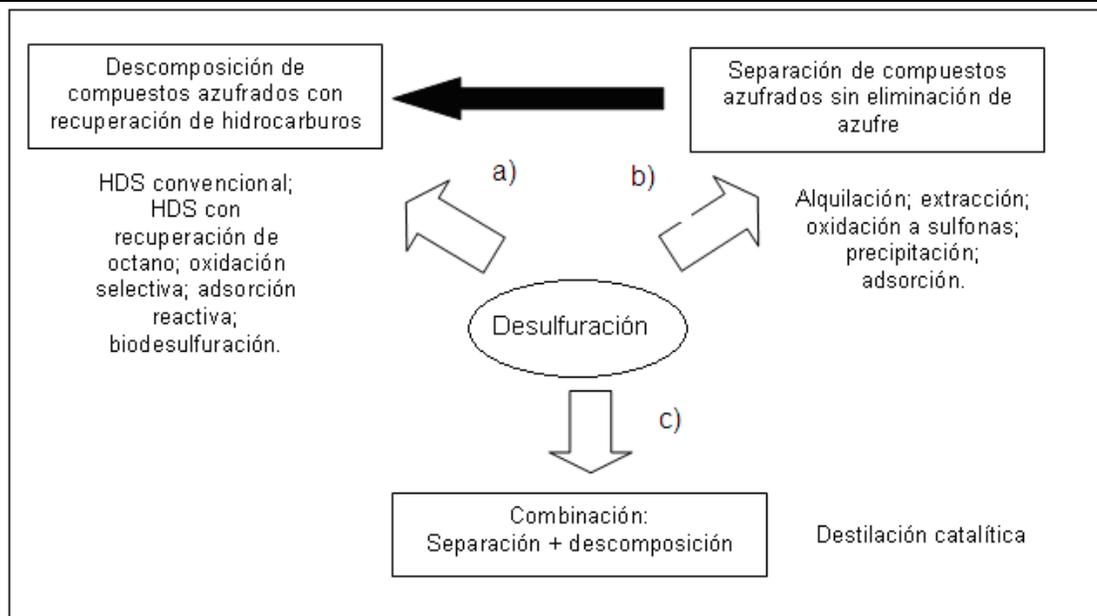


Figura 1.2 Representación esquemática de los diferentes procesos de desulfuración.

Además, los procesos de desulfuración también pueden dividirse en dos grupos, dependiendo de la función del hidrógeno. En la tecnología basada en hidrodesulfuración éste se usa para transformar el azufre de los flujos de la refinería. Mientras que en los procedimientos no basados en HDS no se requiere de hidrógeno. La mayoría de los procesos para la eliminación del azufre, a excepción de la oxidación selectiva, son basados en HDS. Finalmente, los procesos de desulfuración pueden ser clasificados de acuerdo con la naturaleza fisicoquímica del procedimiento principal para la eliminación del azufre, como se representa en el diagrama de la Figura 1.3. La eliminación del azufre puede llevarse a cabo mediante dos métodos: 1) por transformación y separación fisicoquímica o 2) por medio de la transformación catalítica. Actualmente las tecnologías más desarrolladas y comercializadas son aquellas que emplean catalizadores que transforman los compuestos organoazufrados y eliminan el azufre simultáneamente. Estas tecnologías incluyen hidrotratamiento convencional, hidrotratamiento con catalizadores avanzados y/o diseño de reactores y una combinación de hidrotratamiento con algunos procedimientos químicos adicionales, para mantener las especificaciones de los combustibles.

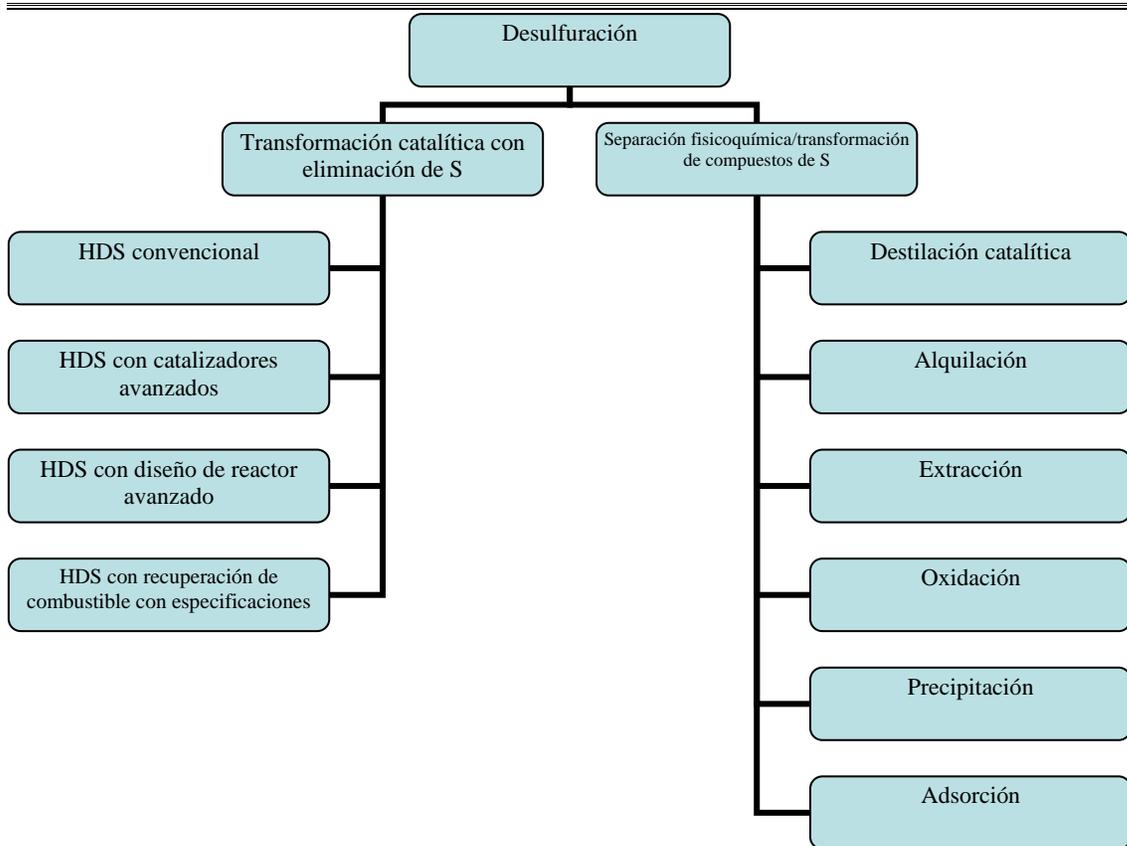


Figura 1.3 Representación esquemática de los procesos de desulfuración de acuerdo con la función que desempeña el hidrógeno [18].

En este trabajo seguiremos la ruta de desulfuración por transformación catalítica con eliminación de azufre, con el desarrollo de catalizadores avanzados en el proceso de HDS.

1.2.6 Hidrodesulfuración (HDS).

Es un proceso que tiene dos principales propósitos: remover el azufre de las fracciones nafta y pesadas para minimizar las emisiones de óxidos de azufre de las refinerías y plantas energéticas. La HDS catalítica de petróleo crudo en una refinería se realiza típicamente a una temperatura alrededor de 340 °C y una presión parcial de hidrógeno de 25–40 atm y con una *velocidad espacial LHSV (liquid hourly space velocity)* entre 1.5 – 4 h⁻¹.

El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo sobre catalizadores sulfurados $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ [19, 20]. El nivel de desulfuración, actividad y selectividad dependen de las propiedades del catalizador que se usa en específico (concentración de sustancias activas, propiedades del soporte, ruta de síntesis), las condiciones de reacción (temperatura, presión parcial del hidrógeno y ácido sulfhídrico), naturaleza y concentración de los compuestos azufrados presentes en el flujo de alimentación, así como el diseño del reactor y del proceso [20]. La HDS de compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente es irreversible bajo condiciones industriales, $T = 300 - 425 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 30 - 170 \text{ atm}$. Los datos termodinámicos reportados indican que la HDS de DBT para producir bifenilo es favorecida a temperaturas empleadas industrialmente y es exotérmica ($\Delta H^\circ = -11 \text{ Kcal/mol}$). En la Tabla 1.4 se muestran las reactividades de algunos compuestos organoazufrados. Las cuales se reportan como constantes de pseudo-primer orden a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y 71 atm , usando $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ como catalizador y n-hexadecano como disolvente [21].

Tabla 1.4 Reactividades de compuestos organoazufrados, a $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $P = 71 \text{ atm}$, catalizador $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y disolvente n-hexadecano [19].

Compuesto organoazufrado	Constante de pseudo-primer orden L/(g de catalizador)
Tiofeno	1.38×10^{-3}
Benzotiofeno	8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno	6.11×10^{-5}

Todos los compuestos descritos se convirtieron en hidrocarburos, por lo que Girgis y colaboradores [19] concluyeron que la relación de conversión es igual a la relación del azufre removido de los reactivos, además de que los compuestos que contienen un anillo son más reactivos que los que contienen dos anillos.

Por lo contrario Kilanowski [22] encontró que bajo condiciones de $P = 1$ atm, $T = 450$ °C y empleando $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como catalizador, las reactividades son aproximadamente iguales para el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Van Pargs [22], por su parte reportó que con condiciones de 59 atm y con reactivos en su fase de vapor, el tiofeno tiene menos reactividad que el benzotiofeno y que éste a su vez presenta reactividad similar a la del DBT. Con tales diferencias en los resultados obtenidos, se ha sugerido que las reactividades en la HDS dependen fuertemente de las condiciones de reacción. La transformación de DBT en la HDS está en función de muchas variables, incluyendo las concentraciones de reactivos y productos orgánicos, de hidrógeno y de ácido sulfhídrico [21]. Por lo cual, en este trabajo se estudiará la HDS sin variar las condiciones de operación del reactor.

1.2.7 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

La Figura 1.4 también muestra que a altas presiones, el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en las fracciones con alto punto de ebullición. Además, debido a que éste es comercialmente accesible puede ser un buen modelo para explicar la química de la HDS de los compuestos heterocíclicos azufrados. La HDS de DBT procede a través de dos vías de reacción (Figura 1.4a). La primera es la hidrogenólisis, en la que el átomo de azufre es directamente removido de la molécula. La segunda ruta es la hidrogenación (figura 1.4b), en la que el anillo aromático es hidrogenado y subsecuentemente es removido el átomo de azufre. Ambas rutas ocurren en paralelo empleando diferentes sitios activos de la superficie del catalizador [21].

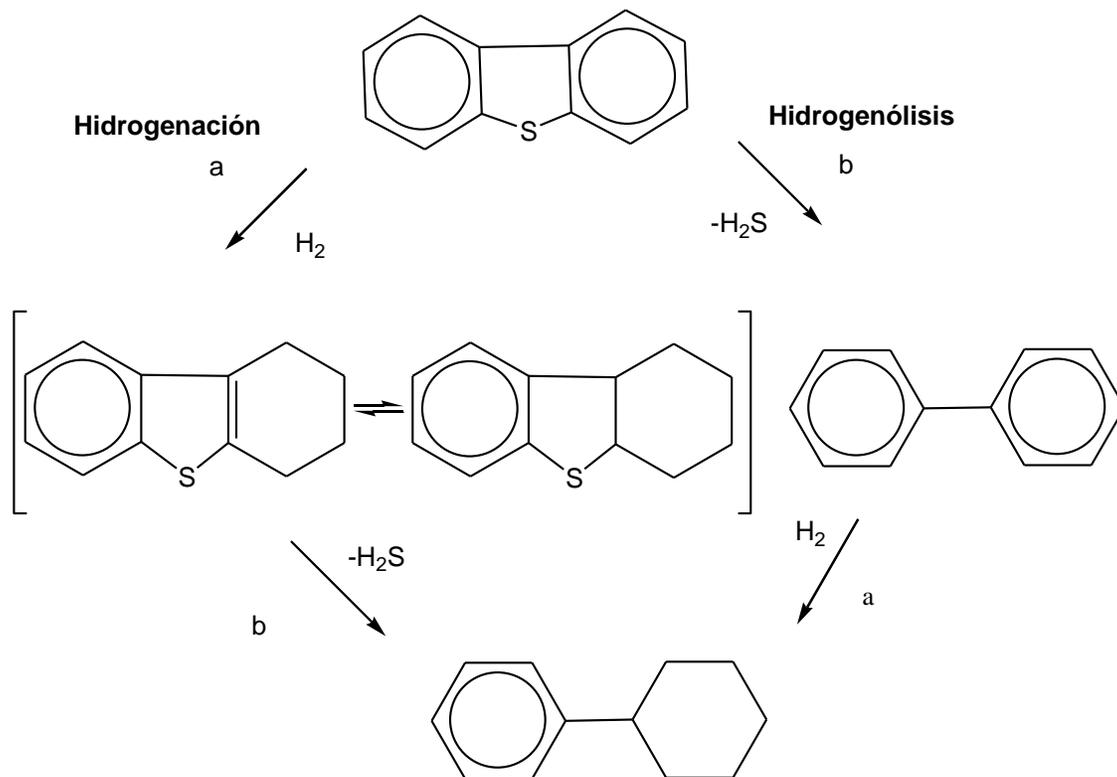


Figura 1.4. Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno [21].

La selectividad de la hidrogenación de DBT es mayor cuando la concentración de ácido sulfhídrico es mayor. Así como la selectividad final depende de la composición del catalizador, como lo mencionó Houalla [23] al encontrar conversiones tres veces más altas con $NiMo/Al_2O_3$ que con $CoMo/Al_2O_3$. Bhide [21] propuso que la hidrogenación de DBT es mayor a altas presiones al aumentar el consumo de H_2 en la HDS. Las cinéticas para la hidrogenólisis del DBT corresponden a un mecanismo Langmuir-Hinshewood, donde el paso limitante es una reacción en la superficie en la que el H_2 es adsorbido en un tipo de sitio y el DBT en otro [19]. La diferencia entre la hidrogenólisis e hidrogenación del DBT es consistente con la noción de que las dos reacciones toman lugar en diferentes tipos de sitios catalíticos. Sin embargo, los catalizadores buscados deberán ser selectivos a la hidrogenólisis, ya que esto elimina el consumo excesivo de H_2 .

1.2.8 Catalizadores en el proceso de HDS.

El catalizador para un determinado proceso de HDT va de acuerdo con el análisis hecho con anterioridad, se deben contemplar, el tipo y condiciones de la reacción que se llevará a cabo, como temperatura y presión, la vida del catalizador, el costo, la regeneración, etc.

Las combinaciones más comunes de elementos con actividad en HDS son CoMo, NiMo y NiW. La concentración en peso del metal es usualmente de 1-4% para Co y Ni, 8-16% para Mo y 12-25% para W. Los soportes son de alúmina, sílica, sílica-alúmina, zeolitas, Kieselguhr y magnesia, con áreas superficiales que comprenden un rango de 100 a 300 m²/g. La elección varía de acuerdo a la aplicación, por ejemplo el CoMo es excelente para HDS pero menos activos para HDN y HYD (aromáticos).

El NiMo es muy bueno para HDN y la HYD. Con la desventaja de que consume altas cantidades de H₂. Un aumento en la selectividad de remoción de un heteroátomo como el azufre contra la hidrogenación, puede ser activada con un catalizador soportado en alúmina y la adición de un metal promotor. Los soportes pueden ser modificados para lograr objetivos específicos, por ejemplo los catalizadores usados para las HCR, son de Ni-Mo, Co-Mo, Ni-W a un soporte ácido (SiO₂-Al₂O₃), alúmina modificada, ψ -zeolita [2].

En la industria, la hidrodesulfuración ha sido llevada a cabo por sulfuros de CoMo/Al₂O₃ o de NiMo/Al₂O₃. Los sitios catalíticamente más activos se cree que son los aniones vacantes de sulfuro asociados con la exposición de cationes de Mo. Las propiedades catalíticas de estos sitios dependen de la cercanía de metales promotores tales como Co y Ni, las cuales son llamadas estructuras Ni (Co)-Mo-S [24].

1.2.9 Catalizadores comerciales.

Los catalizadores convencionales CoMo son mejores para la desulfuración vía hidrogenólisis, ya que su velocidad de hidrogenación es relativamente lenta, y como resultado se consume muy poco hidrógeno. Esto hace a los catalizadores CoMo atractivos para HDS de corrientes de hidrocarburos insaturados como la nafta FCC. En contraste, los catalizadores NiMo poseen alta actividad para la hidrogenación, por lo tanto son preferibles para HDS de corrientes que requieren hidrogenación extensiva [20].

Los catalizadores para hidrotratamiento contienen sulfuros de molibdeno como fases activas, promovidos por Ni y/o Co y casi exclusivamente γ -Al₂O₃ como soporte. También se emplean silica y aluminosilicatos, pero presentan baja actividad comparada con la γ -Al₂O₃, esto es, debido probablemente a la baja dispersión de los óxidos de Mo, Ni y Co, ocasionada por la poca interacción con el soporte.

1.2.10 Estructuras Ni–Mo–S

Topsoe [21] reportó que la actividad de los catalizadores de HDS depende de las fases activas NiMoS, en las cuales los átomos de Ni están unidos a las orillas de las laminas de MoS₂. Existen diferentes tipos de estructuras Ni–Mo–S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos.

La actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende de la orientación de los cúmulos MoS₂ en el soporte, de sus dimensiones laterales y de su grosor. De acuerdo con estas características [22] al menos hay dos tipos de estructuras Ni–Mo–S (Figura 1.5):

-
-
- Ni–Mo–S (I), la cual tiene fuerte interacción con el soporte, se presenta generalmente en las monocapas de MoS₂ con átomos de níquel unidos a sus orillas.
 - Ni–Mo–S (II), que tiene débil interacción con el soporte y es más activa que la del tipo Ni–Mo–S (I), es característica en las multicapas de MoS₂ que no presentan átomos de Ni en la superficie.

Whitehurst [22] sugirió que debido al impedimento estérico, las láminas de Ni–Mo–S de la parte inferior de las multicapas son menos activas que las demás. Por otra parte Vrinat [22] reportó que en los catalizadores sulfurados de molibdeno, sólo las capas de la parte superior son activas para la hidrosulfuración del tiofeno. Los estudios realizados por Daage [22], todas las orillas de los planos de MoS₂ poseen actividad HDS, mientras que por el impedimento estérico, el fondo y la parte superior poseen actividad hidrogenante. De acuerdo con lo anterior, la actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S depende también de la orientación de los cúmulos MoS₂ en el soporte, porque los sitios superiores de MoS₂ enlazados por las orillas que son perpendiculares a la superficie del soporte (Figura 1.5a) tienen interacción electrónica más débil con éste que las que se encuentran unidas de forma basal, es decir paralelas (Figura 1.5b). Además, los sitios de los cúmulos de MoS₂ que se encuentran en las orillas de la parte superior tienen menos impedimento estérico que los que están en la capa y en las orillas de las capas basales del fondo [22] (Figura 1.5c).

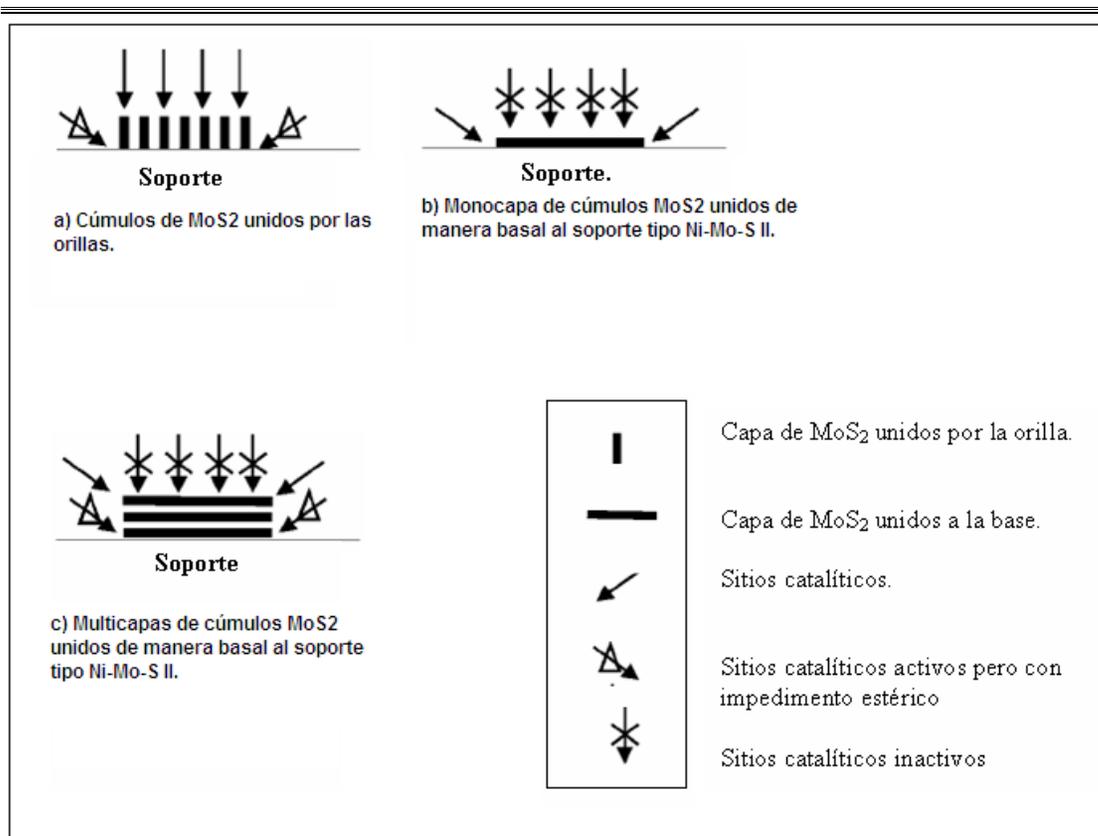


Figura 1.5 Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS₂ en los soportes [25].

Como parte de sus estudios para conocer las características de los cúmulos de MoS₂ sobre TiO₂ y de sus sitios catalíticos más activos, Shimada [25] llegó a las siguientes conclusiones: a) La atmósfera de calcinación, ya sea con aire o con N₂, no afecta a la orientación de los MoS₂. b) La orientación de los cúmulos de MoS₂ depende de las condiciones de sulfuración. La sulfuración H₂S/N₂ conduce a la formación de cúmulos MoS₂ enlazados por las orillas, los cuales cambian su orientación al modo basal al aumentar la temperatura de sulfuración a más de 673K. La sulfuración de H₂S/H₂ resulta en cúmulos de MoS₂ enlazados de forma basal altamente dispersos.

Shimada [25] concluyó que después de la sulfuración, los catalizadores MoS_2 soportados en TiO_2 presentan muchos cúmulos de MoS_2 unidos por las orillas (Figura 1.6), y esto origina que tengan mayor actividad catalítica que los soportados en Al_2O_3 .



Figura 1.6 Cúmulos de MoS_2 soportados en TiO_2 [25].

Por su parte, Sakashita [26] reportó que la sulfuración a altas temperaturas afecta el tamaño y la orientación de cúmulos de MoS_2 . La figura 1.7 es una representación esquemática del arreglo estructural en los estados oxidados, se observa que la orientación de las especies NiMoS depende de las estructuras de los óxidos.

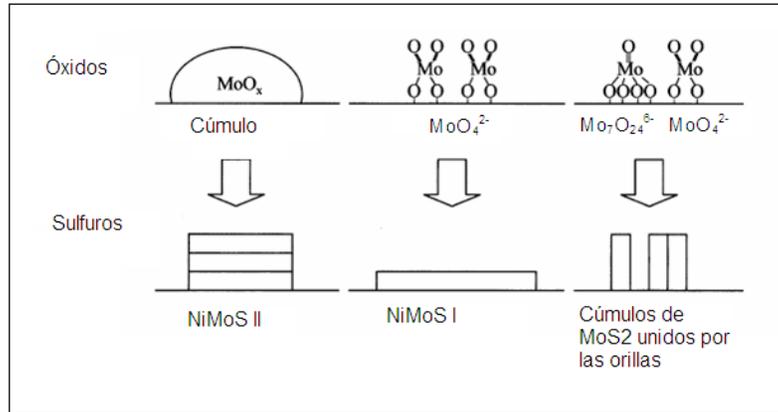


Figura 1.7 Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración [26].

1.2.11 Efecto de las propiedades del soporte sobre la estructura de la fase activa del catalizador.

Un parámetro importante en la determinación de la estructura de la fase activa Ni-Mo-S y, por consiguiente, en la actividad y selectividad del catalizador es el soporte. Por lo cual, éste debe poseer propiedades físicas y químicas que permitan estabilizar los óxidos de Ni y Mo en fases dispersas o microcristalinas, sin la formación de fases inertes, y debe favorecer la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa. Así mismo, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas pétreas (diesel y gasolina), una resistencia mecánica y térmica en las condiciones de reacción y regeneración, y debe facilitar los intercambios térmicos. Las propiedades catalíticas de los catalizadores básicos heterogéneos están relacionadas fundamentalmente con la cantidad y fuerza de los centros básicos superficiales. Los cuales están representados por los átomos de oxígeno dispersos en la superficie, previo a la activación. La fuerza de estos centros básicos ha sido descrita en función de su movilidad sobre la superficie de distintos óxidos metálicos. De acuerdo a sus resultados, la movilidad del O, y por consiguiente, la basicidad de los materiales se favorece cuando la interacción M-O (M = Al, Ce, Mg, Si y Zr) es débil, siendo los óxidos de Zr, Mg y Ce los más básicos [27].

1.2.12 Óxido de manganeso.

Durante mucho tiempo los óxidos de manganeso han sido conocidos como materiales catalíticos. En 1820 Döbereiner [28] ya había reconocido la actividad catalítica del MnO_2 en la descomposición del perclorato de potasio en soluciones acuosas. Posteriormente, el óxido de manganeso se hizo muy conocido por su actividad en la descomposición del peróxido de hidrógeno [29-31]. Entre otras reacciones catalizadas por óxidos de manganeso puros o soportados esta la oxidación de CO [31-33] (especialmente cuando es promovido por el óxido de cobre o de cobalto [34]; el intercambio isotópico de oxígeno [33]; la descomposición del óxido nitroso [35]; la descomposición de ozono [36]; la oxidación de metanol [37], etileno [38], amoníaco [39-41], óxido nítrico [42] y de compuestos alquitranados de las paredes de hornos auto limpiantes [36]; combustión catalítica del metano [43] y compuestos orgánicos volátiles (COV) [36]; acoplamiento oxidativo del metano [44-45]; hidrogenación de etileno [37]; y reducción catalítica selectiva (RCS) de NO con NH_3 [40, 41, 46] y la sulfuración regenerativa con alta temperatura y remoción de H_2S [47]. En todas estas reacciones, el óxido de manganeso se somete a ciclos de oxidación-reducción, lo que refleja la facilidad de cambiar el estado de oxidación del ión manganeso. Aunque existe una amplia aplicación de catalizadores de manganeso a varias reacciones catalíticas importantes, sólo unos pocos estudios han aparecido en la caracterización de óxidos de manganeso soportado, y en menor número los relacionados con óxidos de manganeso en soportes de catalizadores de hidrodesulfuración. La formación de las fases activas NiMoS I, II y las unidas por los bordes dependen del soporte. En este trabajo se propone usar y estudiar las propiedades electrónicas del Mn en la formación de estas fases. Sin embargo, los óxidos de Mn son inestables química, física y termodinámicamente. Lo que sugiere una mezcla de óxidos como la alúmina y la titania. En este caso se espera que un óxido mixto de Mn-Al y MnTi conserve las propiedades del manganeso y aumente las propiedades catalíticas de la alúmina.

1.2.13 Óxidos de titanio como soporte para catalizadores.

El TiO_2 se usa como catalizador o soporte con la fase anatasa, figura 1.8. En esta fase el TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [48].

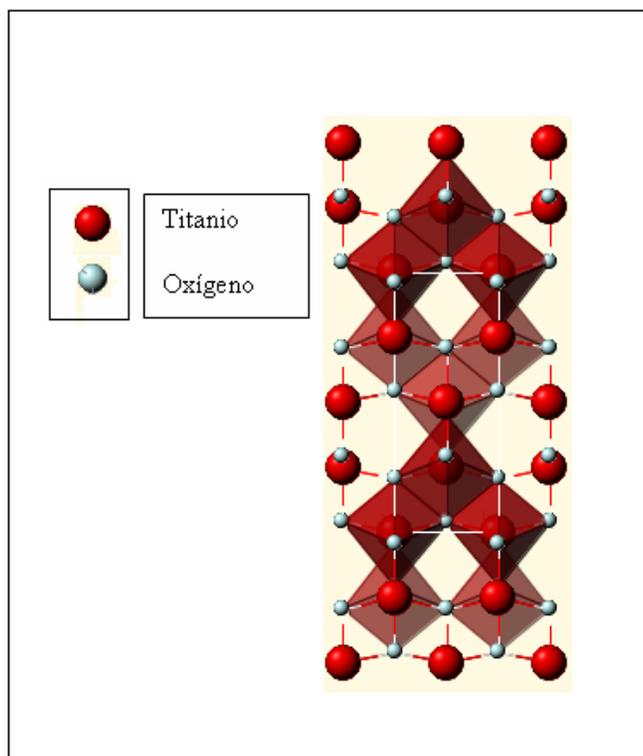


Figura 1.8 Estructura cristalina del TiO_2 en la fase anatasa.

En la tabla 1.5 se presenta una comparación entre catalizadores NiMo preparados sobre varios materiales en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno (DBT). En ésta se observa que el catalizador soportado en óxido de titanio TiO_2 aunque tiene menor área superficial, presenta la mayor actividad de HDS. En comparación con el óxido de aluminio Al_2O_3 , el TiO_2 tiene una baja área superficial y una baja resistencia mecánica, por lo que su utilización a escala industrial es limitada, si no se mejoran las características de textura como el tamaño de poro.

Con esta tesis se propone mejorar las propiedades físicas del TiO_2 mediante la adición de MnO_x . Además, la relación de productos ciclohexilo/bifenilo (CHB/BP) es superior a los demás catalizadores, indicando que el catalizador soportado sobre TiO_2 favorece más la hidrogenación. Por otro lado, Matsuda y Kato [49] reportan que el catalizador NiMo soportado sobre TiO_2 es más activo que el soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en una carga de nafta.

Tabla 1.5 Reactividad de catalizadores “NiMoS” en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en función del soporte [49].

Soporte	A_{BET} (m^2g^{-1})	MoO_3 %peso	NiO %peso	%HDS	K_{HDS} ($\text{mol}^{-1}\text{s},$ g^{-1})	Rompi- miento % mol	CHB/ BP
TiO_2	110	10	2.6	23	0.24	8	0.6
Al_2O_3	208	12	3.1	18	0.22	2	0.4
CeO_2	55	8	2.1	25	0.19	7	1.0
SiO_2	254	12	3.1	3	0.04	0.1	<0.2
Actapulgita	104	8	2.1	3	0.06	1	<0.2
Carbón	1650	12	3.1	8	0.14	0.1	<0.2

1.3 Justificación.

En vista de las nuevas especificaciones sobre el diesel introducidas en el mundo, las cuales llegaran en algunos países a 10ppm [18] en los próximos años, y de que la demanda por destilados intermediarios de alto valor agregado ha crecido significativamente, en este trabajo se propondrá el desarrollo de nuevos catalizadores de NiMo soportados en óxidos mixtos de MnO-TiO_2 y $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ para la hidrodesulfuración de gasolinas y diesel, que cumplan las expectativas de estas nuevas y crecientes demandas.

1.4 Objetivos.

1.4.1 Objetivo general.

Obtener nuevos catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂ para la hidrodesulfuración profunda de diesel y gasolina.

1.4.2 Objetivos específicos.

- 1) Sintetizar y caracterizar soportes de MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂ con características de la hidrodesulfuración.
 - 2) Sintetizar y caracterizar catalizadores Mo/MnO-TiO₂, Mo/MnO-Al₂O₃, NiMo/MnO-TiO₂ y NiMo/MnO-Al₂O₃
 - 3) Estudiar el efecto del soporte sobre los óxidos superficiales de Ni-Mo.
 - 4) Evaluar la actividad de la fase NiMoS soportada en óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂ mediante las reacciones modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.
-
-

1.5 Bibliografía.

- [1] H. Schulz, W. Bohringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Process. Techn.* 61 (1999) 5-41.]
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, In: Anderson JR, Boudart M, editors. “*Hydrotreating catalysis*”, catalysis: science and technology. Berlin: Springer; 1996, p. 65.
- [3] M. Li, H Li, F. Jiang, Y. Chu, H Nie. *Fuel*, 88 (2009) 1281-1285.
- [4] Sundaramurthy V, Dalai AK, Adjaye, *J. Appl. Catal. A* 311 (2006) 155–63.
- [5] Fujikawa T., Kimura H., Kiriyaama K., Hagiwara K., *Catal. Today*, 111 (2006) 188–93.
- [6] Usman U, Takaki M, Kubota T, Okamoto Y. *Appl. Catal. A*, 286 (2005)148–154.
- [7] Klicpera, T., Zdrzil, M., *J. Catal.*, 206 (2002) 314.
- [8] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe de la situación del medio ambiente en México del 2002: compendios de estadísticas ambientales”. México, 2003.
- [9] Ciencia Ambiental, Miller G. Tyler Jr., 5ª edición. Editorial Thomson, Mexico, 2003.
- [10] www.epa.gov consultada el 12 de agosto de 2011.
- [11] B. Jiménez, “La contaminación ambiental en México”, Ed. Limusa, México, 2001. p.325.
- [12] EPA-HQ-OAR-2005-0047-0016. Control of Air Pollution from New Motor Vehicles and New Motor Vehicle Engines, 2007.
- [13] Diario Oficial de la Federación, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. Secretaria del Medio Ambiente y Recursos Naturales, con modificación a enero de 2006.
- [14] S. Brunet, D. M. *Appl. Catal.* (2005) 143.
- [15] G. Marroquín-Sánchez, J Ancheyta-Juárez, *Appl. Catal. A*: 207 (2001) 407.
- [16] Shyamal K. Bej, Samir K Mait, *Eng. and Fuels.* 18, 5 (2004) 1227.
- [17] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, *Fuel Process. Techn.*, 61 (1999) 5.
-
-

-
-
- [18] I. V. Babich, J. A. Mouljn, *Fuel Process. Techn.* 82 (2003) 607.
- [19] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem.*, 30 (1991) 2021.
- [20] H. Topsoe, B. S. Clausen, J. Hyldtoft, J. K. Norskov, *ACS, Petrol. Div. Prepr.*, 38 (1993) 638.
- [21] Y. Okamoto, M. Breyse, G. Murali, *Catal. Today*, 86 (2003) 1.
- [22] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84 (1983) 386.
- [23] H. Topsoe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, 68 (1981) 433.
- [24] T. C. Ho, *Catal. Today* (2004) 3-28.
- [25] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207 (2002) 361.
- [26] Y. Sakashita, *Surf. Science*, 489 (2001), 45.
- [27] M. D. Duprez, *J. Phys. Chem. B*, 100 (1996) 9429.
- [28] J. W. Döbereiner, *Schweigger, J. Chem. Phys.* 28 (1820) 247.
- [29] S. B. Kanungo, *J. Catal.* 58, 1979, 429.
- [30] J. Mooi, P. W. Selwool, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1750.
- [31] A. K. H. Nohman, D. Duprez, C. Kappenstein, S. A. A. Mansour, M. I. Zaki, in "Preparation of Catalysts V" (G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, and B. delmon, Eds.), p.617. Elsevier, Amsterdam, 1991.
- [32] K. Katz, *Adv. Catal.* 5 (1953) 177.
- [33] G. K. Boreskov, *Adv. Catal.* 15 (1964) 285.
- [34] W. B. Innes, in "Catalysis" (P. H. Emmett, Ed.), Vol. 2, Ch. 1. Reinhold, New York, 1955.
- [35] M. Lo Jacono, M. A. Schiavello, in "Preparation of Catalysts" (G. Poncelet, P. A. Jacobs, P. Grange, and B. Delmon, Eds.), p.617. Elsevier, Amsterdam, 1976.
- [36] A. Nishino, *Catal. Today*, 10 (1991) 107.
- [37] M. A. Baltanas, A. B. Stiles, J. R. Katzer, *Appl. Catal.*, 28 (1986) 13.
- [38] B. Dmuhovsky, M. C. Freeks, F. B. Zienty, *J. Catal.*, 4 (1965) 577.
- [39] N. I. Il'Chenko, G. I. Golodets, *J. Catal.*, 39 (1975) 57.
-
-

-
-
- [40] L. S. Singoredjo, R. B. Korver, F. Kaoteijn, J. A. Moulijn, *Appl. Catal. B Environ.*, 1 (1992) 297.
- [41] L. Songoredjo, "Low Temperature Selective Catalytic Reduction of Nitric Oxide with Ammonia." Ph. D. thesis, University of Amsterdam, 1992.
- [42] H. T. Karlsson, H. S. Rosenberg, *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.*, 23 (1984) 808.
- [43] D. Van der Kleut, Ph. D. Thesis, University of Utrecht, The Netherlands, 1994.
- [44] R. Burch, S. Chalker, G. Squire, Shik Chi Tsang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 86 (1990) 1607.
- [45] G. D. Moggridge, T. Rayment, R. M. Lambert, *J. Catal.*, 134 (1992) 242.
- [46] M. Markvart, V. Pour, *Int. Chem. Eng.*, 15 (1975) 546.
- [47] J. Wakker, A. W. Gerritsen, J. A. Moulijn, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32 (1993) 139.
- [48] M. Sheneider, A. Beiker, *Catal. Today*, 35 (1997) 339.
- [49] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catalysis*, 23 (1983) 149.
-
-

CAPÍTULO 2

2 Metodología.

Las propiedades físicas y químicas de un catalizador están determinadas por el método de preparación, por lo que es necesaria una descripción detallada de los procesos que involucran la formación de sólidos con propiedades catalíticas deseables.

El método sol-gel ha contribuido al avance en la preparación de catalizadores soportados en óxidos metálicos, mediante el mejoramiento de las características morfológicas como el volumen y tamaño de poro, combinado con la habilidad de formar materiales con elevada área superficial a bajas temperaturas [1].

Las variables a considerar para la síntesis de soportes metálicos por el método sol gel incluyen: pH, estequiometría de los reactivos, temperatura de gelación, concentración del metal y del disolvente, así como las condiciones del pretratamiento [2]. A continuación se explicarán los métodos de preparación y las técnicas de caracterización usadas en estas tesis.

2.1 Método sol-gel.

El método sol-gel consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas en un medio alcohólico u acuoso. Posteriormente, existe una hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel o bien a las condiciones críticas del disolvente, generalmente bajo vacío, para formar un aerogel. El paso más importante en el método sol-gel es la hidrólisis, la cual puede ser representada por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, las cuales son catalizadas por ácidos o bases [3].

En el proceso sol-gel se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interactúan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de van der Waals. El disolvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel [3].

Este método tiene prometedoras ventajas sobre la precipitación, ofrece mejor control sobre el área superficial, volumen de poro y distribución de tamaño de poro. Además, los alcóxidos comercialmente disponibles permiten la formación de un gran número de geles con alta uniformidad y estabilidad [4]. Las propiedades químicas de los materiales derivados con este método pueden ser manipulados mediante la incorporación de grupos funcionales orgánicos, organometálicos e inorgánicos en la estructura del gel [5].

Los compuestos moleculares que se forman por la co-polimerización de precursores inorgánicos usados en la síntesis sol-gel, forman estructuras sólidas estables a temperaturas bajas de reacción con áreas superficiales altas (hasta 400 m²/g), con tamaños de partículas del orden de nanómetros y tiene propiedades físicas y químicas adicionales que los hacen útiles como soportes para catalizadores.

2.2. Síntesis del soporte.

Los soportes para catalizadores heterogéneos son preparados por métodos químicos húmedos como precipitación o sol-gel. Las principales ventajas de estos procesos de baja temperatura es que proporcionan sólidos con alta área superficial específica y una apropiada porosidad en los rangos de meso y macroporos. La estructura sólida es formada, a partir de la solución, mediante la hidrólisis y condensación de las moléculas precursoras en solución [6].

2.2.1 Preparación de óxidos mixtos MnO–Al₂O₃.

Los óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ con composición de 1, 2.5, 5, 10 y 15 % mol de MnO, se prepararon por el método sol-gel a partir del isopropóxido de aluminio y acetato de manganeso en propanol en una relación de 1 g de sólido por 10 ml alcohol, se agitó hasta disolver, la mezcla se puso a reflujo por 2 h a 348 K. El gel se obtuvo por hidrólisis controlada. El gel se secó por evaporación del líquido a 393 K a presión atmosférica para formar el xerogel, finalmente se calcinó a 823 K por 4 h.

Los soportes sintetizados se van a etiquetar de acuerdo a la concentración de MnO presente, esto para facilitar su uso en algunas discusiones o reportes de estudios que se realicen en esta tesis. Las etiquetas de estos soportes se muestran la Tabla 2.1.

Tabla 2.1 Nombres de los soportes sintetizados y sus respectivas concentraciones de óxidos mixtos.

NOMBRE DEL SOPORTE	CONCENTRACIÓN DE MnO _x (% p/p)	CONCENTRACIÓN DE Al ₂ O ₃ (% p/p)
Alúmina	0	100
1Mn99Al	1	99
2.5Mn97.2Al	2.5	97.5
5Mn95Al	5	95
10Mn90Al	10	90
15Mn85Al	15	85

2.2.2 Preparación de óxidos mixtos MnO–TiO₂.

Los óxidos mixtos de MnO–TiO₂ se prepararon por el método sol-gel, con una composición 5 % mol de MnO y 95 % mol de TiO₂. Se sintetizaron a partir del isopropóxido de titanio y acetato de manganeso ambos disueltos en 2-propanol a una relación de 1 g de sólido por 10 ml alcohol, se agitó hasta disolver la mezcla se puso a reflujo de 348 K por 2 h. Posteriormente, se realizó una hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se secó por evaporación del líquido a 393 K a presión atmosférica para formar un xerogel, finalmente se calcinó a 823 K. Este soporte se etiquetó como 5Mn95Ti.

2.3 Preparación de catalizadores.

Las propiedades de los catalizadores heterogéneos se ven afectadas durante cada etapa de preparación y por la calidad de las materias primas. La selección del método de elaboración depende de las características físicas y químicas deseadas del producto final. Los catalizadores impregnados son obtenidos a partir de un soporte pre-fabricado (con textura porosa y dureza mecánica) que se pone en contacto con una solución que contiene a la fase activa [4].

2.3.1 Método de impregnación por llenado de poro.

El proceso de impregnación involucra una interacción no específica entre la solución que contiene la fase activa y el soporte. La buena dispersión de las especies activas observadas para un catalizador soportado puede ser atribuida a diferencias en la precipitación del precursor durante el secado [4].

De manera general el método de impregnación involucra tres pasos:

- a) Contacto del soporte con la solución de impregnación en un cierto periodo de tiempo.
 - b) Tratamiento térmico del soporte para remover el líquido embebido.
-
-

-
-
- c) Activación del catalizador por calcinación, reducción u otro método apropiado.

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

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

En ambas técnicas la variable de mayor importancia es la temperatura, que afecta tanto a la solubilidad del precursor y a la viscosidad de la solución y, como consecuencia, el tiempo de humectación. Muchos autores han realizado trabajos sobre aspectos de la impregnación y la génesis de los óxidos precursores sin embargo, los detalles de la naturaleza y su estructura siguen aún en debate.

2.3.2 Preparación de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂.

Con la finalidad de obtener catalizadores con 12% peso de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.3, los soportes se co-impregnaron por el método de llenado de poro [7,8] con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado. Las sales de níquel y molibdeno se disolvieron en una solución acuosa de NH₄OH al 0.5% v/v con un pH = 9, para el caso de los catalizadores a pH = 7 las sales precursoras se disolvieron en agua desionizada. Los sólidos impregnados se dejaron 24 h a temperatura ambiente y después se secaron a 393 K por 12 h. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 823 K durante 4 h (5 k/min).

2.4 Métodos de caracterización fisicoquímica.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil para estudiar la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales.

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

Por lo tanto, en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

2.4.1 Fisisorción de nitrógeno.

La adsorción de N₂ a 77K representa la técnica más usada para determinar la superficie del área del catalizador y para caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de N₂ adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa [9]. El estudio de Fisisorción de N₂ fue realizado en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente, entre 0.10 y 0.15 gramos de cada soporte calcinado y homogeneizado fue sometido a desgasificación a 300 °C por 4 horas. Para determinar el área superficial específica A_{BET} se empleó la ecuación del Método Brunauer, Emmet y Teller (BET), cuya ecuación es [9]:

$$A_{BET} = (V_m / 22414) N_a \sigma \quad \text{Ecuación 2.1}$$

Donde:

N_a es el número de Avogadro 6.023 x 10²³.

σ es el área cubierta por una molécula de N₂. Aproximadamente 0.162 nm².

V_m se puede calcular a partir de:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/p_s}{(1-p/p_s)(1+(c-1)p/p_s)} \quad \text{Ecuación 2.2}$$

Donde:

V_{ads} es el volumen adsorbido.

p/p_s es la presión relativa.

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

El tamaño de poro se calculó por el Método Baner, Joiyner y Halenda (BJH) mediante una aproximación de la ecuación de Kelvin [9]:

$$\ln(p/p_s) = -(2\gamma\omega_m \cos\theta)/(RT r_c) \quad \text{Ecuación 2.3}$$

Donde:

r_c es el radio de poro.

γ es la tensión superficial.

ω_m es el volumen molar del adsorbato líquido (34.7 cm³/mol para N₂).

θ es el ángulo de contacto.

R es la constante de los gases ideales 8.314 J/mol K.

T es la temperatura del análisis.

Por su parte, el volumen de poro se determinó usando el método t-plot propuesto por DeBoer y colaboradores [9], a partir de la ecuación siguiente:

$$V_p = (V_f / 22414)M / \rho_l \quad \text{Ecuación 2.4}$$

Donde:

V_f es el volumen de N₂ gaseoso necesario para llenar los poros del sólido.

ρ_l es la densidad del adsorbato.

2.4.2 Potencial- ζ

Para permitir una efectiva interacción entre la fase activa y el soporte en el proceso de impregnación es necesario considerar las reacciones de intercambio iónico entre los iones del precursor en solución y la superficie del soporte, esto podemos observarlo mediante el método de potencial- ζ , el cual se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH igual al punto de carga cero (pcc), éste no causará cambios en el pH de la suspensión

coloidal. De esta manera podemos asociar el *pcc* o punto isoeléctrico (*pie*) al pH neto superficial del óxido [10].

En una gráfica de potencial- ξ en función del pH de una solución coloidal, el punto en donde $\xi = 0$ es llamado el punto isoeléctrico (*pie*), y siendo independiente de la fuerza iónica del KNO_3 , se sugiere que el *pie* es en este caso, el mismo que el *pcc*.

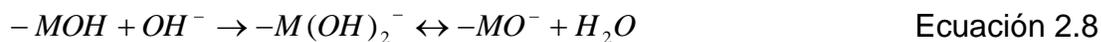
El *pcc* de un catalizador con soporte de óxido metálico depende del soporte de óxido y del molibdeno contenido, ya que la adición de éste disminuye el pH superficial del soporte óxido ($\text{pH MoO}_3 \approx 2.3$) [11]. Aunque se ha propuesto que el pH final de la solución en los poros cubiertos del soporte es cercano al *pcc* del soporte debido a su alta capacidad amortiguadora del soporte.

Kohler y colaboradores reportaron que los cambios de *pcc* de los soportes de TiO_2 ($\text{pcc} \approx 6.0-6.4$) son los responsables de los cambios estructurales de las especies de molibdeno de tetraédricas a octaédricas [11].

En este sentido, la técnica de potencial- ξ permite analizar la carga superficial y los cambios que sufre la superficie debido al proceso de humectación que ocurre durante la impregnación.

En su revisión, Parks y colaboradores [12] reportan que las interacciones entre óxidos metálicos y los protones (H^+) o los hidroxilos (OH^-) del medio acuoso se pueden representar por las ecuaciones 2.5 y 2.6 si la interacción se cataloga como una adsorción física y por las ecuaciones 2.7 y 2.8 si es una adsorción química.





Donde M es el metal, ya sea Ti ó Mn.

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. Una masa de 0.05g/L de sólido fue colocada en una disolución de KOH con una concentración 10^{-2} M a diferentes pH. Para controlar los pH se emplearon soluciones de HNO₃ 1:1 y de NH₄OH 1:1.

2.4.3 Espectroscopía Raman.

La esencia de toda espectroscopía óptica consiste en hacer interactuar un haz de radiación electromagnética con un sistema cuyas características se desean determinar. En términos generales, el haz saliente difiere del entrante por efecto de esta interacción. A partir de las modificaciones sufridas por el haz entrante es posible obtener información del sistema que se estudia. Los espectros Raman se obtienen al irradiar un material con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante este proceso, se registra el espectro de la radiación dispersada que tiene valores en el intervalo de 0.001 % de la intensidad de la fuente. Por otra parte, la magnitud de los desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación por lo que no influye el tipo de fuente que irradió el haz de luz (Ar, Kr, He:Ne, láser de diodos, Nd:YAG, etc.). La intensidad o potencia de un pico Raman normal, depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo. La teoría sobre espectros Raman incluye términos como campo eléctrico, amplitud de onda, frecuencia del haz radiado, polarizabilidad, entre otros; por lo que se analizan principalmente momentos dipolares inducidos. La dispersión del haz, implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula está temporalmente polarizada, es decir desarrolla un momento dipolar inducido por lo que cada enlace tendrá momentos distintos. La ecuación

del momento dipolar para los desplazamientos de energía en un experimento Raman es [13]:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial r} \right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]$$

Ecuación 2.9

Donde:

m es el momento dipolar.

α_0 es la polarizabilidad del enlace.

r es la separación internuclear a un instante dado.

ν_{ex} es la frecuencia de excitación.

ν_v es la frecuencia de vibración.

E_0 es la amplitud de onda.

Los enlaces metal – oxígeno son activos en Raman, por lo que se usó este método espectroscópico para determinar las posibles estructuras de las especies Mo-O presentes en los catalizadores.

La espectroscopía Raman permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos de molibdeno superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibracional único que es asociado a su estructura [14].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El tratamiento de las muestras secas y calcinadas previo al análisis consistió en la pulverización, homogenización y tamización de los sólidos, posteriormente se tomó una muestra de aproximadamente 0.05g, se compactó dentro del contenedor de muestra del equipo y se procuró mantener la superficie plana del sólido con el fin de obtener mejores lecturas. A continuación se realizó el barrido de las

muestras, el cual se realizó con potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm^{-1} , con 4-2 cm^{-1} de resolución.

2.4.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).

El principio de la espectroscopia UV-Vis involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La luz ultravioleta o visible es absorbida por los electrones de valencia éstos son promovidos a estados excitados (de mayor energía). Al absorber la radiación electromagnética, ocurre una transición desde uno de estos orbitales a un orbital vacío. La fracción de radiación que no logra traspasar la muestra esta relacionada con la absorbancia y la concentración del absorbente mediante la Ley de Beer-Lambert [15]:

$$A = \epsilon lc$$

Ecuación 2.10

Donde:

ϵ es el coeficiente de absortividad molar de la molécula.

l es el camino óptico.

c es la concentración de la especie absorbente.

La reflectancia difusa tiene lugar en todas direcciones como consecuencia de los procesos de absorción y dispersión principalmente en la superficie reflectante de materiales que son débiles absorbentes a la longitud de onda incidente o cuando la penetración de la radiación es grande en relación con la longitud de onda. La espectroscopía de reflectancia difusa es comúnmente usada para determinar la simetría local y el entorno de los iones metálicos de transición y proporciona evidencia de enlaces metal – metal.

Los valores de reflectancia para cada muestra fueron tratados con la función de Kubelka - Munk [16], esta función se utiliza para relacionar la intensidad de la reflexión difusa de la muestra, con la intensidad de regencia así como con los coeficientes de absorción molar y el de dispersión, mediante las ecuaciones:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación 2.11}$$

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{referencia}}} \quad \text{Ecuación 2.12}$$

Donde: k es el coeficiente de absorción molar.

Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 nm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se utilizó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (reflectancia del 99%); las muestras previamente pulverizadas, homogeneizadas y tamizadas fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 200 a 1100 nm, y una velocidad de 960 nm/min.

2.4.5 Difracción de Rayos X.

Los fundamentos de esta técnica se basan en la difracción de rayos X por los planos de un cristal, la cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal ya que al pasar los rayos por una muestra cristalina se presentan 3 casos: a) Que al pasar los rayos interactúen con la muestra analizada, b) Que los rayos sean absorbidos, c) Que pasen sin pérdida de energía cambiando solamente su dirección de movimiento.

La distribución de estos rayos generalmente es discreta, es decir que hay regiones donde se concentran alternadas con regiones de intensidad aproximadamente nula, relacionada con el orden espacial de los átomos que la produjeron. Los

átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones por lo que la posibilidad de que estas se superpongan de manera constructiva sería muy baja, sin embargo, el hecho de que en un cristal los átomos están ordenados de manera regular y repetitiva permite llevar a cabo la medición.

La ley de Bragg [15], sostiene que al chocar un haz estrecho de radiación contra la superficie de un cristal forma un ángulo θ y que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción con los átomos de éste.

La ecuación que representa estas condiciones es la siguiente:

$$n\lambda = 2d\text{Sen}\theta \quad \text{Ecuación 2.13}$$

Donde

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

λ es la longitud de onda del haz (Å).

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

θ es el ángulo entre el plano y el haz incidente.

Los soportes de MnO-Al₂O₃ se caracterizaron por difracción de rayos X de polvos en un difractómetro Philips equipado con un cátodo de cobre Cu α ($\lambda = 1.5418$ Å), en el dominio 2θ de 15° a 80° (2°/min).

2.5 Evaluación catalítica.

Los catalizadores Mo y NiMo soportados en MnO-Al₂O₃, secos y calcinados, se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4 L h⁻¹ de 10% v/v H₂S/H₂ a T = 300 °C, P = 30 bar y una corriente líquida de 1% de DMDS en heptano por 4 h. La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo T= 300 °C, P= 30 bar y 0.05 g de catalizador. El reactor se alimentó con flujo de líquido de 0.12 cm³/min con una concentración de 0.037 mol DBT/n-heptano y 46DMDBT/n-heptano con un flujo de gas de 35 cm³/min de H₂. Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con

detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 (L= 24m, D.I = 0.32 mm).

La conversión X_{DBT} se obtuvo con la siguiente ecuación:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT0} - C_{DBT}}{C_{DBT0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT0}}{A_{Hexadecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Hexadecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT0}}{A_{Hexadecano}}\right)}$$

Ecuación 2.14

Donde: A= área obtenida del cromatograma.

X_{DBT} = conversión del dibenzotiofeno.

DBT_0 = dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT = dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.

La velocidad de transformación de dibenzotiofeno se calculó aplicando la siguiente ecuación, la cual considera un reactor integral y una velocidad de pseudo-primer orden respecto al DBT,

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

Ecuación 2.15

Donde: -r = velocidad de transformación.

m = masa del catalizador (g).

X_{DBT} = conversión de DBT = moles de DBT convertidos/moles de DBT alimentados.

Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la Tabla 2.2 [17]. El bifenilo (BF), es el producto de la hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno; el ciclohexilbenceno (CHB) y Biciclohexilo (BCH) son los productos de la desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El hexadecano es el disolvente y el dodecano es usado como referencia interna.

El catalizador de referencia empleado en esta tesis fue NiMo/Al₂O₃ industrial y presenta las siguientes características:

- Condiciones de impregnación: 14% p/p MoO₃ y 3% p/p NiO.
- Volumen de poro = 0.5 cm³
- Área superficial BET = 230 m²/g

Tabla 2.2 Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT y 4,4-DMDBT [17, 18].

Solventes	Tiempo de retención (min).
Heptano	2.6
Dodecano	8.3
Hexadecano	22.5
Productos DBT	Tiempo de retención (min).
Biciclohexilo (BCH)	8.9
Ciclohexilfenilo (CHB)	12.8
Bifenilo (BF)	14.8
Dibenzotiofeno (DBT)	27.6
Productos de 4,6-DMDBT	Tiempo de retención (min).
4,6-DMDBT	31.7
THDMDBT	27.4
DMBiF	22.1
THDMBiF	18.4
MCHT	17.6
DMBCH	14.3

2.6 Bibliografía.

- [1] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
- [2] J. Schwartz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.* 95 (1995) 477.
- [3] K. Laidler, J. Meiser, "Fisicoquímica", Ed. CECOSA, México, 2005. 762, p.829.
- [4] C. Perego, P. Villa, *Catal. Today*, 34 (1997) 281.
- [5] T. J. Borton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartulli, O. M. Yagui, *Chem. Mater.* 11, (1999) 2633.
- [6] J. Livage: *Catal. Today* 41 (1998) 3.
- [7] R. D. González, T. López, R. Gómez, *Catal. Today*, 35 (1997) 293.
- [8] J. A. Schwarz, C. Contescu, A. Contescu, *Chem. Rev.*, 95 (1995) 477.
- [9] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [10] R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid science: Principles and applications", Ed. R.H. Ottewill, R.L. Rowell London, 1981.
- [11] H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
- [12] A.G. Parks, *Chem. Rev.* 65 (1965) 177.
- [13] B. Norman, Colthup, "Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy", Academic Press, 1990.
- [14] S. Chung, M. A. Leugers, *J. Phys Chem.* 96 (1992) 10358.
- [15] D. A. Skoog, F. J. Huller, T. A. Nieman; "Principios de análisis instrumental", Ed. McGraw Hill, 5º. Edición, 2001.
- [16] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, R. A. Velapoldi; *Vibrat. Spectrosc.* 9 (1995) 19.
-
-

-
-
- [17] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, In: Anderson JR, Boudart M, editors. "*Hydrotreating catalysis*", catalysis: science and technology. Berlin: Springer; 1996, p. 65.
- [18] F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Shulz, M. Breysse, S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409.

CAPÍTULO 3

3 Óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃

Muchos estudios han mostrado que el soporte tiene un importante papel en el desempeño de las reacciones de hidrotatamiento. El uso de diferentes materiales como soportes para la preparación de catalizadores en el hidrotatamiento, como γ -Al₂O₃ [1,2], SiO₂-Al₂O₃ [3-5], ZrO₂ [6, 7], TiO₂-ZrO₂ [8], TiO₂-Al₂O₃ [9-11], TiO₂-SiO₂ [9,10] y MgO-TiO₂ [11-13] ha demostrado que la composición química y morfológica del soporte tiene un efecto significativo sobre las propiedades electrónicas de los catalizadores.

Este efecto se refleja en la actividad catalítica, debido a esto, es importante una correcta selección de los óxidos metálicos empleados en un sistema catalítico. Sin embargo, estos materiales tienen valores bajos de superficie, siendo esta una restricción importante para la preparación de catalizadores con una alta carga de fases activas y con una mayor dispersión de los metales soportados.

3.1 Efecto del MnO en la estructura del Al₂O₃.

Los difractogramas de los sólidos 5Mn95Al y 10Mn90Al se muestran en las Figuras 3.1 y 3.2 respectivamente. Los tres picos en $2\theta = 36.4$, 46 y 66.4 , corresponden a la fase γ -Al₂O₃ ficha JCPDS (100425) [14], comparando ambos difractogramas podemos observar que la estructura de la γ -alúmina con la presencia del Mn no se ve afectada sustancialmente.

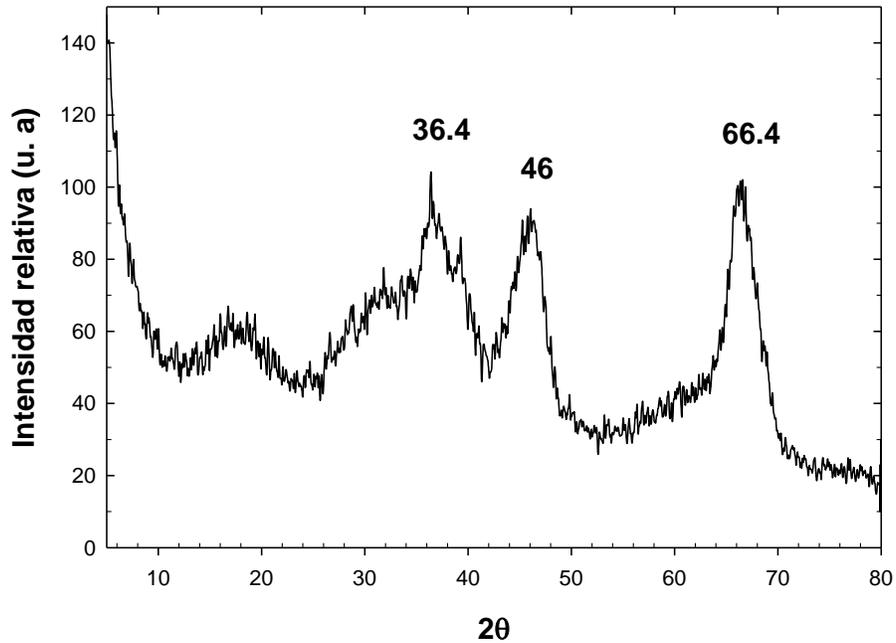


Figura 3.1 Difracción de rayos-X del soporte 5Mn95Al ficha JCPDS (100425) para γ -alúmina.

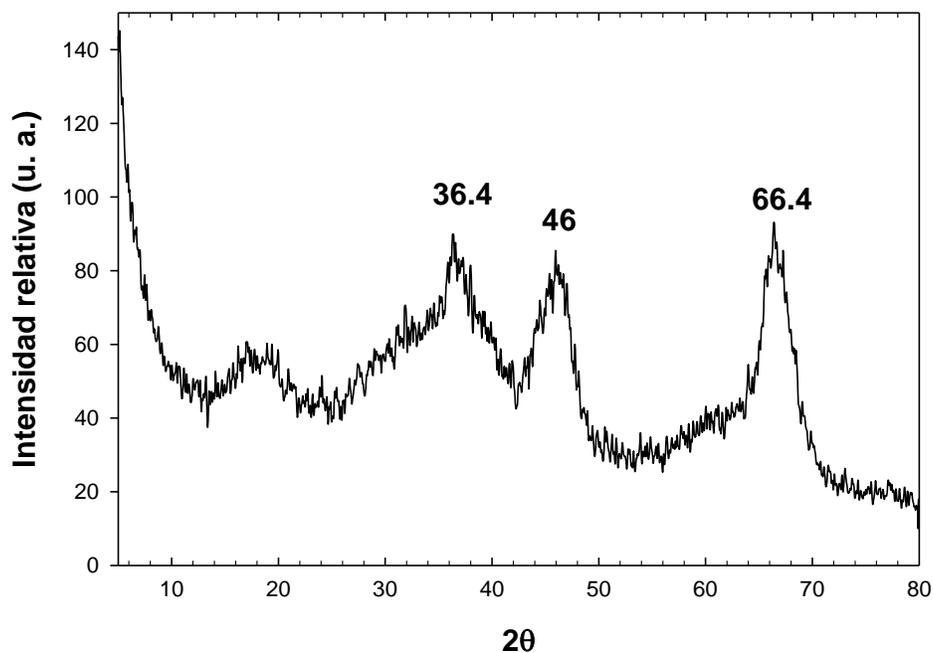


Figura3.2 Difracción de rayos-X del soporte 10Mn90Al ficha JCPDS (100425) para γ -alúmina.

3.2 Efecto del Mn sobre las propiedades texturales de la γ -Al₂O₃.

Las isothermas de adsorción – desorción obtenidas en el análisis de Fisisorción de N₂ permiten conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos de MnO_x-Al₂O₃. Además, esta técnica de caracterización permite calcular el área superficial BET, el tamaño y volumen de poro.

Las isothermas de adsorción-desorción para los soportes sintetizados que a continuación se presentan, son nombradas de acuerdo a lo expuesto en la sección 2.2.1. Las Figuras 3.3-3.6 muestran las isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes alúmina, 1Mn99Al, 2.5Mn97.5Al y 5Mn95Al. En las figuras se muestra que los soportes presentan isothermas de adsorción-desorción del tipo IV, que pueden ser asociadas con la formación de sólidos mesoporos. De acuerdo con la IUPAC [15], estos sólidos presentan histéresis tipo H1 lo cual identifica al sólido con poros cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas, con forma y tamaño uniforme.

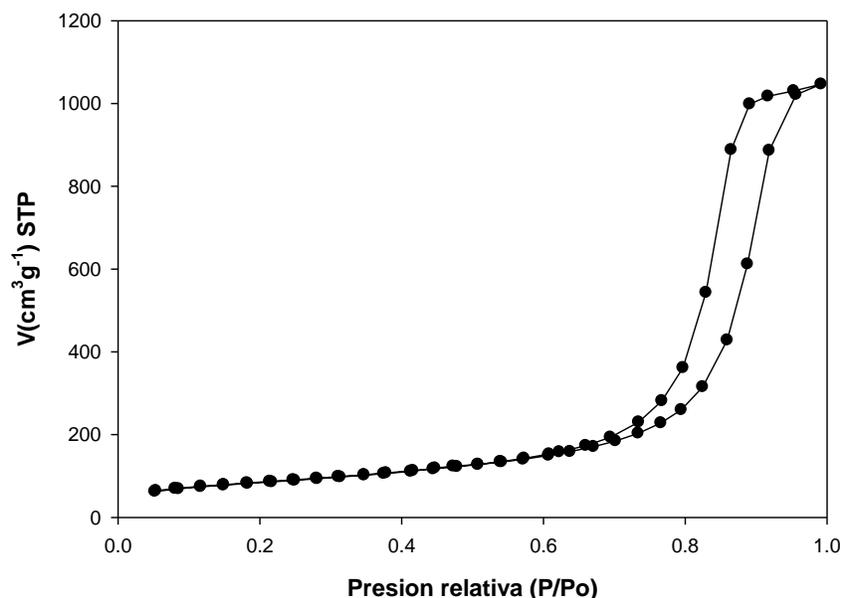


Figura 3.3 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte alúmina calcinado a 550 °C.

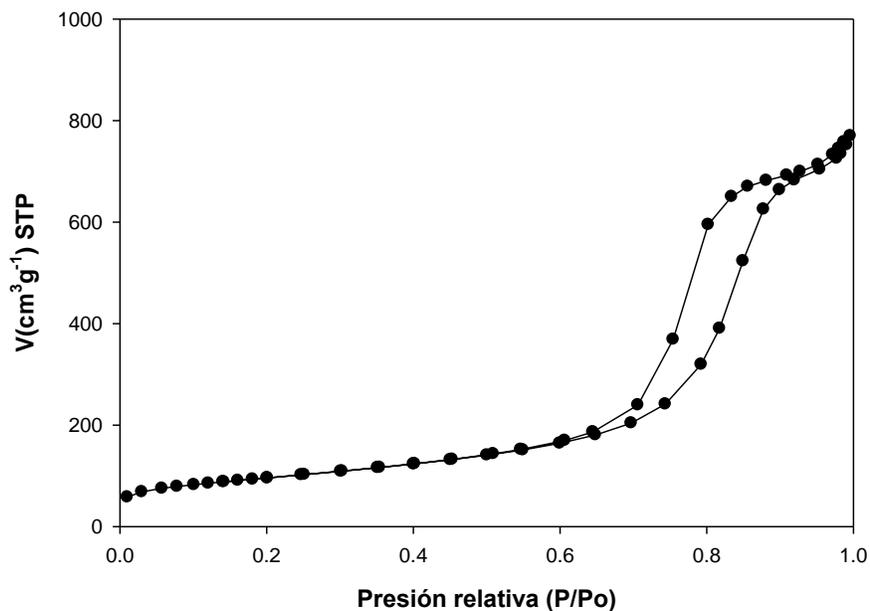


Figura 3.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 1Mn99Al calcinado a 550 °C.

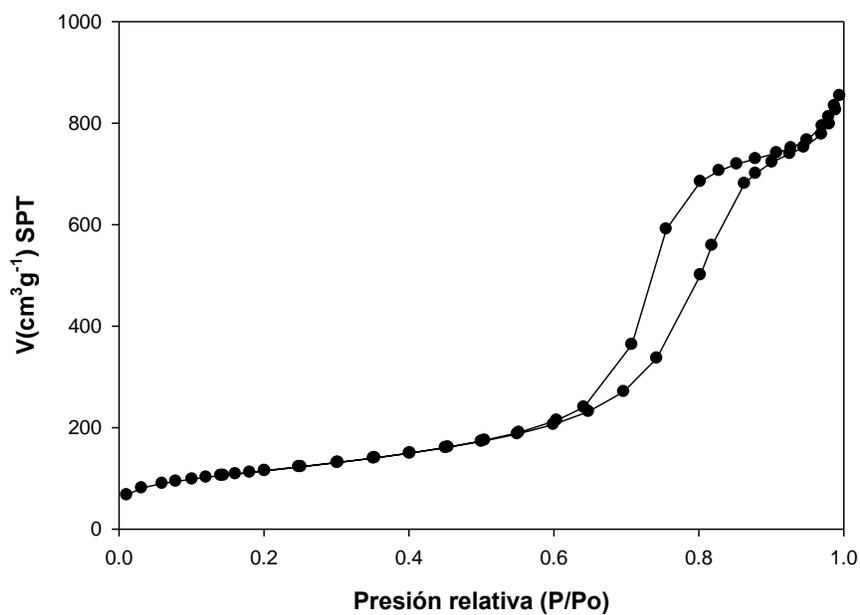


Figura 3.5 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 2.5Mn97.5Al calcinado a 550 °C.

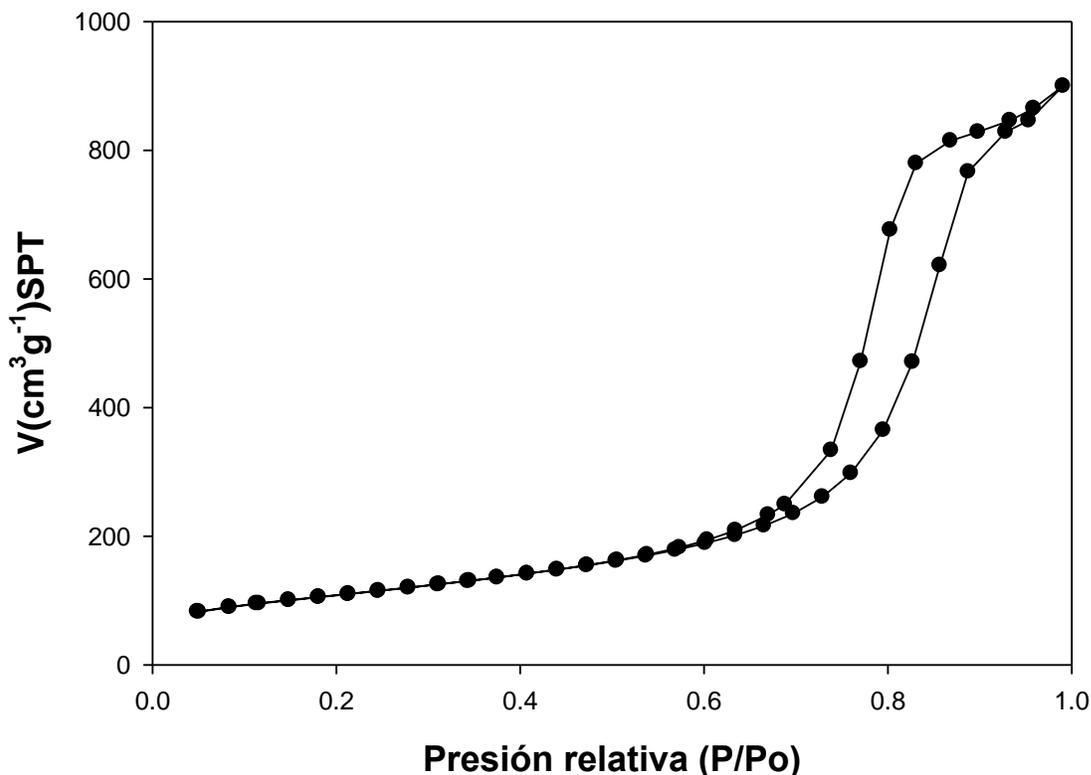


Figura 3.6 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 5Mn95Al calcinado a 550 °C.

Las Figuras 3.7 y 3.8 muestran las isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes 10Mn90Al y 15Mn85Al. Estos sólidos presentan isotermas de adsorción-desorción del tipo IV, al igual que los sólidos anteriores. Difieren de los soportes con menor concentración de manganeso en la histéresis formada entre las isotermas de adsorción y desorción, donde estos sólidos con 10 y 15 % p/p de MnO presentan histéresis tipo H2, lo cual identifica a los sólidos con poros cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas, con forma y tamaño no uniforme [15].

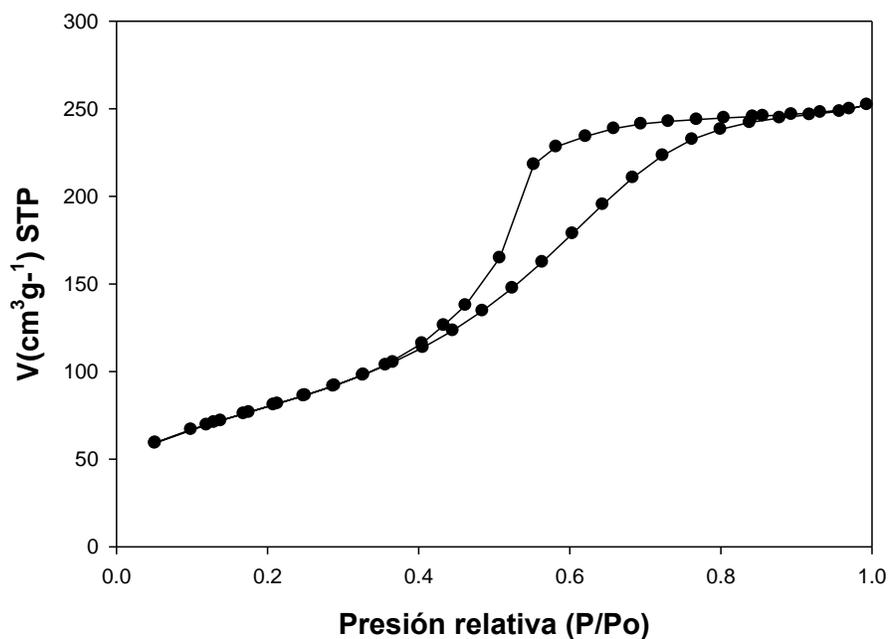


Figura 3.7 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 10Mn90Al calcinado a 550 °C.

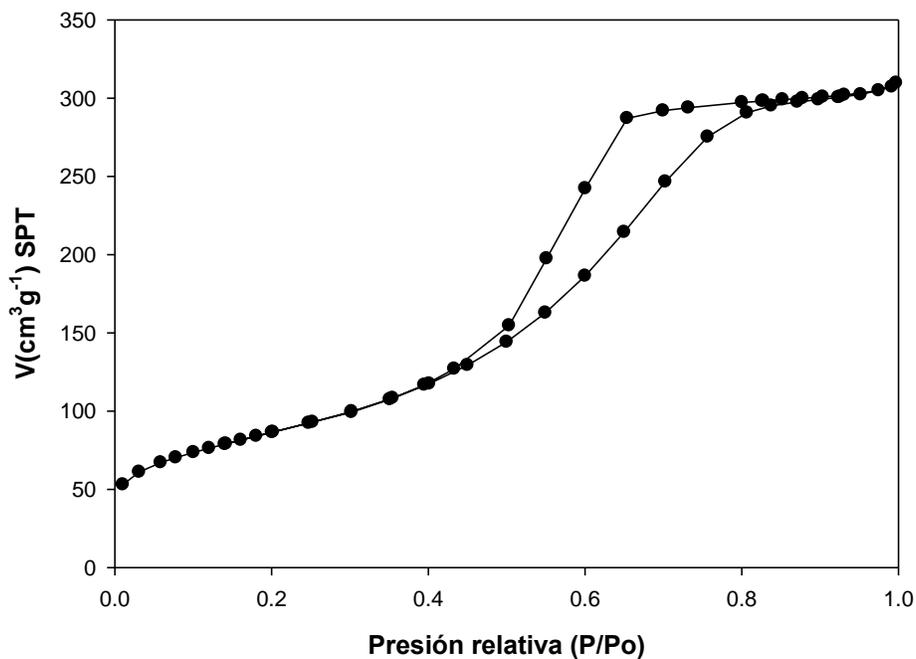


Figura 3.8 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte 15Mn85Al calcinado a 550 °C.

En todas las isothermas anteriores (Figuras 3.3 - 3.7) podemos observar que con altas concentraciones de MnO, la histéresis de las isothermas de adsorción-desorción cambian y se forman poros cada vez mas irregulares, desde los poros más uniformes en el soporte alúmina sin MnO, hasta los poros mas irregulares en el soporte 15Mn85Al.

La Tabla 3.1 resume los resultados de las isothermas de adsorción-desorción obtenidas en el análisis de fisisorción de N₂.

Tabla 3.1 Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MnO_x-Al₂O₃ calcinados a 823 K.

Sólidos	Área BET (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Tamaño promedio de poro (nm)
Alúmina	299	1.6	21.6
1Mn-99Al	352	1.2	13.4
2.5Mn97.5Al	498	1.2	12.5
5Mn95Al	392	1.4	19
10Mn:90Al	381	1.7	14
15Mn85Al	306	0.61	6.2

De acuerdo a estos resultados, la incorporación de manganeso en 1, 2.5, 5 y 10% p/p de MnO en la estructura de la γ -Al₂O₃ mejora sustancialmente el área superficial de los soportes, sin modificar el volumen y el tamaño promedio de poro, pero cuando la concentración de Mn es del 15% el área superficial del soporte es casi igual al de la alúmina y la adición de grandes cantidades de manganeso disminuye el volumen y tamaño promedio de poro.

3.3 Efecto del contenido de los MnO sobre la carga superficial de los óxidos mixtos MnO-Al₂O₃: Potencial- ζ .

Con la finalidad de estudiar la carga superficial de los soportes se realizó el estudio de potencial- ζ . En la Figura 3.9 se muestran las curvas de potencial- ζ de los soportes sintetizados donde se observa que entre un pH = 2 y 4 el potencial- ζ se mantiene estable. Posteriormente comienza a incrementar alrededor de pH= 4.5, este aumento se puede asociar a la transformación de Al₂O₃ a Al(OH)₃ [17]. Entre un pH=5 y un pH = 10, el potencial- ζ disminuye proporcionalmente con el aumento del pH, lo que indica que existe una adsorción física de OH⁻ hasta que a un pH aproximado de 9 la superficie se carga negativamente [18].

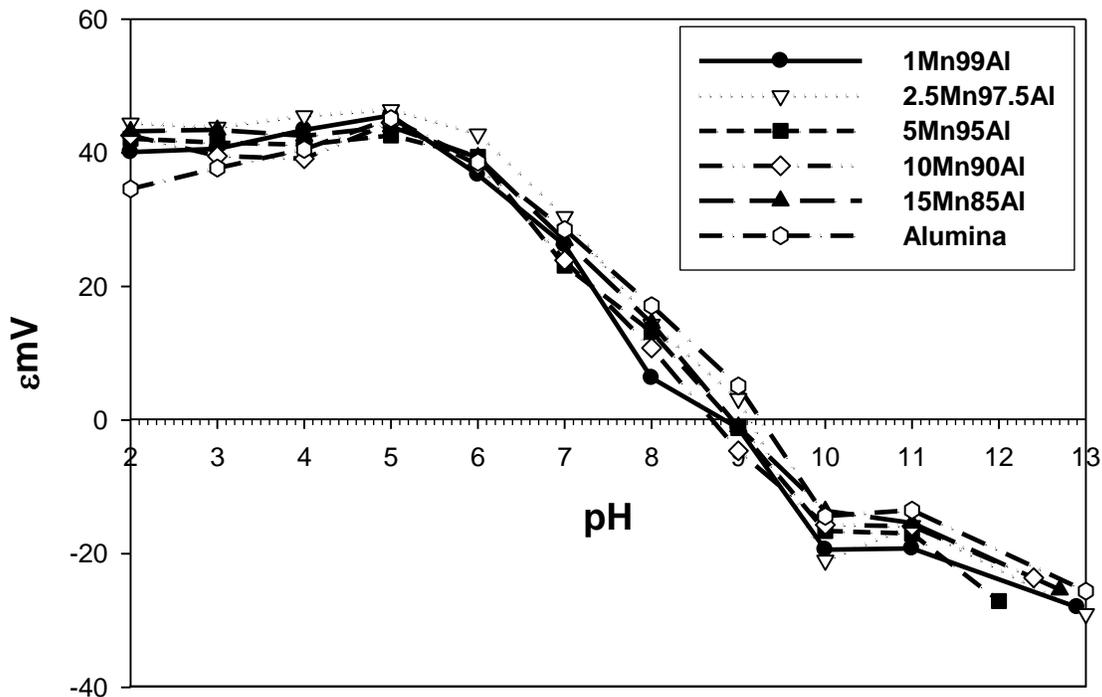


Figura 3.9 Variación del potencial ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 gramos de los sólidos mixtos de MnO-Al₂O₃ en una solución de 0.1M de KOH.

El método de potencial- ζ se basa en la suposición que cuando el óxido es colocado en una disolución al mismo pH del punto cero de carga (*p. c. c.*) este no causara cambios en el pH. Por lo que, en este punto el *p.c.c* puede asociarse al pH neto superficial del óxido. El punto en donde $\zeta=0$ es llamado punto isoeléctrico (*p i e*) y el hecho que sea independiente de la fuerza iónica sugiere que el *p.i.e.* es el mismo que el punto de cero carga [19].

En la Tabla 3.2 se observa que todos los sólidos tienen un carácter básico y un pH similar al de la alúmina. Lo cual indica que la adición del MnO no afecta el pH superficial de la alúmina de manera sustancial.

Tabla 3.2 pH neto superficial para los soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.

Sólidos	pH neto superficial
Alúmina	9.3
1Mn-99Al	8.8
2.5Mn97.5Al	9.1
5Mn95Al	8.9
10Mn:90Al	8.7
15Mn85Al	8.9

Lo anterior será considerado en el proceso de impregnación. El pH de la solución de impregnación se ajustó a valores mayores del punto isoeléctrico (PIE) de los óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃, esto permite mantener la estructura de los soportes y observar su efecto sobre la estructura de las especies de óxido de Mo y Ni.

3.4 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.

La Figura 3.10 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de MnO-Al₂O₃. Se observa una banda de absorción principal centrada en 250 nm y una banda ancha de menor intensidad centrada en 470 nm que abarca casi toda la gama del espectro visible, de acuerdo con la literatura, la primera absorción es asociada con una transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. Mientras que la segunda se atribuye a bandas de absorción mal resueltas (transiciones d-d) originadas a partir de especies de Mn (III) y Mn (IV) [20-23].

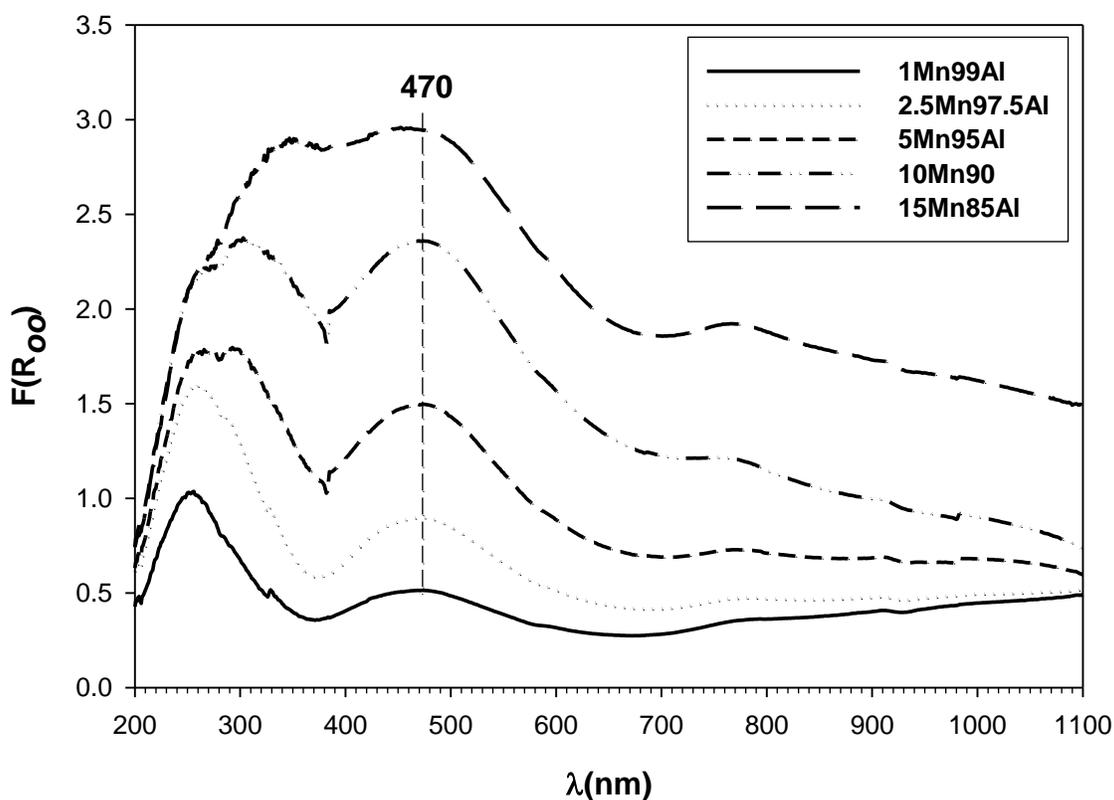


Figura 3.10 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ calcinados a 823 K.

Algunos datos de la literatura muestran que casi todos los máximos de banda que se encuentran en el rango de 400 a 500 nm (25000 a 20000 cm⁻¹) y corresponden a transiciones d-d de Mn²⁺, Mn³⁺ y Mn⁴⁺ [20]. El Mn³⁺ y el Mn⁴⁺ muestran principalmente una transición d-d, mientras que el Mn²⁺ muestra hasta seis transiciones (aunque sólo tres son visibles en los sólidos). Las transiciones asignadas a cada uno de los estados de oxidación del manganeso de acuerdo al rango mostrado en el espectro de reflectancia difusa de los soportes son: La transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ para Mn²⁺, la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ para Mn³⁺ y la transición ${}^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}$. La banda con un máximo en 470 nm sugiere que el estado de oxidación mayoritario es Mn⁴⁺ [20]. En esta figura se observa que la intensidad de la banda crece con el aumento de la concentración de manganeso. La espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis es superficial, lo que sugiere que el Mn se encuentra en la superficie de la Al₂O₃ [24].

3.5 Conclusiones parciales.

Con la finalidad de obtener soportes con mejores propiedades morfológicas capaces de lograr una mejor dispersión de las especies de níquel y molibdeno y por consecuencia una mayor actividad catalítica, se sintetizaron mediante la técnica de sol-gel soportes modificando la γ -Al₂O₃ variando las concentraciones de manganeso, obteniéndose sólidos mesoporosos de MnO-Al₂O₃ con áreas superficiales mayores que la alúmina. El área superficial, el tamaño y volumen de poro fueron controlados por la técnica y los precursores empleados. El uso de alcóxidos como precursores favorece la formación de sólidos mesoporosos, con mayor volumen de poro y área superficial BET elevada. El pH superficial de la alúmina no se ve afectado por la adición del manganeso en diferentes concentraciones, obteniéndose soportes con un pH superficial similar al de la alúmina, usando este valor para impregnar los soportes con un pH mayor y otro menor para la síntesis de los catalizadores.

El soporte 5Mn95Al, es el que presenta las mejores propiedades de volumen y tamaño promedio de poro, con respecto a la alúmina.

Con la técnica de Espectroscopia de Reflectancia Difusa de UV-Vis se pudo determinar que el manganeso presenta tres estados de oxidación, el Mn(II), el Mn(III) y el Mn(IV), que de acuerdo al máximo de la banda en 470 nm, el Mn(IV) predomina en los soportes.

3.6 Bibliografía.

- [1] G. Murali Dhar, H. Ramakrishna, T.S.R. Prasada Rao, *Catal. Lett.* 22 (1993) 351.
- [2] Y. Okamoto, A. Maezawa, T. Imanaka, *J. Catal.* 120 (1989) 29.
- [3] K.S.P. Rao, G. Murali Dhar, *J. Catal.* 115 (1989) 227.
- [4] F.E. Massoth, G. Murali Dhar, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1994) 44.
- [5] F.E. Massoth, G. Murali Dhar, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1994) 52.
- [6] K.S.P. Rao, H. Ramakrishna, G. Murali Dhar, *J. Catal.* 133 (1992) 146.
- [7] M. Vrinat, D. Hamon, M. Breyse, B. Durand, *Catal. Today*, 20 (1994) 273.
- [8] F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Sturm, *J. Catal.* 108 (1987) 401.
- [9] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 63 (1990) 305.
- [10] W. Zhaobin, X. Qin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 75 (1991) 179.
- [11] T. López, J. Hernández, R. Gómez, *Langmuir*, 15 (1999) 5689.
- [12] Y.B. Lee, H. C. Park, *J. Mat. Science*, 33 (1998) 4321.
- [13] A. Guevara, A. E. Cruz, Z. Contreras, J. Mogica, A. Alvarez, M. Vrinat, *Catal. Today*, 149 (2010) 288.
- [14] JCPDS (1993), *Mineral Power Diffraction File*, International Centre for Diffraction Data, Pennsylvania, U.S.A.
- [15] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [16] M. Li, H Li, F. Jiang, Y. Chu, H Nie. *Fuel* 88 (2009) 1281.
-
-

-
-
- [17] J. M. M. Llorente, V. Rives, P. Malet, F. J. Gil-Llambias, *J. of Catalysis*, 135 (1992) 1.
- [18] A. G. Parks, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177.
- [19] J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications"
Editors R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press,
London, 1981.
- [20] W. Sjoerd Kijlstra, E.K. Poels, A. Bliet, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt,
J. Phys. Chem. B 101 (1997) 309.
- [21] S. Velu, N. Shah, T.M. Joythi, S. Sivasanker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33
(1999) 61.
- [22] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Sci.* 8 (1998)
2525.
- [23] J.S. Kiurski, D.Z. Obadovis, E.E. Kis, R.P. Marinkovic-Neducin, *React. Kinet.
Catal. Lett.* 84 (2005) 359.
- [24] N. Stamatidis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A:
Gen.* 325 (2007) 322.
-
-

CAPÍTULO 4

4 Óxidos mixtos de MnO-TiO₂

El óxido de titanio se usa como soporte en su fase anatasa, que se forma entre 383 – 396 °C [1]. Las propiedades superficiales del óxido de titanio provistas por los cationes Ti³⁺ y Ti⁴⁺ hacen que se comporte como un material dieléctrico. Particularmente, la presencia del catión Ti⁴⁺ en la superficie coordinado tetraédricamente, provoca que la superficie sea más homogénea lo que a su vez causa que los aniones de los metales de la fase activa no formen trióxidos (MoO₃).

El uso de óxido de titanio como soporte se basa en su propiedad reductora, la cual permite que las especies metálicas de Mo soportadas sean más fácilmente reducidas que sobre la Al₂O₃.

Las propiedades catalíticas del óxido de titanio han sido ampliamente estudiadas en reacciones de hidrodesulfuración. Los catalizadores de MoS₂ soportados en este óxido llegan a tener hasta 5 veces más actividad que los soportados en γ -Al₂O₃, con una cantidad equivalente de Mo por nm² [1], no obstante, debido a su baja área superficial se ha descartado como catalizador industrial aunque tiene una alta resistencia mecánica.

Shimada y col. [2] han reportado que el óxido de titanio con estructura de anatasa permite que las láminas de MoS₂ crezcan perpendicularmente a la superficie del soporte, lo que le permite a los catalizadores ser más activos que cuando las láminas están paralelas a la superficie del soporte.

Los óxidos de titanio presentan propiedades fisicoquímicas tales como: favorecer una alta actividad del MoS₂ en reacciones de hidrodesulfuración, propiedades óxido – reductoras y alta resistencia mecánica, lo que lo convierte en una buena opción para obtener un catalizador resistente a las altas presiones y temperaturas a las que se opera en las unidades industriales.

Sin embargo, el TiO₂ presenta una baja área superficial (entre 40 a 60 m²/g) que limita su aplicación. A fin de mejorar las propiedades fisicoquímicas del TiO₂ como soporte, se han adicionado Al₂O₃, ZrO₂, SiO₂, etc. [3]. En algunos casos, esta adición ha permitido un aumento de las propiedades. La acidez de estos óxidos mixtos tiene un efecto negativo sobre el comportamiento cuando son usados como soportes de catalizadores NiMoS, ocasionando que las moléculas nitrogenadas contenidas en el diesel se anclen al catalizador y permitiendo la formación de coke sobre el catalizador, en consecuencia la hidrodesulfuración se ve disminuida drásticamente. El empleo de óxidos de manganeso básicos no ha sido reportado hasta ahora en la literatura como soporte de catalizador de hidrotratamiento. El manganeso ha sido empleado por Ho [4] para sintetizar catalizadores básicos de NiMnMo/Al₂O₃ mostrando un alto efecto sinérgico en la hidrodesulfuración profunda de compuestos refractarios del tipo 4,6-dimetil-dibenzotiofeno. Lo anterior sugiere que un soporte de MnO-TiO₂ podría mejorar las propiedades de soporte de catalizadores de hidrodesulfuración.

4.1 Efecto del MnO sobre las propiedades texturales del TiO₂.

Los soportes fueron sintetizados de acuerdo a la Tabla 4.1, en todos los casos el soporte tiene una concentración de 5% p/p de óxido de manganeso y 95% p/p de óxido de titanio.

Tabla 4.1 Precursores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MnO-TiO₂.

Soportes	Precursores	Solventes	Método
5Mn95Ti-1	Mn(OCH ₃) ₂ Ti(OC ₃ H ₇) ₃	MtOH + 1-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-2	Mn(OCH ₃) ₂ Ti(OC ₃ H ₇) ₃	MtOH + 2-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-3	MnCl ₂	2-PrOH	Sol-gel
5Mn95Ti-4	Mn(OCH ₃) ₂ Ti(OC ₃ H ₇) ₃	1-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-5	Mn(OCH ₃) ₂ Ti(OC ₃ H ₇) ₃	2-PrOH	Sol-gel

En la síntesis del soporte, primero se utilizó como disolvente al alcohol metílico para disolver el acetato de manganeso. Posteriormente se le adicionó el isopropóxido de titanio disuelto en 1-propanol, cuando se comienza a hidrolizar la mezcla, ésta precipita sin formarse el gel, formando el sólido 5Mn95Ti-1, que presenta una isoterma de adsorción-desorción del tipo IV asociada con la formación de mesoporos (Figura 4.1). La Tabla 4.2 muestra que este sólido tiene un tamaño promedio de 9.5 nm. El área superficial es de 72 m²g⁻¹. La histéresis es de tipo H3 con poros en forma de placas de tamaño no uniforme.

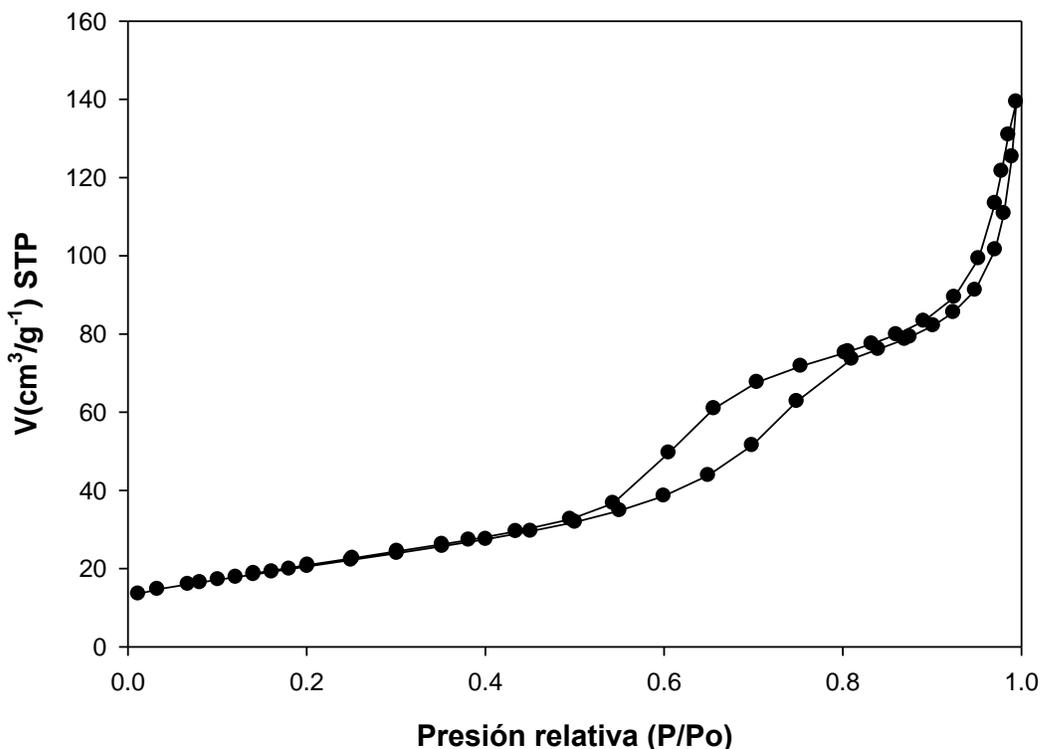


Figura 4.1 Isotermas de adsorción-desorción de N₂ del sólido 5Mn95Ti-1.

En busca de la formación del gel, el cual no se logró en la síntesis del soporte anterior, se optó por sustituir el 1-propanol por el isopropanol, siguiendo la metodología anterior observándose que después de la hidrólisis no se formó el gel. El sólido 5Mn95Ti-2, presentó un tamaño promedio de poro de 11.7 nm un poco mayor al soporte anterior debido al uso de isopropanol en la mezcla. Este alcohol también incrementó el volumen de poro de 0.17 a 0.19 cm³g⁻¹, pero el área superficial disminuye un poco debido a la precipitación.

La Figura 4.2 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ del soporte 5Mn95Ti-2 donde se observa una isoterma del tipo IV, asociada a los sólidos mesoporosos y una histéresis del tipo H3 con poros en forma de placas de tamaño no uniforme.

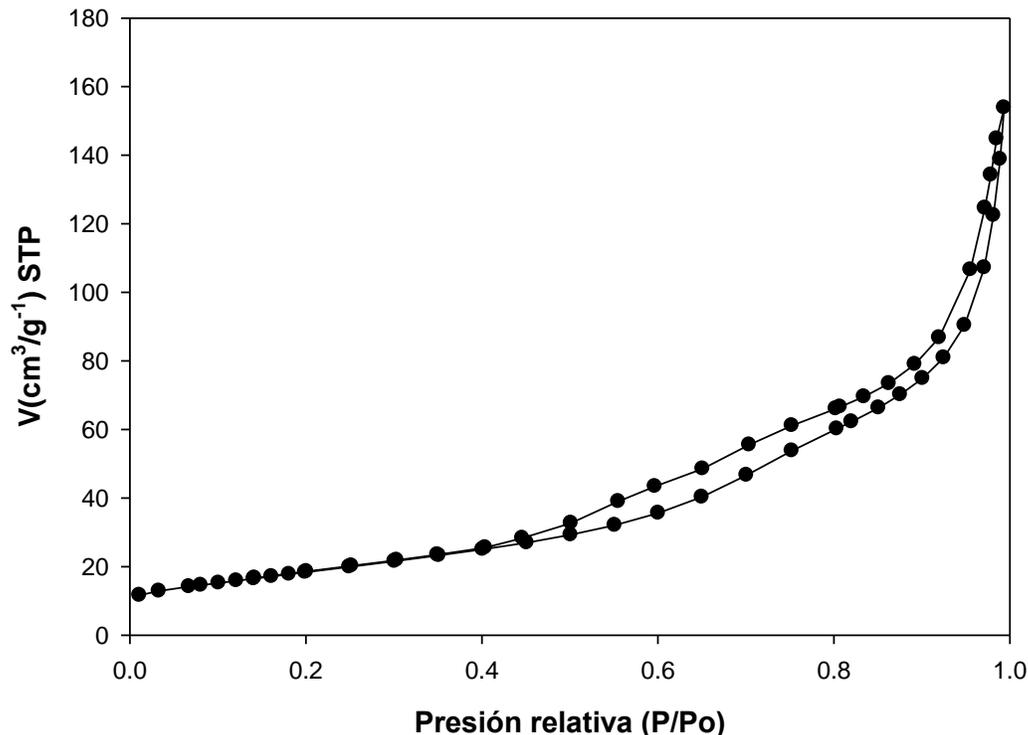


Figura 4.2 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-2.

Buscando un mejor resultado se cambió el precursor de acetato de manganeso por cloruro de manganeso, esta sal se disolvió en el alcohol isopropílico, por lo que ya no se usó el alcohol metílico. Posterior a la hidrólisis se encontró la formación del gel. Después de secar y calcinar el soporte llamado 5Mn95Ti-3 se determinó la fisisorción de adsorción-desorción de N₂. El soporte 5Mn95Ti-3 presentó una isoterma de adsorción-desorción del tipo IV (Figura 4.3), con un tamaño de poro de 16 nm asociados a sólidos mesoporosos según la IUPAQ, pero con una baja área superficial como se muestra en la Tabla 4.2. El soporte 5Mn95Ti-3 presenta una histéresis de tipo H1 característica de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes.

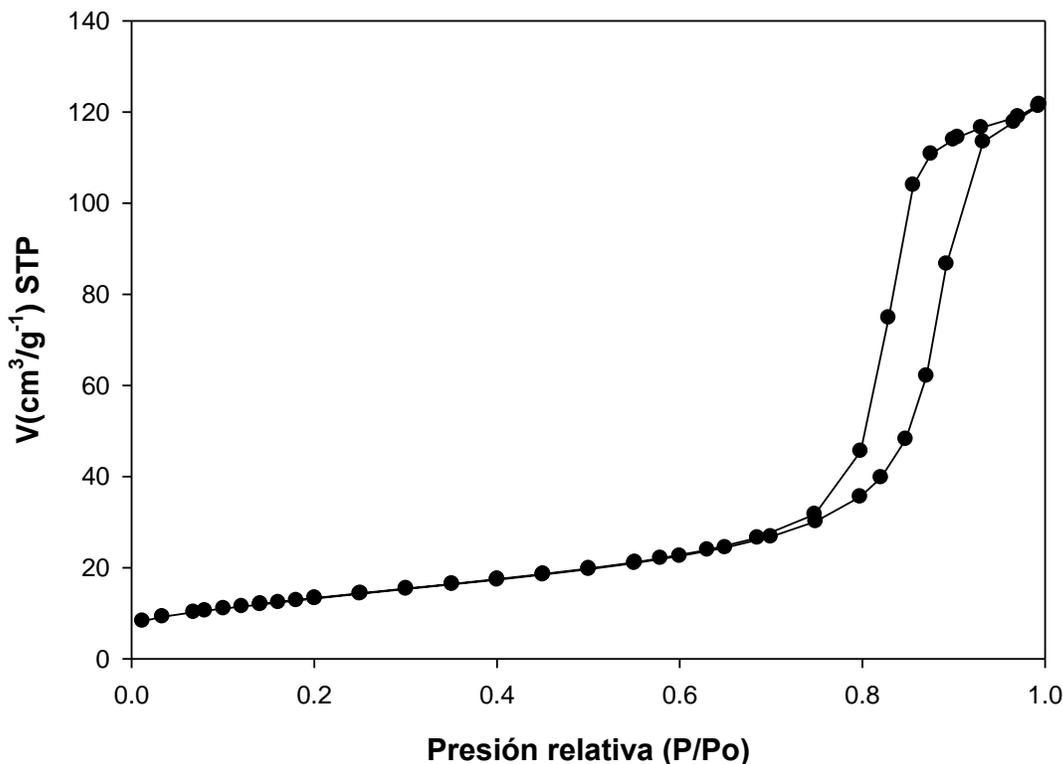


Figura 4.3. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-3.

Debido a que los cloruros son difíciles de eliminar del sólido aun calcinado se regresó a los precursores originales. Con los precursores empleados al inicio y sin utilizar el metanol, debido a que se requiere utilizar alcoholes más voluminosos para lograr volúmenes de poros más grandes y mejores áreas superficiales, pero que disuelvan al acetato de manganeso y al isopropóxido de titanio. Con el 1-propanol se mejoró el área con respecto a los soportes anteriores (Tabla 4.2), pero se formó el soporte por medio de la precipitación, llamado 5Mn95Ti-4. El soporte 5Mn95Ti-4 muestra una isoterma del tipo IV, con un tamaño de poro de 8.7 nm, la isoterma se muestra en la Figura 4.4. La histéresis que presenta es de tipo H2 característica de sólidos con poros cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas. La forma y tamaño es no uniforme.

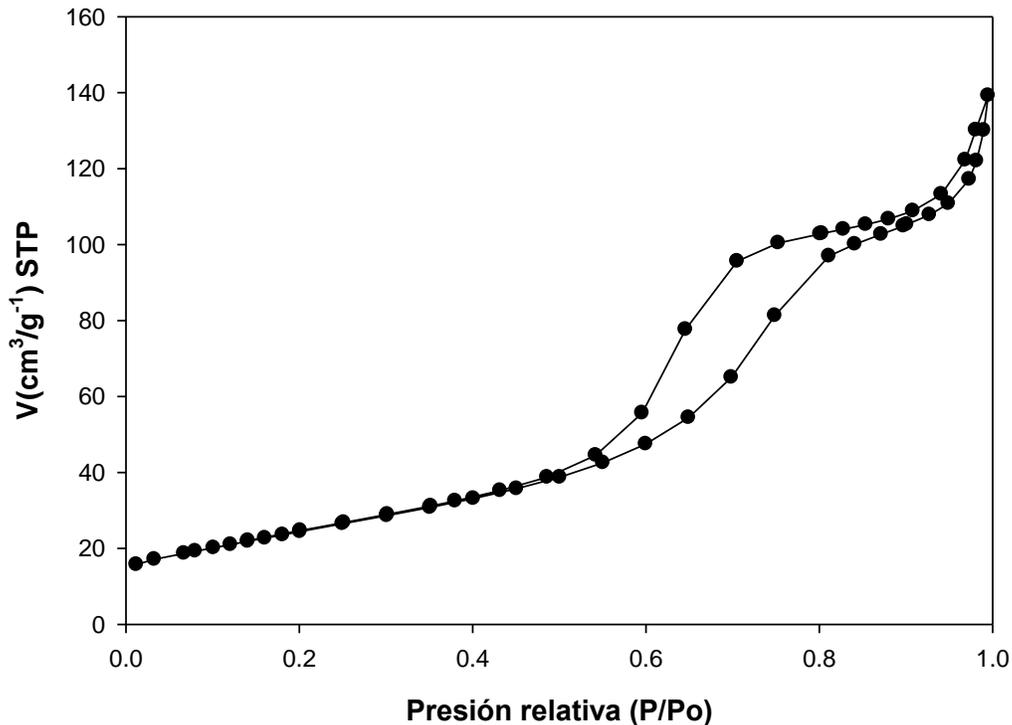


Figura 4.4 Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-4.

Se optó por utilizar el isopropanol, dejando a los precursores en agitación por más tiempo para disolverlos y posteriormente se obtuvo la formación del gel al realizar la hidrólisis a la mezcla. Obteniéndose un sólido con mejores propiedades texturales que los anteriores. El sólido que se formó se nombró 5Mn95Ti-5. El soporte 5Mn95Ti-5 presenta una isoterma del tipo IV, con un tamaño de poro de 9.3 nm, pero un mayor volumen de poro que los sólidos anteriores. La Figura 4.5 muestra la isoterma de adsorción-desorción del soporte 5Mn95Ti-5.

En la Tabla 4.2 podemos observar que la modificación en el método de preparación influye para formar sólidos con determinadas propiedades texturales. El último sólido optimizó el área superficial así como el volumen y el tamaño de poro en comparación con lo reportado por S. Matsuda y colaboradores [6].

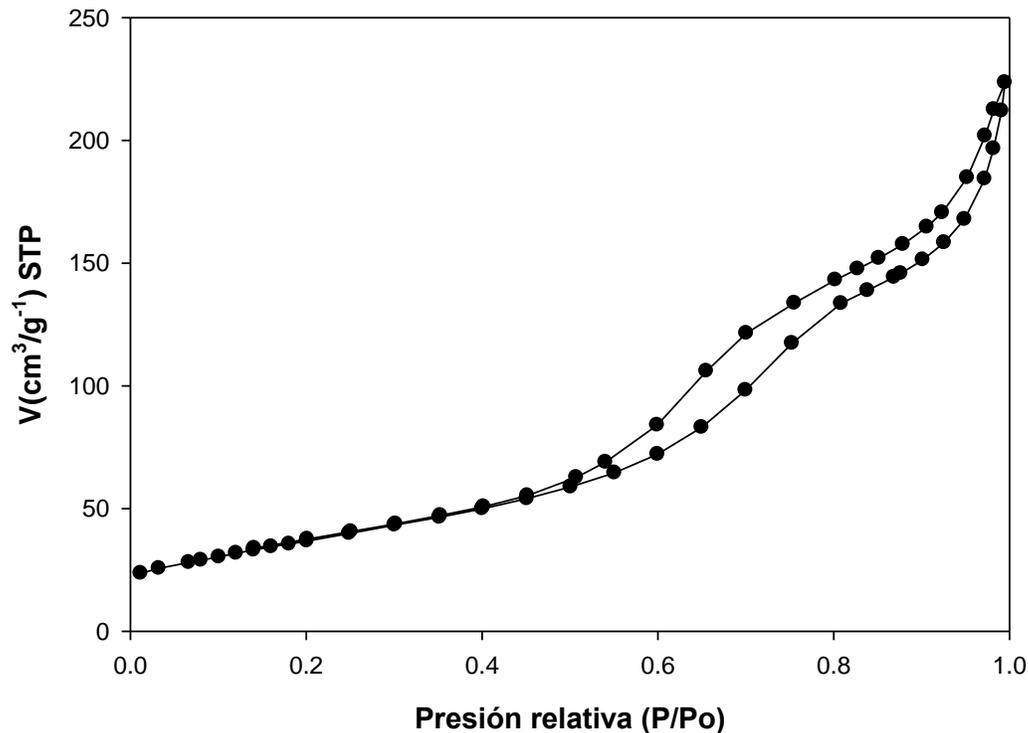


Figura 4.5 Isothermas de adsorção-desorção de N₂ de los sólidos 5Mn95Ti-5.

Tabla 4.2 Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MnO_x-TiO₂ calcinados a 823 K.

Soportes	Área BET (m ² g ⁻¹)	V. de poro (cm ³ g ⁻¹)	T. prom. de poro (nm)	Solventes	Método
5Mn95Ti-1	72	0.17	9.5	MtOH + 1-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-2	65	0.19	11.7	MtOH + 2-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-3	47	0.19	16	MnCl ₂ (como precursor)	Sol-gel
5Mn95Ti-4	86	0.19	8.7	1-PrOH	Precip.
5Mn95Ti-5	130	0.3	9.3	2-PrOH	Sol-gel

La técnica sol gel provee a los sólidos de mejores propiedades texturales que los sólidos preparados por medio de la precipitación, en el caso de los dos sólidos sintetizados por sol-gel la diferencia ocurre por el uso de diferentes precursores de manganeso, resaltando que la sal de cloruro de manganeso provoca menor área superficial y además se tiene que calcinar con corriente de aire para eliminar los cloruros del sólido. Después de analizar los parámetros morfológicos de los soportes sintetizados por distintas vías, se descarta el uso de los soportes con menos área superficial para la síntesis de los catalizadores.

El soporte 5Mn95Ti-5 con área superficial de 130 m²g⁻¹ y mejores propiedades morfológicas se utilizará como soporte para los catalizadores.

4.2 Efecto del contenido de Mn sobre la carga superficial de los óxidos mixtos MnO-TiO₂: Potencial- ζ .

En la Figura 4.6 se muestra la variación del potencial- ζ de las soluciones coloidales el soporte 5Mn95Ti en donde se puede observar que entre un pH = 2 y un pH = 5 el potencial- ζ disminuye, debido a un aumento de hidroxilos. Posteriormente, comienza a incrementar alrededor de un pH = 7, este aumento se puede asociar a la transformación de TiO₂ a Ti(OH)₄ [7]. Entre un pH=8 y 12, el potencial- ζ disminuye proporcionalmente con el aumento del pH, lo que indica que existe una adsorción física de OH⁻ hasta que a un pH aproximado a 8.4 la superficie se carga negativamente [8].

De acuerdo a lo explicado en el capítulo anterior donde se determina que el *p.i.e.* es el mismo que el punto de cero carga [9]. Este soporte presenta un punto de carga cero de 8.4, por lo cual se considera básico. La adición de Mn al TiO₂ aumenta drásticamente el punto de carga cero, ya que está reportado que el TiO₂ presenta un punto de carga cero entre 4 y 5.

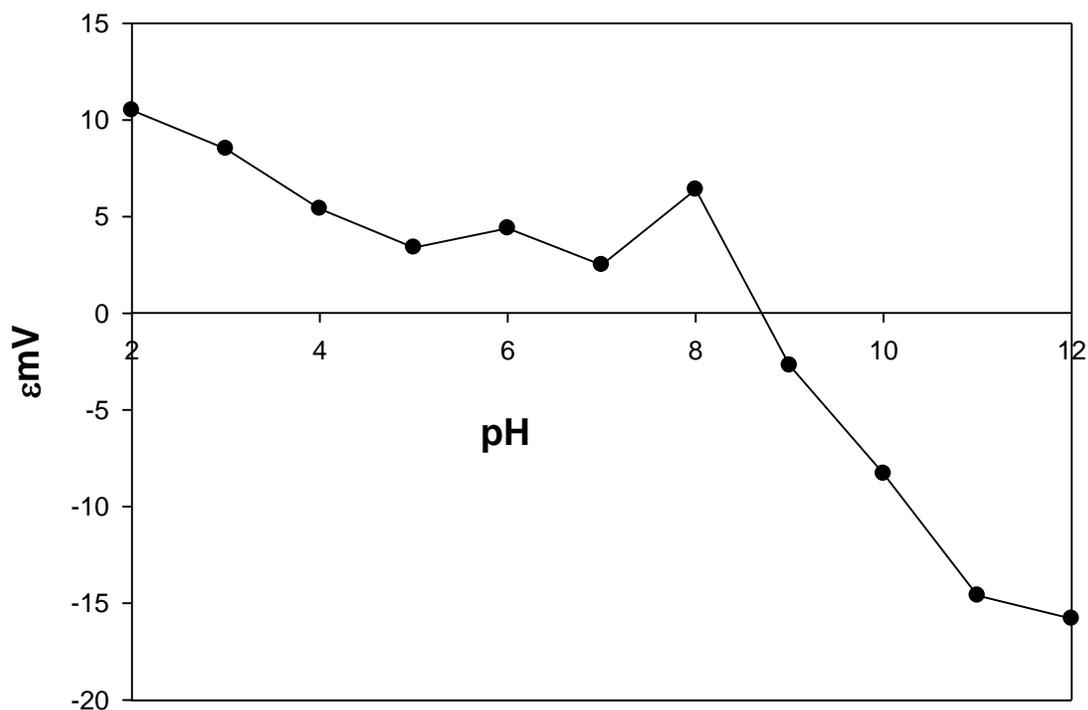


Figura 4.6 Variación del potencial ξ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 gramos del soporte 5Mn95Ti en una solución de 0.1M de KOH.

4.3 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de soportes de óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃.

La Figura 4.7 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los óxidos mixtos de MnO-TiO₂. Esta figura muestra los espectros de los sólidos identificados como 5Mn95Ti-anatasa, 5Mn95Ti-rutilo y 5Mn95Ti-cloruros, en los cuales el TiO₂ se encuentra en su fase anatasa, rutilo y el soporte sintetizado a partir de cloruro de manganeso como precursor, respectivamente.

Los espectros de los soportes en su fase anatasa y rutilo no tienen mucha diferencia, aunque el soporte en fase anatasa fue sintetizado en solución de isopropanol y el soporte en su fase rutilo en solución de 1-propanol.

En la Figura 4.7 se observa una banda de absorción principal centrada en 330 nm y una banda ancha de menor intensidad centrada en 530 nm, que abarca casi toda la gama del espectro visible. De acuerdo con la literatura, la primera absorción es asociada con una transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$, mientras que la segunda se atribuye a bandas de absorción mal resueltas (transiciones d-d) originadas a partir de especies de Mn(III) y Mn(IV) [10-13]. La literatura [10] muestra que los máximos que se forman en el rango de 500 a 610 nm (20000 a los 16400 cm^{-1}) corresponden a transiciones d-d para el Mn^{2+} y Mn^{3+} . La transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ para Mn^{2+} y la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ para Mn^{3+} . El máximo de la banda centrada en 530 nm (18868 cm^{-1}) nos sugiere que el estado promedio del manganeso en este tipo de soportes es el Mn^{3+} .

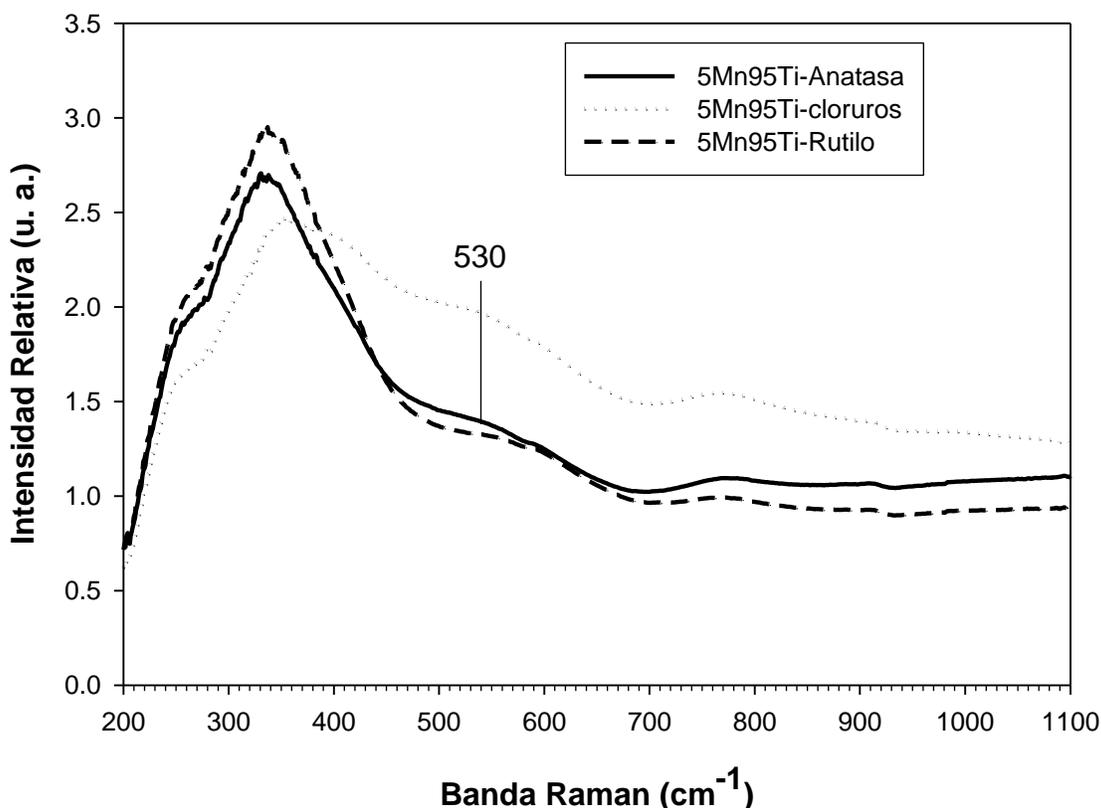


Figura 4.7 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes de óxidos mixtos de MnO-TiO₂ calcinados a 823 K.

En la Figura 4.7 también se observa que al sintetizar el sólido con MnCl₂ como precursor, la intensidad de la banda crece, esto debido a que las especies de Mn²⁺ presentes en el soporte se oxidan a Mn³⁺ [10].

4.4 Espectroscopía Raman.

La Figura 4.8 muestra el Raman del sólido 5Mn95Ti-4, mostrando un espectro característico para el TiO₂ en su fase rutilo, con bandas anchas a 610, 445 y 240 cm⁻¹[1], recordando que este sólido fue sintetizado con el 1-propanol como disolvente del acetato de manganeso y del isopropóxido de titanio. El espectro no muestra bandas para el manganeso lo que nos sugiere que se trata de manganeso IV.

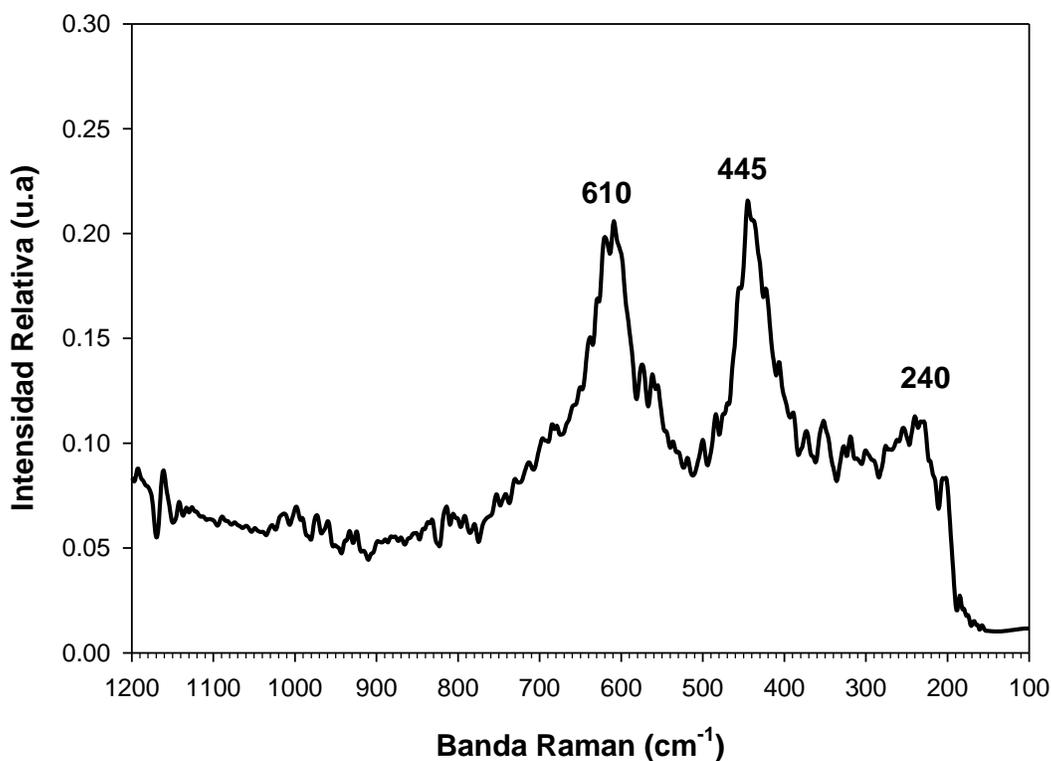


Figura 4.8 Espectros Raman de catalizadores NiMo, impregnados a pH=9, secados a 393 K y calcinado a 823 K.

Por otro lado, la Figura 4.9 muestra el espectro Raman del sólido 5Mn95Ti-5, con bandas características para el TiO₂ en su fase anatasa en 630, 510, 400, 350, y 200 cm⁻¹[1]. Este sólido fue sintetizado por el método sol-gel usando el alcohol isopropílico como disolvente de los precursores, mostrando el cambio de fase para el óxido de titanio en los dos espectros.

La formación de las dos fases ocurrió debido a el cambio del disolvente y no por un incremento en la temperatura de calcinación como lo reporta Hua Chang y Pei Jane Huang [1].

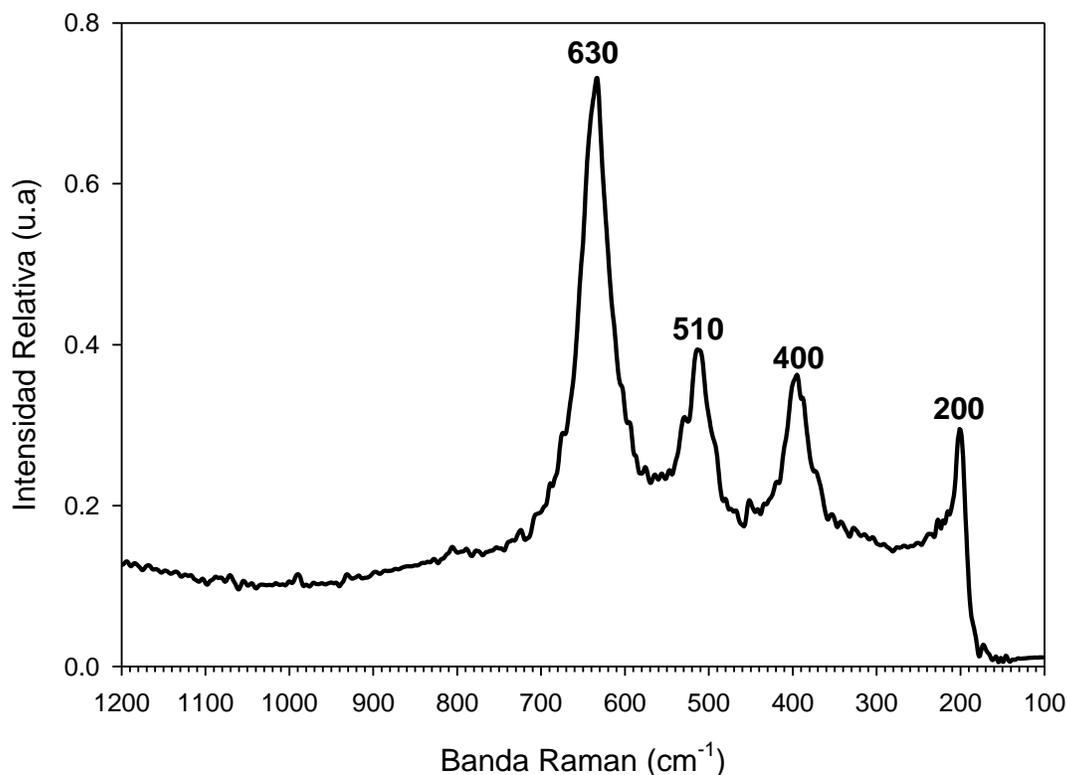


Figura 4.9 Espectros Raman del soporte 5Mn95Ti calcinado a 823 K.

4.5 Conclusiones parciales

De acuerdo a lo discutido en este capítulo se concluye que el método de síntesis de los soportes es determinante en las propiedades del sólido que se forme. El uso de un disolvente por otro puede cambiar la estructura cristalina del soporte, debido a que puede formar parte de la celda cristalina y con esto provocar un arreglo distinto al sólido que no lo contiene. En este caso el uso de isopropanol como disolvente permitió la formación de un gel y que el sólido formado después de la calcinación tuviera una alta área superficial con fase anatasa para el óxido de titanio. Mientras que utilizando el 1-propanol el sólido precipita y forma la fase rutilo del TiO₂.

Los espectros de reflectancia difusa de UV-Vis, muestran como la banda principal se recorre hasta centrarse a 330 nm a diferencia de los soportes de Mn-Al donde la banda se encuentra centrada en 250 nm. La banda que en el soporte de Mn-Al está centra en 470 nm se recorrió hasta 530 nm en este soporte. Lo que indicó que el manganeso presenta diferentes estados oxidación en comparación con los soportes de Mn-Al. En este caso el manganeso se encuentra como Mn(II) y Mn(III). Basandose en el máximo de la banda en 530 nm, se propone que el estado de oxidación predominante es el Mn (III).

El pH se aumento hasta un 8.4, a diferencia de los sólidos formados con otras mezclas de óxidos que contienen titanio y que son mas ácidos.

4.6 Bibliografía.

- [1] H. Chang, P. Jane; *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 97.
- [2] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijama, N. Kosugi, H. Karuda, *J. Catalysis* 138 (1992) 746.
- [3] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207 (2002) 361.
- [4] T. C. Ho, *Catal. Today*, 98 (2004) 3.
- [5] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [6] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catalysis*, 23 (1983) 149.
- [7] J. M. M. Llorente, V. Rives, P. Malet, F. J. Gil-Llambias, *J. of Catalysis*, 135 (1992) 1-12.
- [8] A. G. Parks, *Chem. Rev.*, 65 (1965) 177.
- [9] J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science: Principles and applications"
Editors R. H. Ottewill, R. L. Rowell "Colloid Science Series" of Academic Press, London, 1981.
- [10] W. Sjoerd Kijlstra, E.K. Poels, A. Bliet, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 309.
- [11] S. Velu, N. Shah, T.M. Joythi, S. Sivasanker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 61.
- [12] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Sci.* 8 (1998) 2525.
- [13] J.S. Kiurski, D.Z. Obadovis, E.E. Kis, R.P. Marinkovic-Neducin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 359.
-
-

CAPÍTULO 5

5. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales.

Las estructuras superficiales que se encuentran en los catalizadores de óxidos de níquel-molibdeno dependen de la estructura y composición del soporte, así como de las sales precursoras, el pH de la solución de impregnación, la cantidad depositada sobre el soporte y la temperatura de calcinación. Estas variables modifican la estructura del Mo y Ni superficiales. Las estructuras superficiales principalmente poseen simetría local tetraédrica como el ión MoO_4^{2-} ; octaédrica como los iones heptamolibdato $Mo_7O_{24}^{6-}$ y octamolibdato $Mo_8O_{26}^{4-}$; o bien, como cristales de molibdeno MoO_3 . Los óxidos de níquel pueden encontrarse como complejos de $[Ni^{2+}6O^{2-}]$ y $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ con simetrías locales octaédrica y tetraédrica respectivamente [1].

Algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular de estas estructuras son: la espectroscopía Raman [2, 4-5, 6-9] y la espectroscopía de reflectancia difusa Ultra Violeta-Visible (ERD-UV-Vis) [6, 10-14]. Estas técnicas permiten seguir el comportamiento de las especies de Ni y Mo desde que están en solución, en la impregnación y calcinación, por lo cual, se obtiene información de los cambios que sufren las especies de Ni y Mo en contacto con el soporte y, permitiendo estudiar el efecto del soporte.

5.1 Caracterización por espectroscopía de absorbancia UV-Visible de las soluciones de impregnación.

Los espectros de absorbancia UV-Vis de las soluciones de Ni y Mo ajustando el pH a 9 y 6 fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (Figura 5.1). En la región situada entre 200-400 nm se observan las especies de molibdeno con simetría tetraédrica (260-280 nm) y octaédrica (300-320 nm) [6].

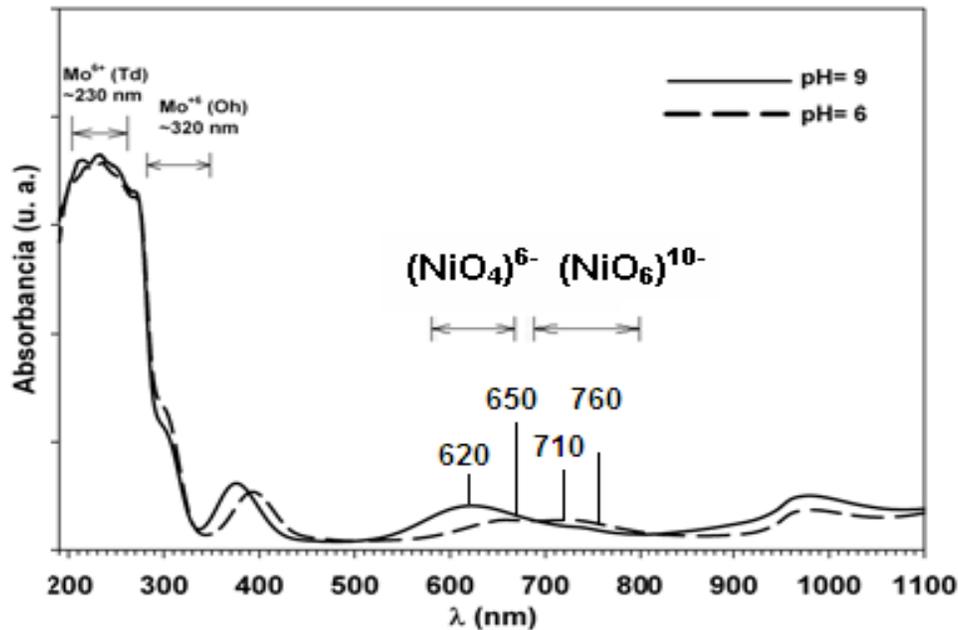


Figura 5.1 Espectros de absorción UV-vis de soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en función del pH, a 25 °C.

A fin de observar las especies de Ni, la Figura 5.2 muestra una ampliación de la Figura 5.1 en la región entre 400-1100 nm. Las bandas alrededor de 620 y 650 nm se asignan al complejo $(NiO_4)^{6-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 710–760 nm pueden ser asignadas al ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica $(NiO_6)^{10-}$ [14]. La Figura 5.2 muestra una ampliación de la Figura 5.1 comprendiendo la región entre 400-1100 nm. La cual puede ser usada para determinar la simetría local de los iones níquel en solución y en el soporte. La asignación de las bandas de absorción de las soluciones de impregnación se realizó en base a la referencia publicada por Lepetit et col. [14]. Las bandas alrededor de 620 y 660 nm se asignan al complejo $(NiO_4)^{6-}$ y al ión Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 730 y 740 nm se asignan al complejo $(NiO_6)^{10-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica. La solución de impregnación a pH = 9 muestra una banda de absorción intensa alrededor de 620 nm, lo que sugiere que a pH básicos, los complejos $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ predominan en la disolución de impregnación.

En la solución de impregnación a $pH=6$, las bandas de absorción aproximadamente a 620 y 660 nm son similares y se atribuyen a los complejos $[Ni^{2+}4O^{2-}]$ y $[Ni^{2+}6O^{2-}]$, respectivamente.

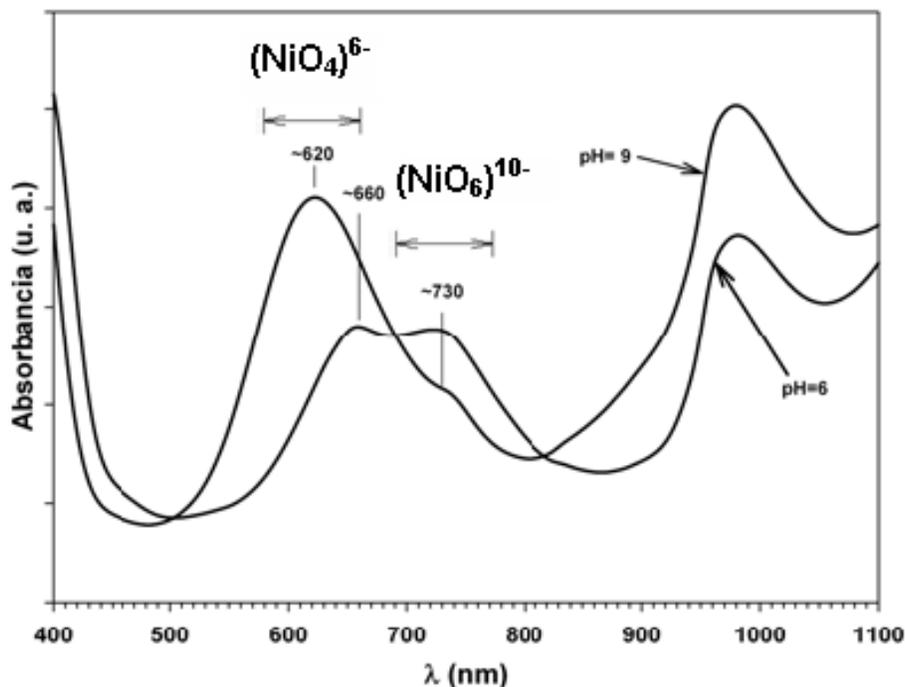


Figura 5.2 Espectros de absorción visible (400-1100 nm) de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T=25$ °C.

5.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $MnO-Al_2O_3$.

La Figura 5.3 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores Mo y NiMo soportados en $MnO-Al_2O_3$ impregnados a un pH de 7 y 9, secados a 120 °C. La banda ancha centrada en 470 nm que se atribuye a bandas de absorción mal resueltas (transiciones d-d) originadas a partir de especies de Mn(III) y Mn(IV) [15-18].

Las bandas en 260 y 290 nm que se podrían atribuir a especies de molibdeno con simetría tetraédrica según Jeziorowski [19], en realidad estas bandas pueden traslaparse con las originadas por las transferencias de carga de $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ [15-18], ya que están presentes en el espectro del soporte y solamente se hacen un poco más intensas para los espectros de los catalizadores debido a la adición de molibdeno.

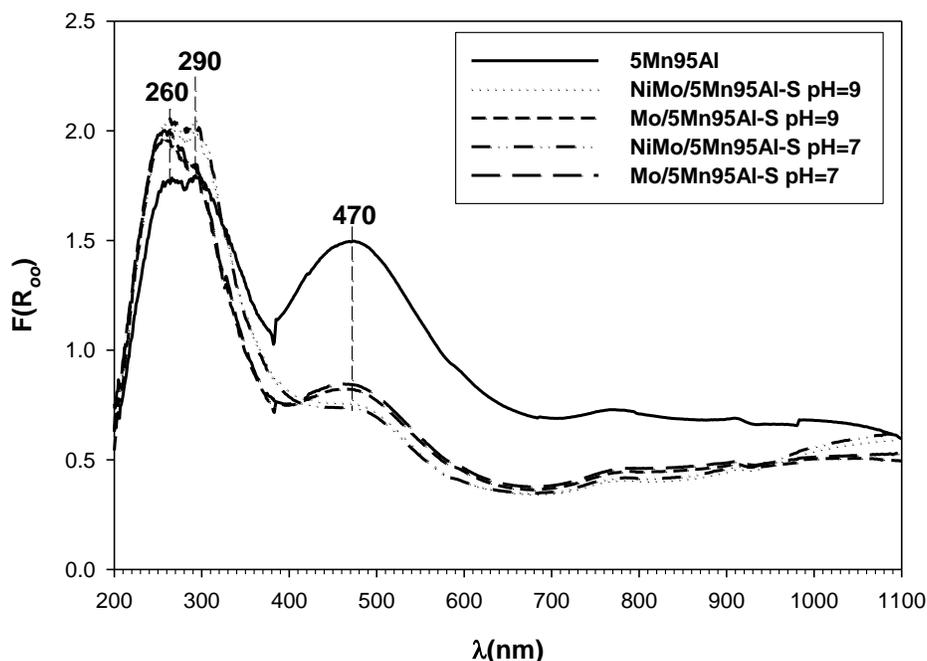


Figura 5.3 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Al y de los catalizadores Mo y NiMo/ 5Mn95Al secos a 393 K e impregnados a un pH = 7 y 9.

Los espectros de los catalizadores de Mo/5Mn95Al impregnados a pH = 7 y 9 mostrados en la Figura 5.3, muestran que la intensidad de la banda en 470 nm disminuye cuando el soporte es impregnado con molibdeno. Lo cual sugiere que las especies de molibdeno se depositan sobre el manganeso. Los espectros de los catalizadores NiMo/5Mn95Al impregnados a pH de 7 y 9, presentados en la misma figura, muestran que al impregnar con níquel y molibdeno la intensidad de la banda disminuye aun más debido a una mayor cantidad de especies depositadas sobre el manganeso.

En la Figura 5.4 se muestran los ERD-UV-Vis de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en $MnO-Al_2O_3$ impregnados a un pH de 7 y 9, calcinados a 400 °C. En esta figura se observa al igual que en la Figura 5.3, las bandas en 260 y 290 nm atribuidas a las transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$. La banda ancha de menor intensidad centrada en 470 nm y que abarca casi todo el espectro visible, sufre el mismo fenómeno que en los catalizadores secos. La intensidad de esta banda disminuye al impregnar el soporte con molibdeno y níquel, pero a diferencia de los catalizadores secos, la calcinación de los catalizadores provoca un incremento en la intensidad, tanto de la banda en 260 y 290 nm como de la banda en 470 nm. Este incremento en la intensidad de las bandas se debe a una interacción mayor de las especies de óxidos superficiales con el soporte y por ende con el manganeso [20].

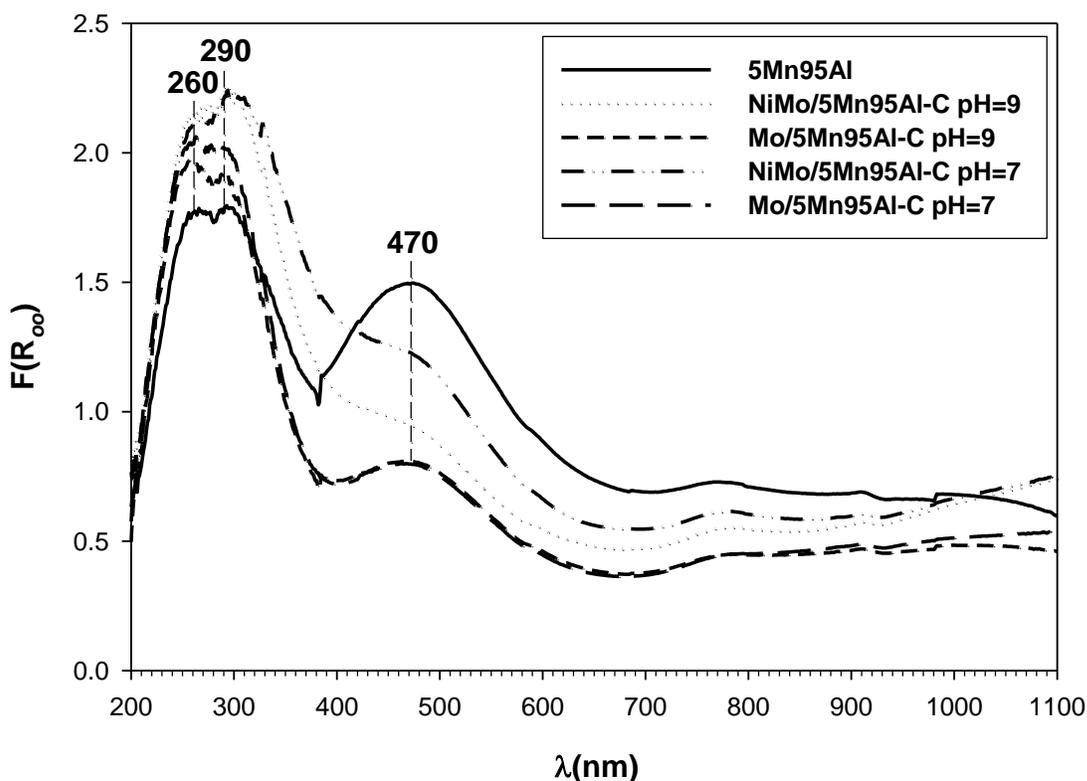


Figura 5.4 Espectros de RD-UV-Vis del soporte 5Mn95Al y de los catalizadores Mo y NiMo/5Mn95Al calcinados a 673 K e impregnados a un pH = 7 y 9.

Los sólidos de los catalizadores impregnados con níquel y molibdeno deberían presentar bandas en 642 y 750 nm, asociadas con las transiciones ${}^3T_1(F) \rightarrow {}^3T_1(P)$ y ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$, indicando la formación de especies $[Ni^{2+} 4O^{2-}]$ y $[Ni^{2+} 6O^{2-}]$, respectivamente [14]. Sin embargo, estas bandas se traslapan con la banda ancha centrada en 470 nm originada por el soporte.

La Figura 5.5 muestra los espectros de los catalizadores Mo/10Mn90Al y NiMo/10Mn90Al impregnados a $pH = 9$, secos, donde se presenta el mismo fenómeno que provoca la disminución en la intensidad de la banda centrada en 475 nm al ser impregnado el soporte con Mo y con NiMo.

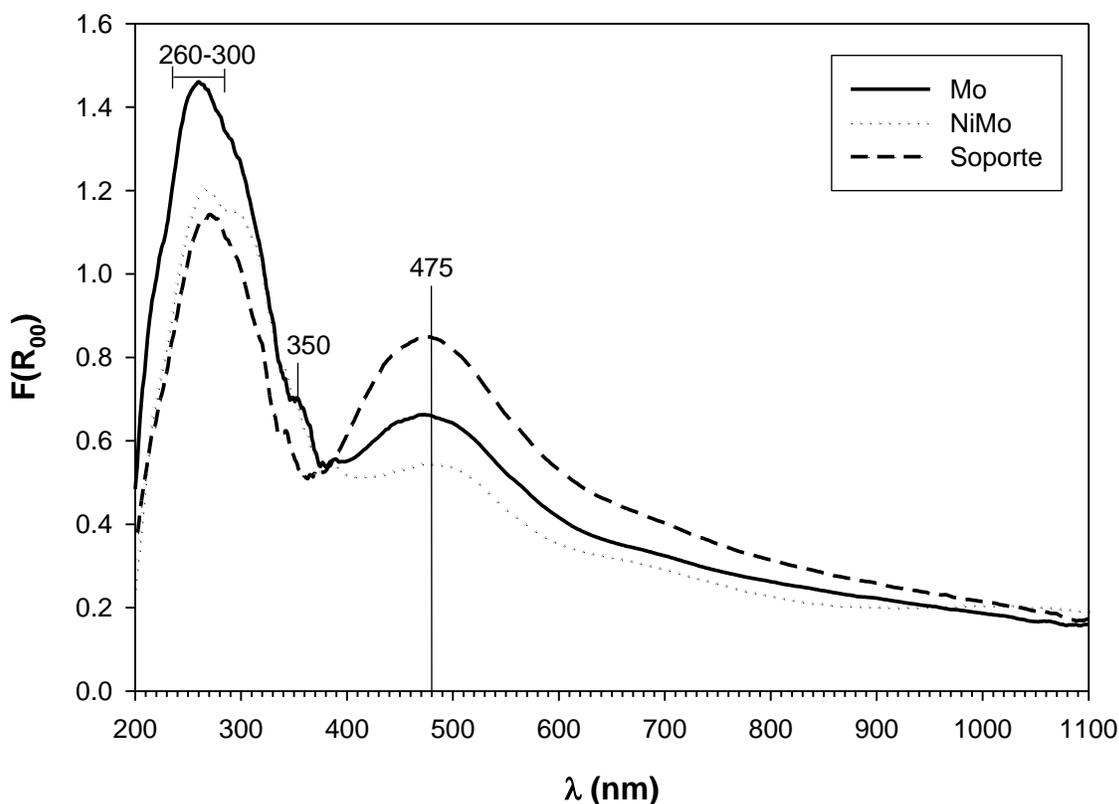


Figura 5.5 Espectros de RD-UV-Vis del soporte 10Mn90Al y de los catalizadores Mo y NiMo/10Mn90Al secos a 393 K e impregnados a un $pH = 9$.

Cuando el catalizador NiMo/10Mn90Al es calcinado, la intensidad de la banda situada en 475 nm se incrementa (Figura 5.6). Esto debido a un reacomodo de las especies superficiales de Ni y Mo soportadas sobre el manganeso.

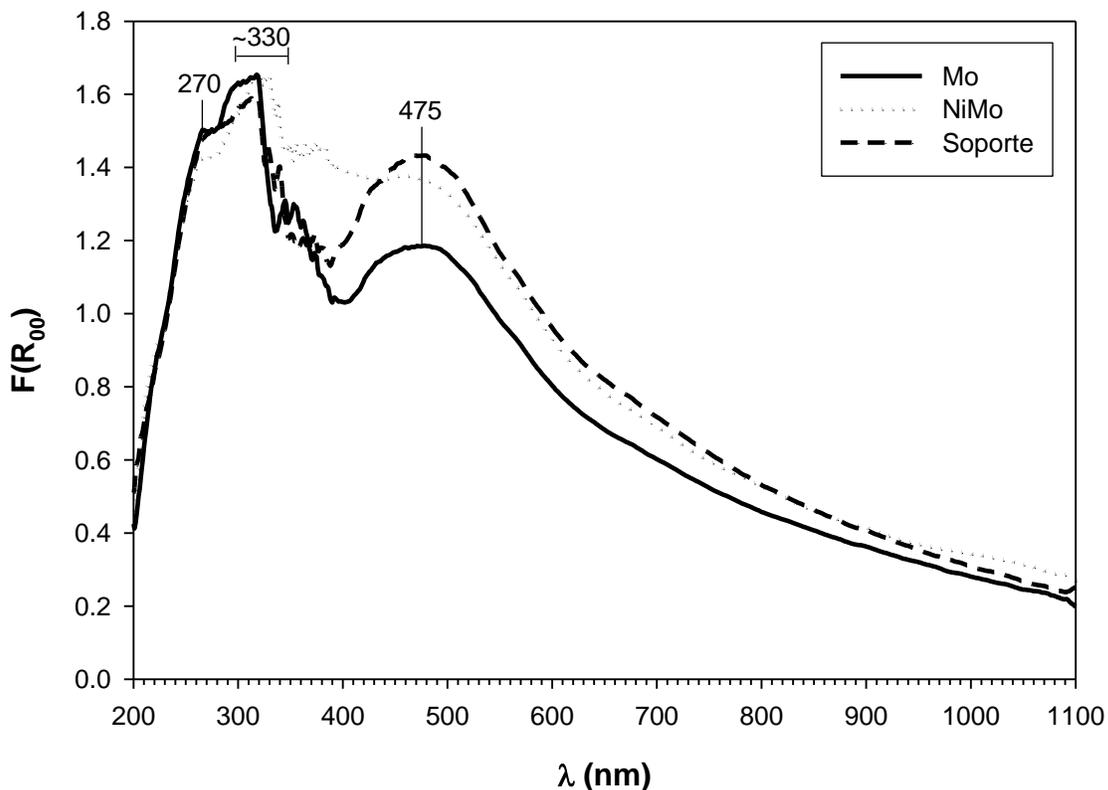


Figura 5.6 Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores Mo y NiMo/10Mn90Al impregnados a un pH= 9 y calcinados a 673 K.

La EDR-Uv-Vis sugiere que el Mo y Ni se adsorben sobre el Mn. Sin embargo, no es posible distinguir un efecto de la concentración de Mn ni del pH de la solución de impregnación sobre las especies de Ni o Mo. La utilización de otras técnicas ayudaría a despejar esta incógnita. También por medio de estudios de la evaluación catalítica con diferentes sistemas, como NiMnMo/soporte, NiMn/soporte o MoMn/soporte, se puede llegar a saber cual es el efecto del manganeso en el catalizador y sobre que átomos.

5.3 Caracterización por espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación.

La concentración de especies MoO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$ y $Mo_8O_{26}^{4-}$ en solución depende del pH. La Figura 5.7 muestra los espectros de las soluciones en función de pH de la solución. Los tres espectros muestran una banda a 1045 cm^{-1} , que corresponde a los iones NO_3^- provenientes de la sal de níquel [21]. El espectro Raman a $pH = 9$ muestra bandas vibracionales en orden descendente de intensidad, a 897, 300 y 312 cm^{-1} , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica: MoO_4^{2-} . La solución de impregnación con $pH = 5.6$ muestra bandas a 230, 210 y 945 cm^{-1} , las cuales se atribuyen al ión $Mo_7O_{24}^{6-}$, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica. La solución a $pH = 3.9$ presenta bandas a 200 y 965 cm^{-1} , que se asocian a la especie $Mo_8O_{26}^{4-}$, también octaédrica [22].

Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas vibracionales en Raman en las regiones entre $890-1000$ y $830-970\text{ cm}^{-1}$ son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal $Mo=O$, respectivamente. Las bandas a ~ 560 y 210 cm^{-1} son asignadas los modos de estiramiento simétrico $Mo-O-Mo$ y deformación de $Mo-O-Mo$, respectivamente [23].

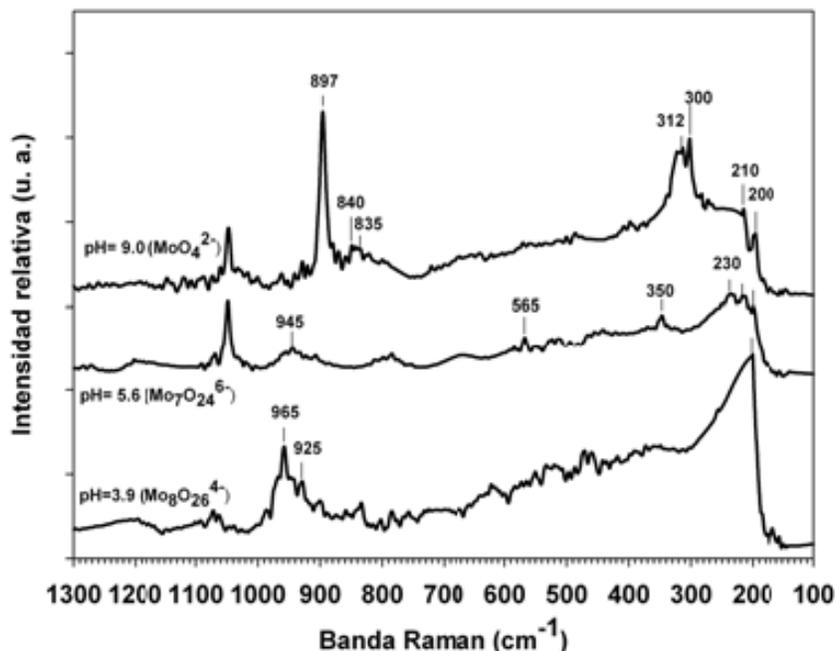


Figura 5.7 Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en función del pH, a 25 °C.

5.4 Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos $MnO-Al_2O_3$.

5.4.1 Catalizadores Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.

En la Figura 5.8 se muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo/5Mn95Al-S (seco) y Mo/5Mn95Al-C (calcinado), impregnados a un pH=7. El espectro del soporte no presenta bandas, permitiendo asignar las bandas de vibración a las especies de molibdeno superficiales. La Figura 5.8 muestra una banda principal para el catalizador seco a 930 cm^{-1} , y para el catalizador calcinado una banda a 940 cm^{-1} . A simple vista se puede observar que la banda no sufre un cambio considerable entre un catalizador y otro, sin embargo cuando se realiza una ampliación como se muestra en la Figura 5.9, se observa un cambio considerable. Las bandas que se presentan entre $100\text{ y }400\text{ cm}^{-1}$ tampoco se pueden elucidar de manera exacta.

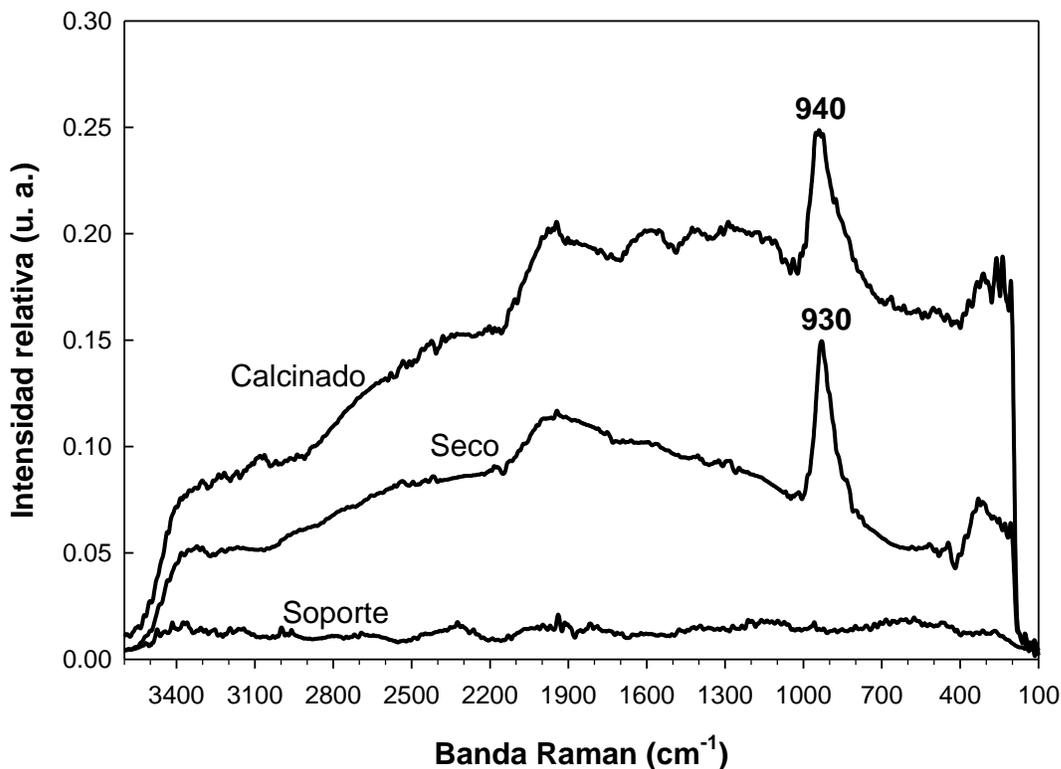


Figura 5.8 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

La Figura 5.9 muestra una ampliación de la figura 5.8, en donde el espectro del catalizador seco muestra bandas a 210, 250 y 930 cm^{-1} las cuales se asignan a la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$. El espectro del catalizador calcinado muestra, además de la banda a 930 cm^{-1} , las bandas a 952 y 940 cm^{-1} . La banda en 952 se asocia a la especie $Mo_8O_{26}^{4-}$.

Para los catalizadores mostrados en la Figura 5.9 las bandas que corresponden a los modos de vibración del enlace Mo=O, están en 927, 940 y 952 cm^{-1} . Las bandas alrededor de 310-370 cm^{-1} corresponden al doblamiento del enlace terminal Mo=O, para este caso los catalizadores muestran bandas en 320 y 326 cm^{-1} . Las bandas en 210 y 230 cm^{-1} son asignadas a los modos de estiramiento simétrico y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente [2].

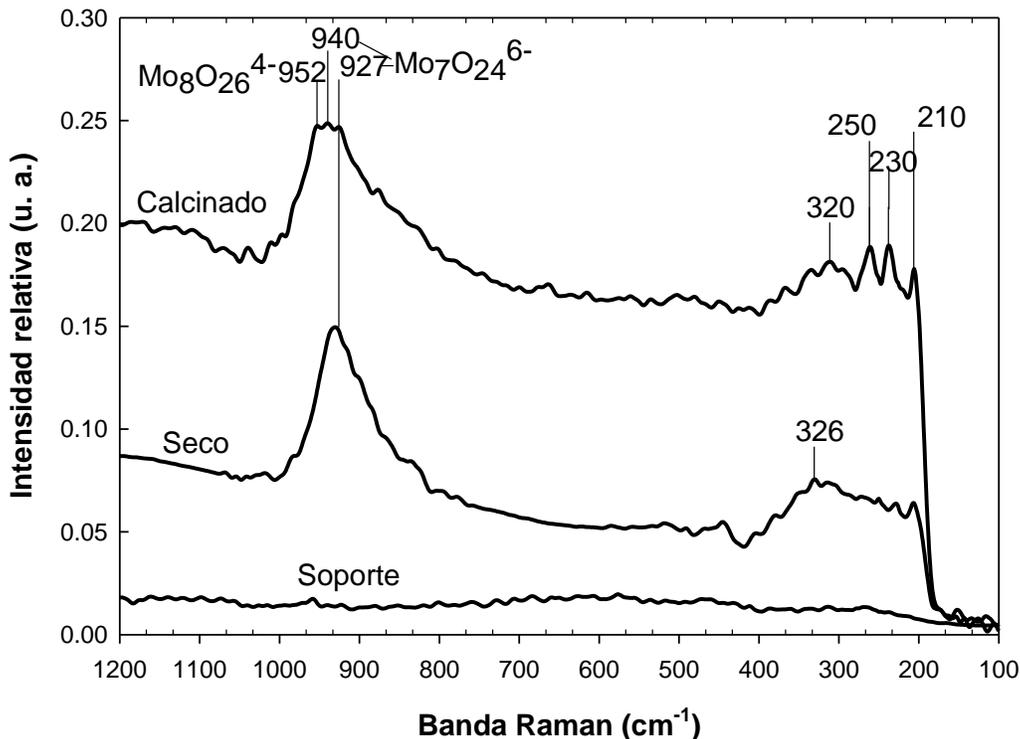


Figura 5.9 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

La banda centrada en 927 cm^{-1} para el catalizador Mo/5Mn95Al seco, se desplaza a 940 y 952 cm^{-1} para el catalizador Mo/5Mn95Al calcinado. Lo que sugiere una polimerización de la especie de $Mo_7O_{24}^{6-}$ a la especie $Mo_8O_{26}^{4-}$.

En la Figura 5.10 se muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo/10Mn90Al-S (seco) y Mo/10Mn90Al-C (calcinado), impregnados a un pH=7.

En esta figura se observa también una banda centrada en 3400 cm^{-1} , característica para el grupo hidroxilo, esta banda esta presente en el soporte, y en los catalizadores seco y calcinado. La banda en 3400 cm^{-1} sólo se observa en los catalizadores soportados en 10MnAl90, en todos los casos, impregnados a pH = 7 y 9, secos y calcinados.

La presencia de la banda en 3400 cm^{-1} en este soporte es debido a que al incrementar la concentración de manganeso en el soporte, el manganeso interacciona exclusivamente con los grupos hidroxilo en la superficie del soporte. A concentraciones menores al 4.5% en peso de manganeso, gran parte de las especies de manganeso esta presente en forma de especies aisladas. Por encima del 5% en peso, el manganeso interacciona exclusivamente con hidroxilos de la superficie del soporte [24].

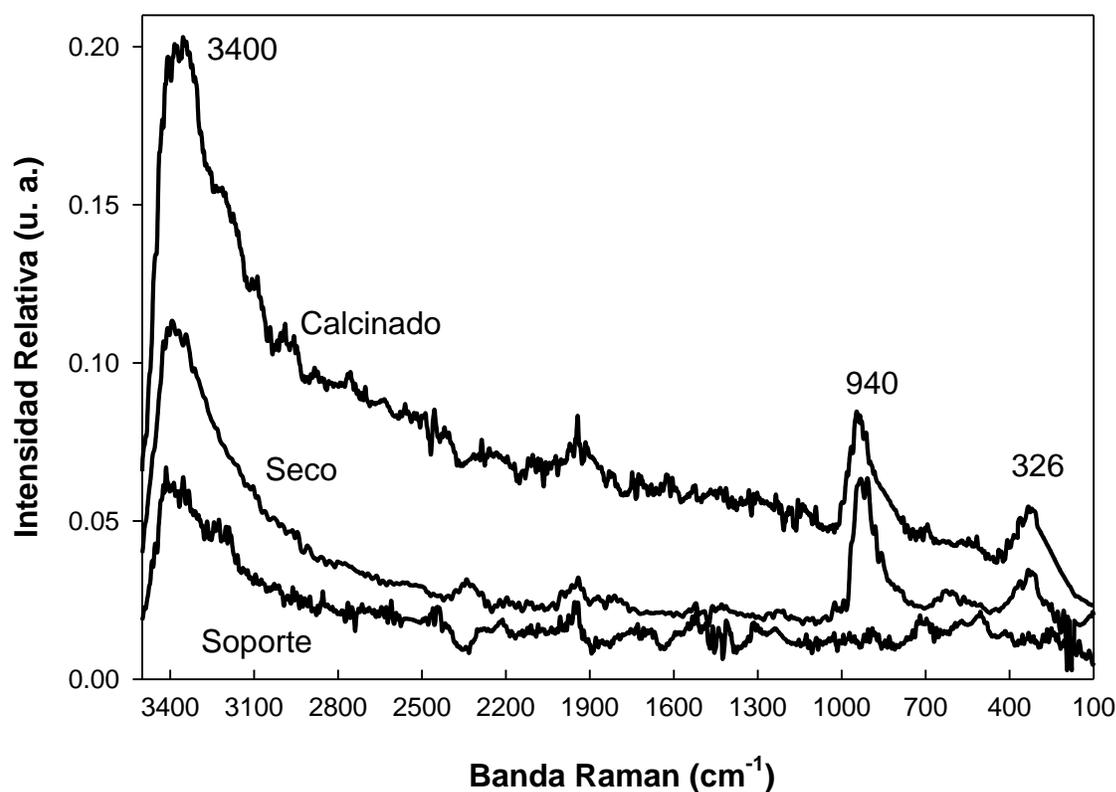


Figura 5.10 Espectros Raman de catalizadores Mo/10Mn90Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C

La Figura 5.8 muestra los catalizadores soportados en 5Mn95Al, y la banda en 3400 cm^{-1} no se encuentra presente en ninguno de los tres espectros, debido a que la concentración de manganeso en este soporte es aproximadamente del 5% en peso de manganeso en el sólido.

La Figura 5.11 muestra una ampliación de la figura 5.10, donde se observa que el catalizador calcinado presenta una banda en 940 cm^{-1} desplazada a altas bandas en comparación con las bandas a 930 y 910 cm^{-1} mostradas por el catalizador seco. Ambos catalizadores presentan la banda a 326 y 360 cm^{-1} asignadas al doblamiento del enlace $Mo=O$ de la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$.

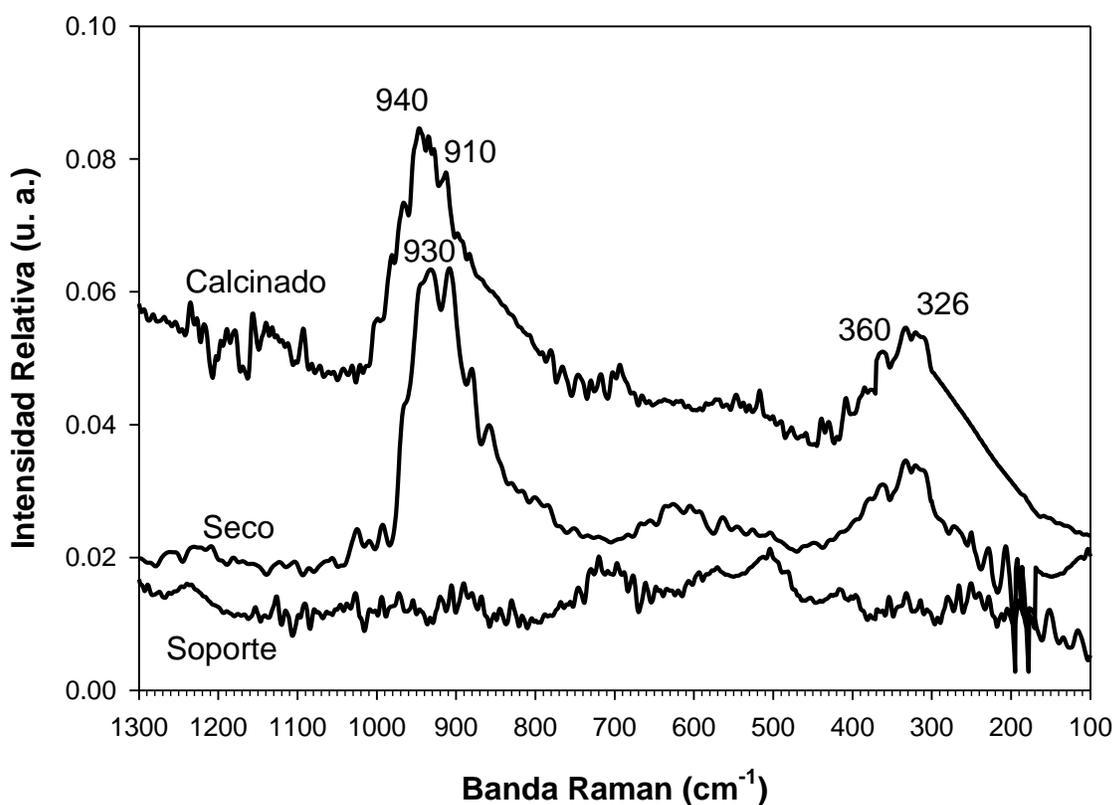


Figura 5.11 Espectros Raman de catalizadores Mo/10Mn90Al, impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C

Los catalizadores secos que contienen sólo molibdeno en su superficie no presentan grandes cambios en las bandas correspondientes al movimiento de tensión del enlace Mo=O, cuando estos son calcinados

5.4.2 Catalizadores NiMo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.

La Figura 5.12 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMo/5Mn95Al-S y NiMo/5Mn95Al-C, secado a 120°C y calcinado a 400°C respectivamente. En esta figura se observa que el catalizador calcinado presenta un espectro Raman distinto al que presentan los catalizadores mostrados con anterioridad, esto debido a un ruido que se adquiere en la señal durante la toma del espectro. En este caso es un ruido generado por la muestra, en el que se incluye emisiones ópticas no deseadas y generadas por la propia muestra como es el caso de fluorescencia, fenómeno que se produce si, al incidir un fotón sobre una molécula, este es absorbido por la molécula y la molécula pasa a un estado electrónico excitado donde permanece unas decenas de nanosegundos, para saltar a otro estado excitado pero de menor energía, liberando un fotón de frecuencia más baja que el incidente [25].

El sólido NiMo/5Mn95Al-C muestra una banda en 946 atribuidas a los modos de vibración simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo=O de la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$. El catalizador NiMo/5Mn95Al-S presenta una banda en 934 cm^{-1} atribuida también a la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$. Esto sugiere que el proceso de calcinación no afecta a las especies adsorbidas en la superficie del soporte.

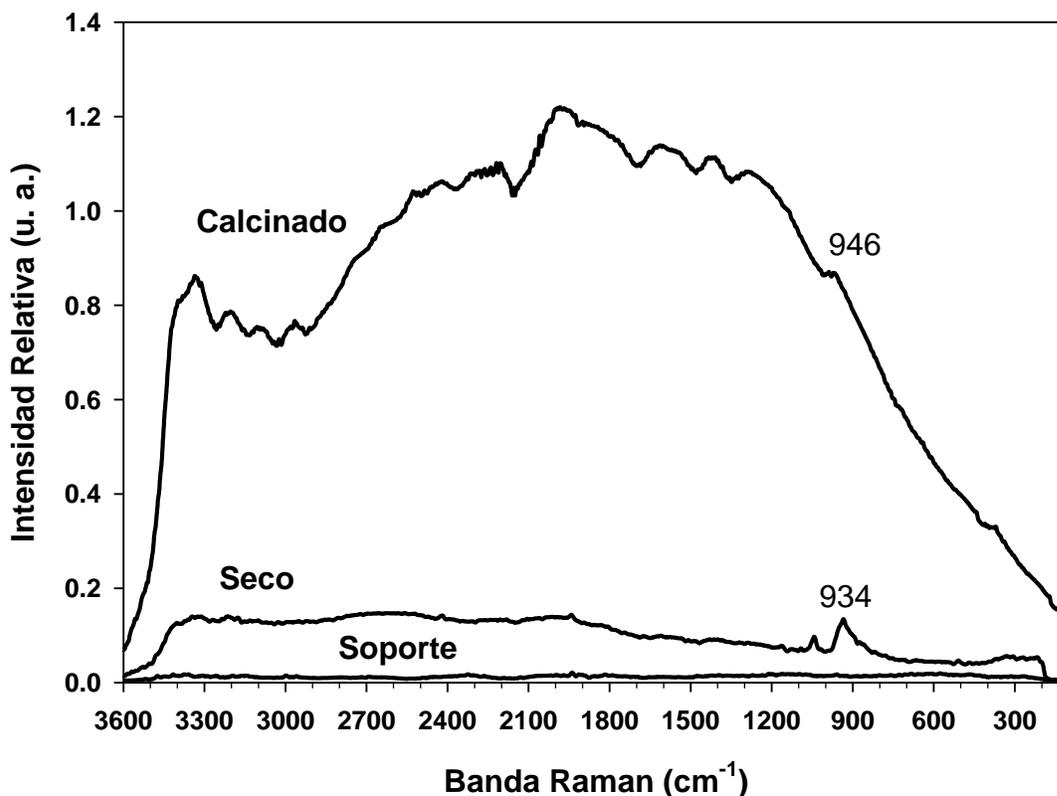


Figura 5.12 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

La Figura 5.13 muestra la ampliación de la Figura 5.12, donde podemos observar las bandas principales que presentan los catalizadores. En este caso el desplazamiento de la banda de 934 a 946 cm^{-1} , es mayor en comparación con los catalizadores que sólo contiene molibdeno.

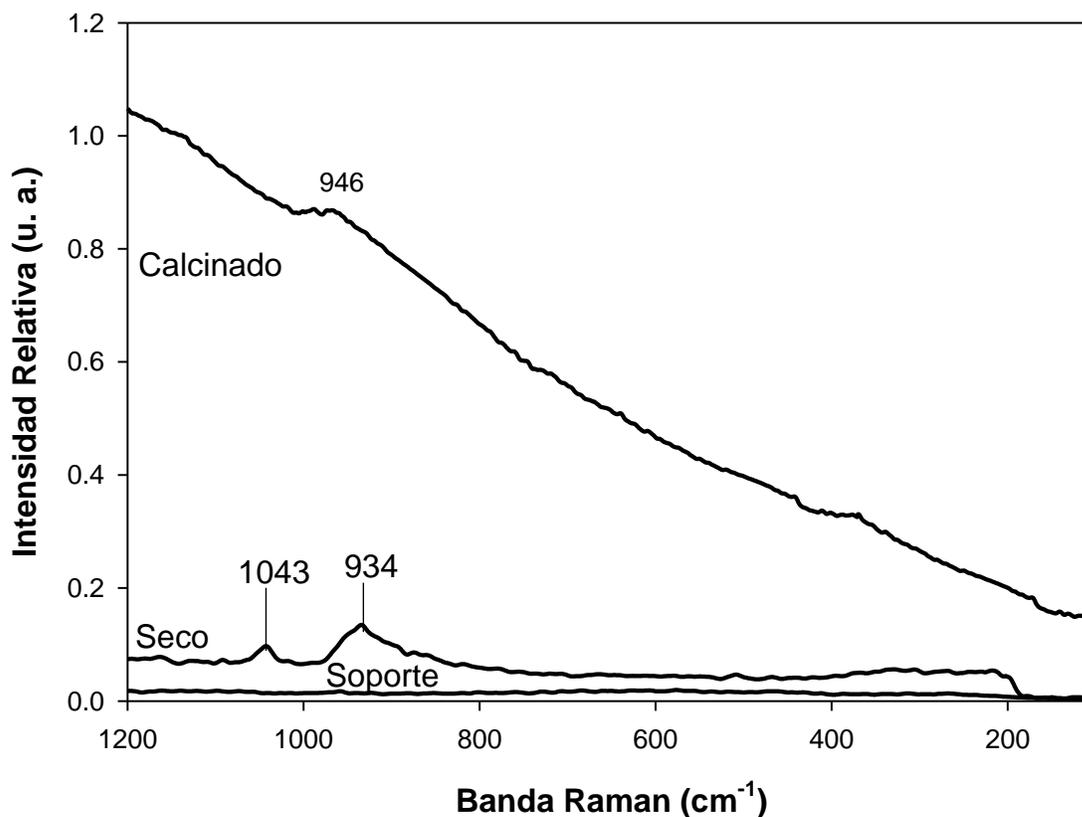


Figura 5.13 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 400°C.

La Figura 5.14 muestra los espectros Raman para los catalizadores NiMo/10Mn90Al-S y NiMo/10Mn90Al-C, impregnados a pH = 7. Donde se muestra la banda característica de los hidroxilos, en 3400 cm^{-1} , la cual sólo se presenta en catalizadores que tienen el soporte con una concentración de 10% p/p de MnO, que es la mayor concentración en los dos soportes que se discuten en esta parte capítulo.

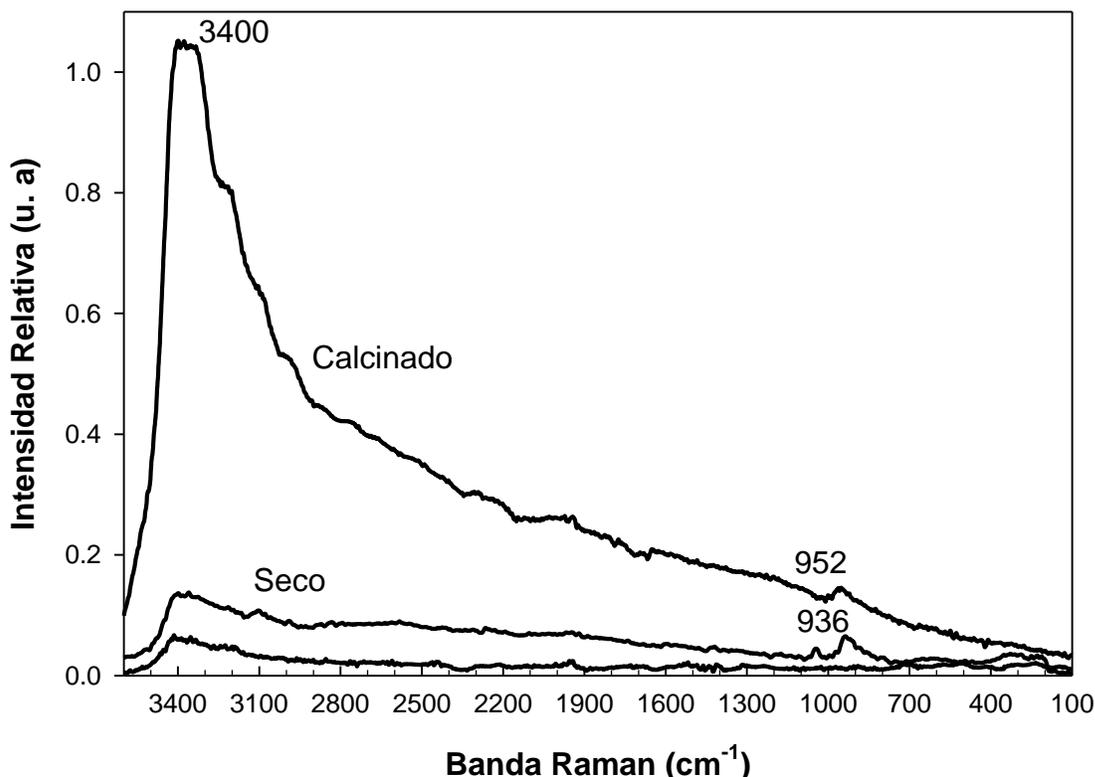


Figura 5.14 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(10:90), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 550°C

La Figura 5.15 muestra la ampliación de la Figura 5.14, donde se observa una banda en 936 cm^{-1} para la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ para el catalizador seco, al calcinarse hay una promoción al ion $Mo_8O_{26}^{4-}$ presentando una banda en 952 cm^{-1} . Este desplazamiento es más evidente que en los catalizadores anteriores.

En ambas Figuras 5.14 y 5.15 se observa una pequeña banda alrededor de 1040 para los espectros de los catalizadores secos, esta banda se atribuye al ion NO_3^{2-} , proveniente de la sal de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ precursora, para la solución de impregnación del catalizador, que al no ser calcinado permanece en el catalizador seco.

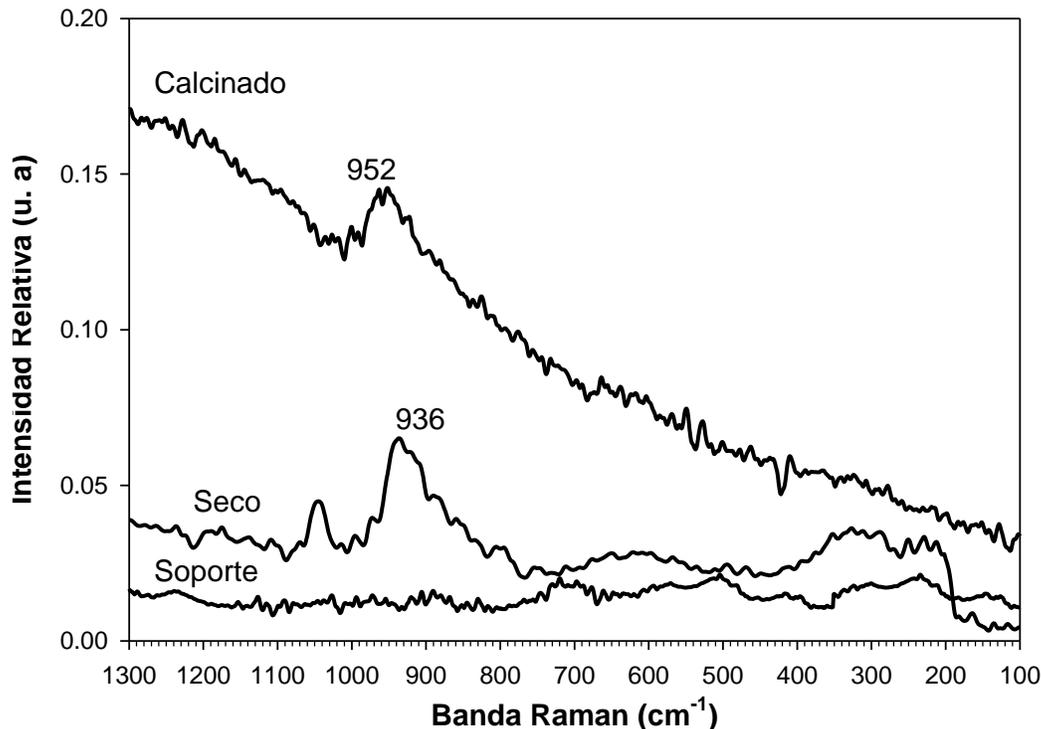


Figura 5.15 Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MnAl(10:90), impregnados a pH=7, secado a 120°C y calcinado a 550°C

Los catalizadores impregnados a pH = 7 tienen la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ como principal precursora de las especies dispersas en la superficie. En todos los casos los catalizadores secos presentan bandas asignadas a movimientos de tensión simétrica y asimétrica del enlace Mo=O del heptamolibdato. Mientras que los catalizadores calcinados presentan bandas características de la vibración del enlace Mo=O correspondiente a la especie $Mo_8O_{26}^{4-}$. Esto sugiere que el proceso de calcinación provoca una polimerización en la mayoría de las especies de la superficie del catalizador.

Las bandas de los catalizadores secos no se ven afectadas por la adición del níquel a la superficie del soporte, como ocurre en los casos de los catalizadores impregnados a pH = 9.

5.4.3 Catalizadores secos de Mo y de Ni-Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH = 9.

En esta parte del capítulo se compara el comportamiento de los catalizadores cuando se le adiciona el níquel. Por lo en que las figuras se muestran los espectros del soporte, el catalizador con sólo molibdeno y el catalizador con níquel y molibdeno, ambos secos o calcinados. De esta manera se puede observar el efecto que provoca el níquel sobre el catalizador, sin que sufra un proceso de calcinación.

En la Figura 5.16 se muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al, impregnados a un pH=9, y secados a 120 °C. Ambos soportes presentan una banda alrededor de 930 cm^{-1} , sin que se distinga un cambio considerable de la banda entre los dos catalizadores. El catalizador NiMo/5Mn95Al presenta fluorescencia, en comparación con el catalizador Mo/5Mn95Al, lo que sugiere que la adición del níquel es lo que provoca tal fenómeno. Mientras que para los catalizadores impregnados a pH=7 el fenómeno de fluorescencia lo provoca el proceso de la calcinación.

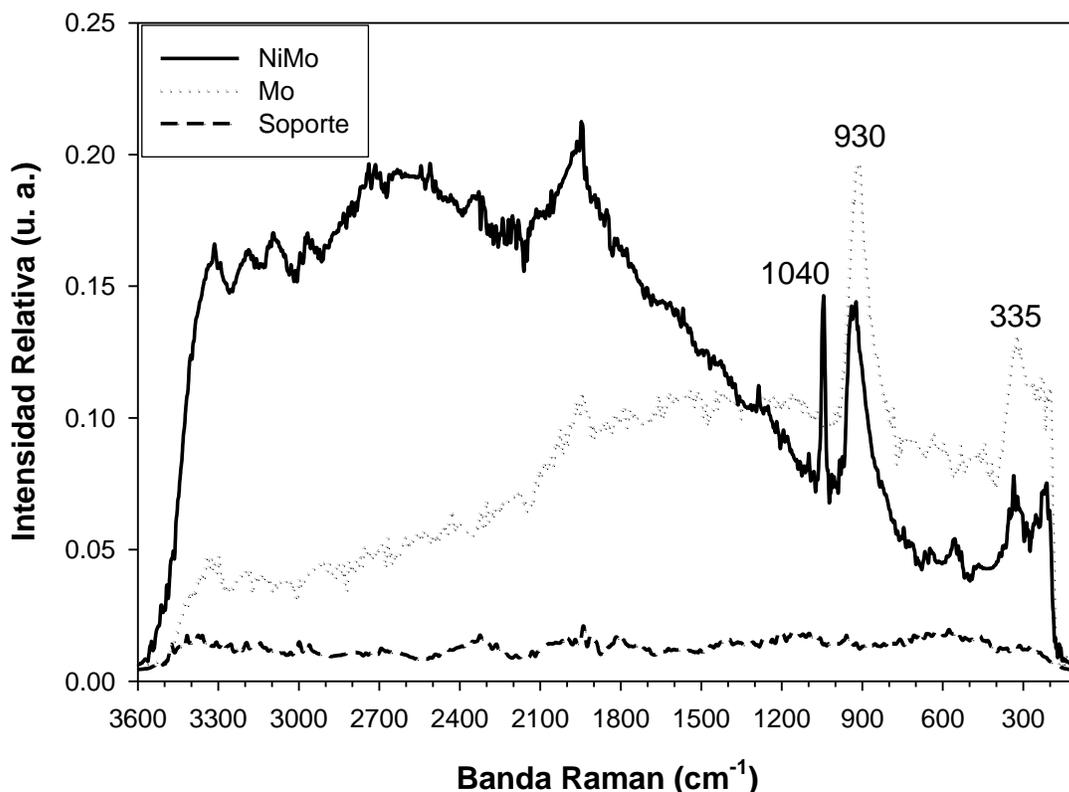


Figura 5.16 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=9, secados a 120°C.

La Figura 5.17 presenta una ampliación de la Figura 5.16 donde se muestra que para el catalizador Mo/5Mn95Al-Seco se observan bandas a 200, 212, 312 y 915 cm^{-1} que se asignan a la especie MoO_4^{2-} , la banda de esta especie en 915 cm^{-1} atribuida al movimiento de vibración simétrico asimétrico del enlace terminal Mo=O. Para el caso del catalizador NiMo/5Mn95Al-Seco la banda que corresponde al enlace terminal Mo=O se recorre hasta centrarse en $\sim 930\text{ cm}^{-1}$, a diferencia del catalizador con sólo molibdeno. Lo cual indica que cuando se impregna con Ni, tenemos además del monómero MoO_4^{2-} , también la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ con bandas características en 335, 350, 940 cm^{-1} . La banda alrededor de 1040 cm^{-1} para el espectro del catalizador NiMo/5Mn95Al-S se atribuye al ion NO_3^{2-} proveniente de la solución de impregnación.

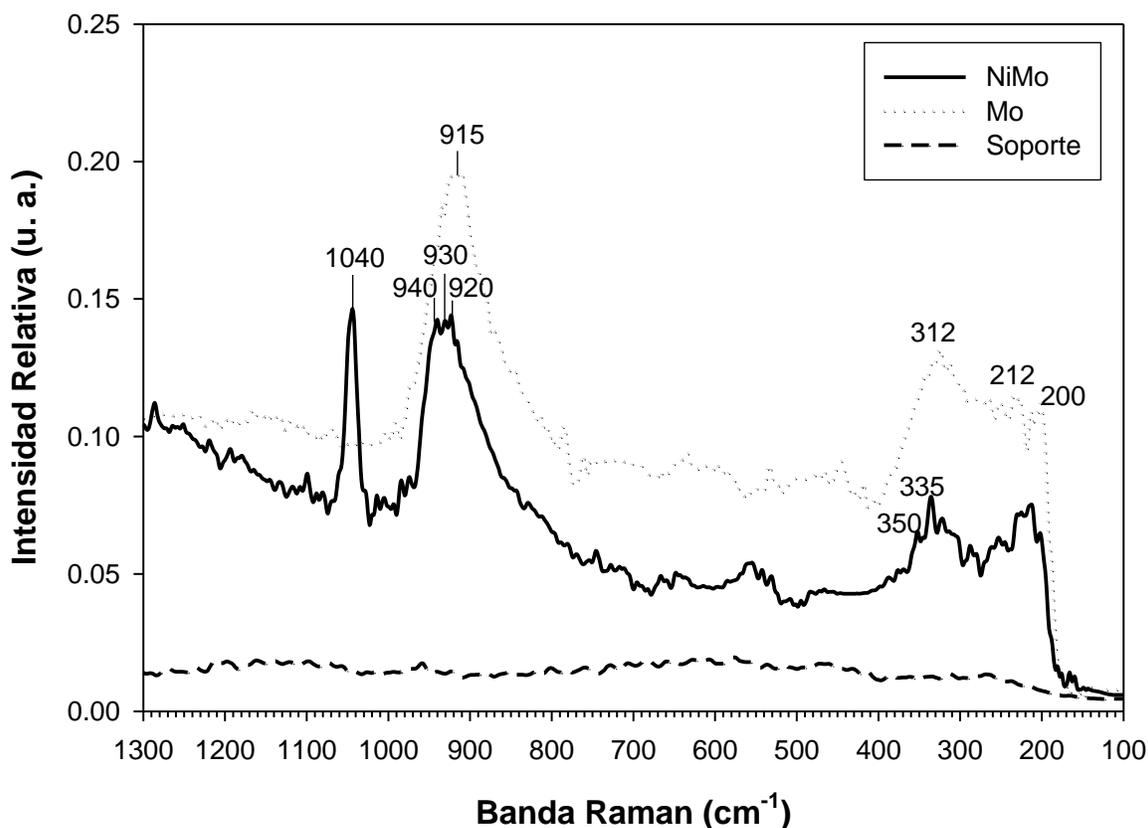


Figura 5.17 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en MnAl(5:95), impregnados a pH=9, secados a 120°C.

En la Figura 5.18 se muestran los espectros Raman de los catalizadores secos de Mo y de NiMo soportados en 10Mn90Al. Impregnados a un pH=9. Esta figura muestra la banda de hidroxilos centrada en 3400 cm^{-1} , que ya fue discutida con anterioridad.

En esta figura no se logran observar las bandas de manera clara, por lo que serán discutidas en una ampliación de esta figura que se muestra en la figura 5.19.

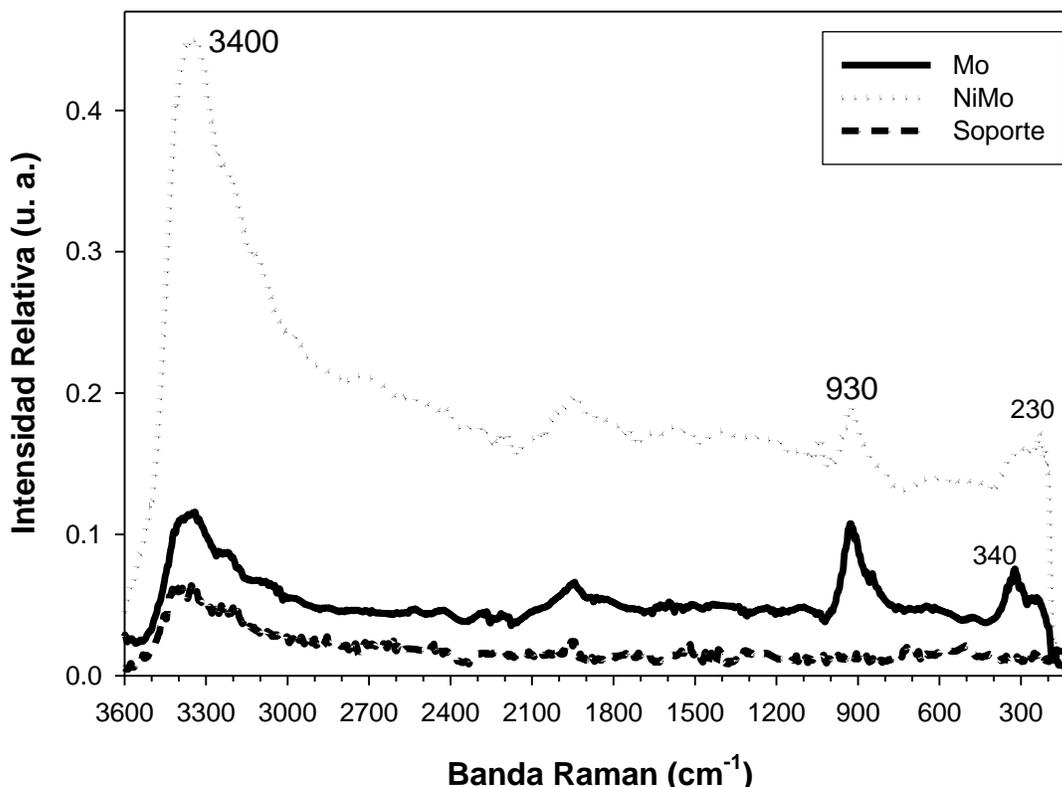


Figura 5.18 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, secados a 120°C.

La Figura 5.19 es una ampliación de la Figura 5.18. Esta figura muestra el espectro del catalizador Mo/10Mn90Al-S el cual presenta bandas en 300, 312 y 840 cm^{-1} atribuidas a la especie de molibdeno tetraédrico MoO_4^{2-} . Mientras que las bandas en 340 y 930 cm^{-1} son asignadas a la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$. El proceso de impregnación con níquel provoca una polimerización de las especies de molibdeno. Esto se puede observar al desaparecer la banda en 840 cm^{-1} , la cual se asigna al movimiento de tensión simétrica y asimétrica del enlace $MO=O$ de la especie MoO_4^{2-} . El espectro del catalizador NiMo/10Mn90Al-S presenta bandas que corresponden solamente a la especie de heptamolibdato octaédrico $Mo_7O_{24}^{6-}$, en 230 y 930 cm^{-1} .

El efecto de la concentración de MnO_x se hace evidente, ya que, al ser impregnado el soporte 5Mn95Al, la especie predominante es el MoO_4^{2-} . En cambio cuando se impregna el soporte 10Mn90Al, la especie que predomina es el heptamolibdato. Lo que sugiere que el incremento de la concentración del manganeso en el soporte también influye en las especies de molibdeno superficiales y por consecuencia en la actividad catalítica.

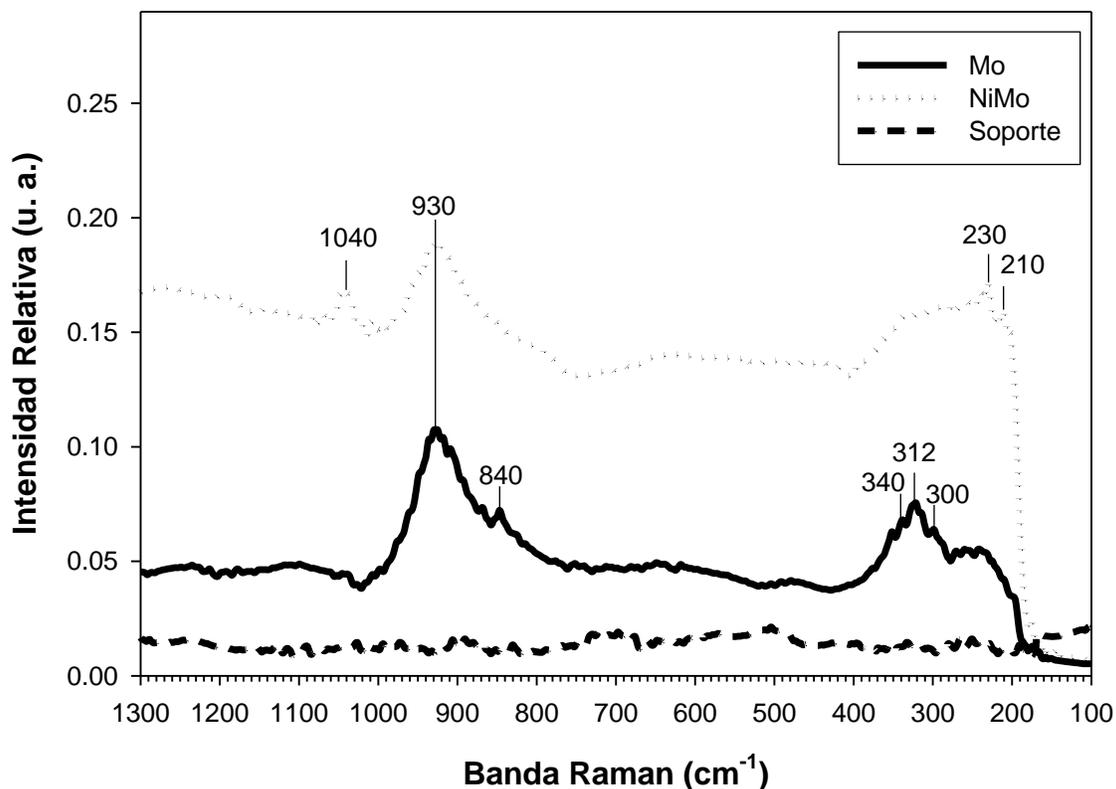


Figura 5.19 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, secados a 120°C.

5.4.4 Catalizadores calcinados de Mo y de Ni-Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH = 9.

La Figura 5.20 muestra los espectros Raman de los catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al impregnados a pH = 9 y calcinados a 400 °C. En esta figura el catalizador NiMo/5Mn95Al muestra el fenómeno de fluorescencia por lo que no se pueden apreciar las bandas correspondientes, además las bandas del otro catalizador se observan muy pequeñas por que se discutirán en una ampliación de esta gráfica.

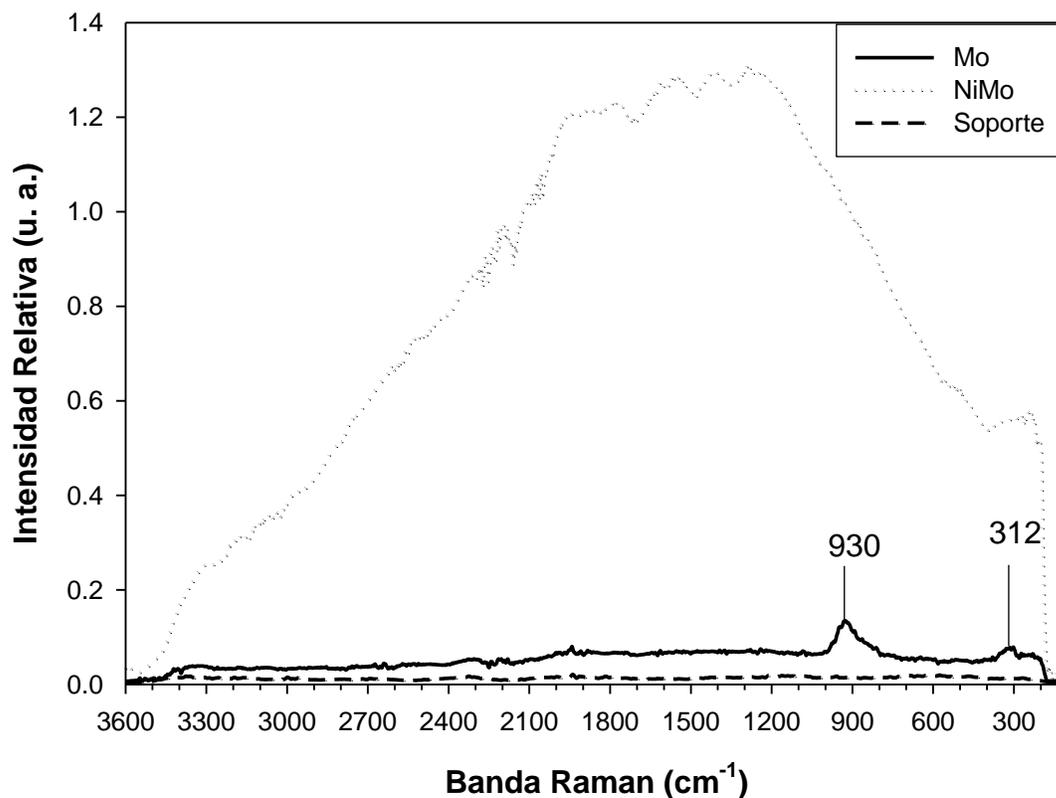


Figura 5.20 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C.

En la Figura 5.16, se muestran los espectros de los mismos catalizadores que se presentan en la figura 5.21, con la única diferencia que los primeros están

secados y los segundos están calcinados. El níquel provoca un efecto de fluorescencia en el catalizador seco y el proceso de calcinación intensifica este fenómeno como se puede observar en la figura 5.20.

La Figura 21 muestra una ampliación de la Figura 20. En esta figura se observa que el espectro del catalizador Mo/5Mn95Al-C muestra bandas en 930, 945 y 840 cm^{-1} atribuidas a los modos de vibración simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo=O, las dos primeras bandas corresponden a la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ y la última a MoO_4^{2-} . Las bandas en 300 y 312 cm^{-1} son ocasionadas por el doblamiento del enlace Mo-O-Mo de la especie MoO_4^{2-} .

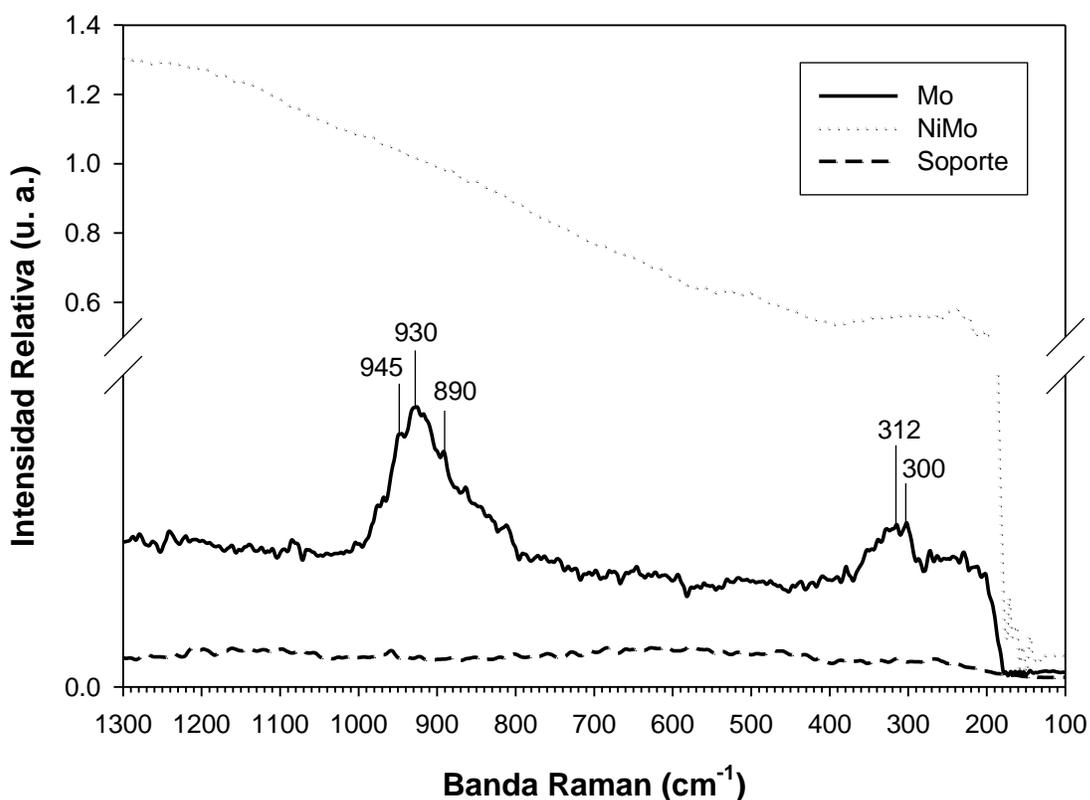


Figura 5.21 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 5Mn95Al, impregnados a pH=9, calcinados a 400°C.

De igual manera ocurre con los catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al calcinados e impregnados a pH = 9, los cuales presentan espectros Raman que se muestran en la Figura 5.22, donde observamos que el catalizador NiMo/10Mn90-C presenta fluorescencia y las bandas no se logran observar con claridad.

Las bandas en 930 y 312 cm^{-1} , para el catalizador Mo/10Mn90-C desaparecen cuando el catalizador es impregnado con NiMo, debido a la fluorescencia de la muestra y a la interacción del níquel con el molibdeno

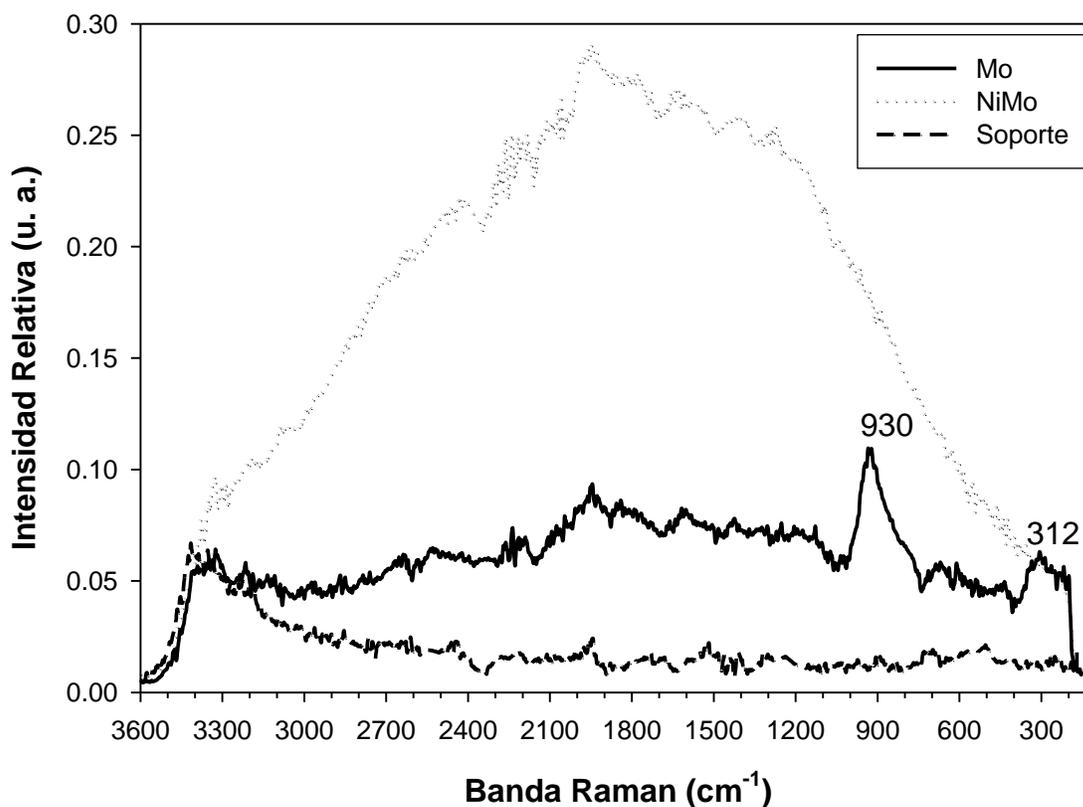


Figura 5.22 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, calcinados a 550°C

La Figura 5.23 es una ampliación de la Figura 5.22. Esta figura muestra el espectro Raman del catalizador Mo/10Mn90-C el cual presenta bandas características del movimiento de vibración del enlace Mo=O de las especies $Mo_7O_{24}^{6-}$ las cuales se centran en 920, 930 y 945 cm^{-1} . También presenta bandas para MoO_4^{2-} en 200, 210, 300, 312 y 900. Con la calcinación y la adición del níquel estas bandas no se pueden observar debido al fenómeno de fluorescencia y la interacción fuerte del soporte con las especies de níquel y molibdeno.

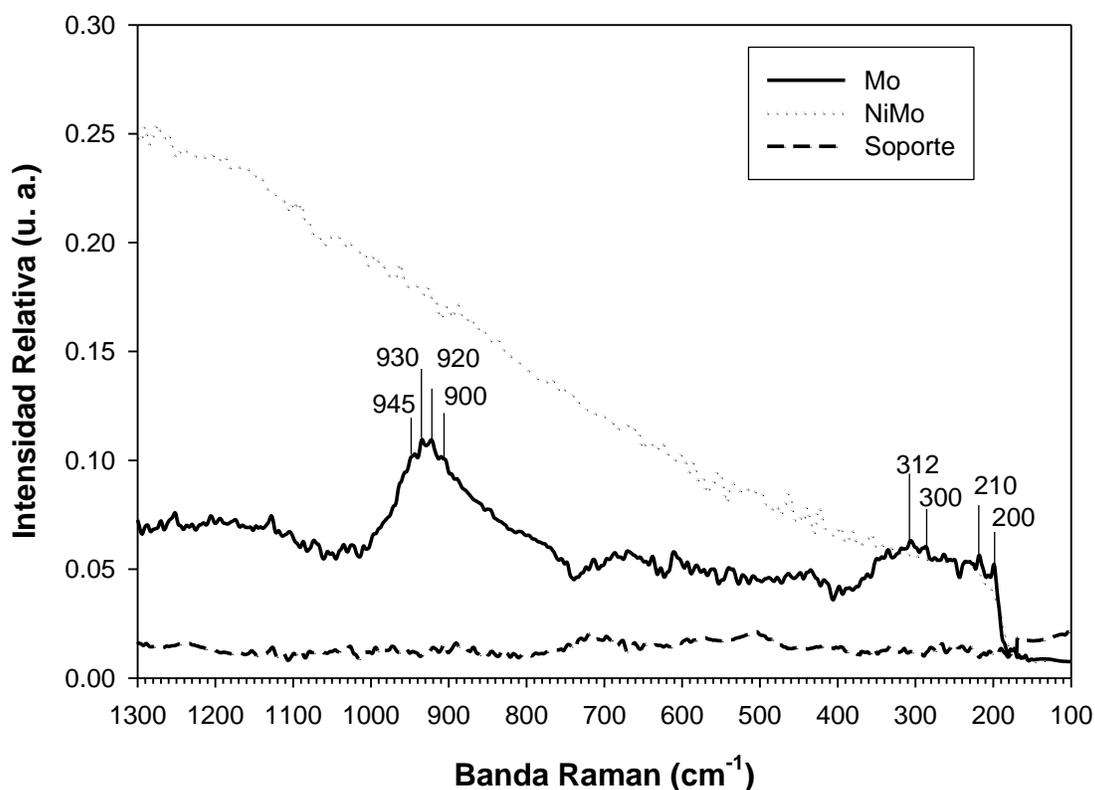


Figura 5.23 Espectros Raman de catalizadores Mo y NiMo soportados en 10Mn90Al, impregnados a pH=9, calcinados a 550°C

A manera de resumen se muestran a continuación dos tablas, la primera resume las bandas y especies de los catalizadores soportados en 5Mn95Al y la segunda para el soporte 10Mn90Al.

Podemos observar en la Tabla 5.1 que el pH de impregnación afecta directamente sobre las especies que se depositan sobre la superficie del soporte cuando se sintetizan los catalizadores. Los catalizadores secos e impregnados a pH = 7 presentan especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$, como se muestra en la Tabla 5.1 y 5.2, pero al ser calcinados estas especies migran a $Mo_8O_{26}^{4-}$. Pero cuando los catalizadores son impregnados a pH = 9 las especies no se modifican cuando los catalizadores secos se calcinan. Principalmente en catalizadores con Mo impregnado en ambos soportes. Aunque ocurre un fenómeno en el cual los catalizadores impregnados con Ni-Mo se calcinan y las bandas expuestas en los catalizadores secos desaparecen, debido a la fluorescencia.

Tabla 5.1 Resultados de la espectroscopía Raman para los catalizadores soportados en 5Mn95Mn.

Catalizador	pH	Especies	Bandas Raman (cm^{-1}) Mo=O
Mo/5Mn95Al-S	7	$Mo_7O_{24}^{6-}$	927
NiMo/5Mn95Al-S	7	$Mo_7O_{24}^{6-}$	934
Mo/5Mn95Al-C	7	$Mo_8O_{26}^{4-}$	952
NiMo/5Mn95Al-C	7	$Mo_8O_{26}^{4-}$	946
Mo/5Mn95Al-S	9	MoO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$	840, 930
NiMo/5Mn95Al-S	9	$Mo_7O_{24}^{6-}$	930
Mo/5Mn95Al-C	9	$Mo_7O_{24}^{6-}$	930, 945
NiMo/5Mn95Al-C	9	--	--

Tabla 5.1 Resultados de la espectroscopía Raman para los catalizadores soportados en 10Mn90Mn.

Catalizador	pH	Especies	Bandas Raman (cm^{-1}) Mo=O
Mo/10Mn90Al-S	7	$Mo_7O_{24}^{6-}$	940
NiMo/10Mn90Al-S	7	$Mo_7O_{24}^{6-}$	936
Mo/10Mn90Al-C	7	$Mo_7O_{24}^{6-}$	940
NiMo/10Mn90Al-C	7	$Mo_8O_{26}^{4-}$	952
Mo/10Mn90Al-S	9	MoO_4^{2-} , $Mo_7O_{24}^{6-}$	840, 930
NiMo/10Mn90Al-S	9	$Mo_7O_{24}^{6-}$	930
Mo/10Mn90Al-C	9	$Mo_7O_{24}^{6-}$	930
NiMo/10Mn90Al-C	9	--	--

5.5 Conclusiones parciales.

La Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis demuestra que los óxidos de níquel y molibdeno se depositan sobre el manganeso y no sobre el aluminio, con la disminución de la intensidad de la banda centrada en 470 nm. Después de la impregnación existe una polimerización de las especies MoO_4^{2-} presentes en la solución acuosa de impregnación a pH=9, ya que en la superficie de los catalizadores impregnados al mismo pH se encontraron las especies $Mo_7O_{24}^{6-}$ con simetría local octaédrica. La distribución de las especies se ve afectada principalmente por el proceso de calcinación en los catalizadores soportados en ambos óxidos mixtos. La calcinación de los catalizadores Mo/5Mn95Al y Mo/10Mn90Al impregnados a pH = 9 no afecta la distribución de las especies en su superficie.

En general, se favorece la generación de especies octaédricas de Mo, y considerando que ambos soportes tienen el mismo *pcc*, se concluye que la distribución de especies está controlada por el pH neto superficial de soporte y no por el pH de las soluciones de impregnación. La adición de MnO estabiliza al Al_2O_3 durante los procesos de impregnación acuosa y calcinación durante la preparación de los catalizadores Mo y NiMo soportados en los óxidos mixtos MnO- Al_2O_3 .

5.6 Bibliografía.

- [1] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijama, N. Kosugi, H. Karuda, *J. Catalysis* 138, 1992, 746.
- [2] H. Hu, I. Wachs, S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 10897.
- [3] Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1998) 7102.
- [4] P. Spevack, N. McIntyre, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11020.
- [5] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 2344.
- [6] H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 1166.
- [7] G. Deo, I. E. Wachs. *J. Phys. Chem.*, 95, 1991, 5889.
- [8] H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 832 (1978) 2002.
- [9] J. Carter, P. Khulbe, J. Gray, J. Van Zee, S. Angel, *Anal. Chem. Acta*, 514 (2004) 241.
- [10] M. Vuurman, I. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008.
- [11] S. Chang, M. Leugers, S. Bare, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 10358.
- [12] M. Jocono, M. Schavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75 (1971) 1044.
- [13] F. Iova, A. Trutia, *Optical Mat.* 13 (2000) 455.
- [14] C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 3137.
- [15] W. Sjoerd Kijlstra, E.K. Poels, A. Blik, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 309.
- [16] S. Velu, N. Shah, T.M. Joythi, S. Sivasanker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 61.
-
-

-
-
- [17] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Sci.* 8 (1998) 2525.
- [18] J.S. Kiurski, D.Z. Obadovis, E.E. Kis, R.P. Marinkovic-Neducin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 359.
- [19] H. Jeziorowski y H. Knözinger., *J. Phys. Chem.* 83 (1979)1166.
- [20] N. Stamatis, K. Goundani, J. Vakros, K. Bourikas, C. Kordulis, *Appl. Catal. A: Gen.* 325 (2007) 322.
- [21] A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys". Theoretical Chem. 33; 2nd edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984, p.507.
- [22] C.J. Carter, P. K. Khulbe., J. Gray., J. W. VanZeec, *Anal. Chim. Acta*, 514, 2004, 241–245.
- [23] H. Hu, S. R. Bare, y I. E. Wachs, *J.Phys. Chem.* 99, 10897-10910. 1995, 10897.
- [24] W. S. Kijlstra, E. K. Poels, A. Bliiek, B.M. Weekhuysen, R.A. Schooheydt, *J. Phys. Chem. B*, 101 (1997) 309.
- [25] McCreery, Richard L. Raman Spectroscopy for chemical analysis. A John Wiley & Sons, inc., publication, 2000.
-
-

CAPÍTULO 6

6.1 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible.

6.1.1 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de los catalizadores Mo/5Mn95Ti seco y calcinado, impregnados a un pH=7 y 9.

En el capítulo 4 se mostró la caracterización de los sólidos sintetizados como soporte a base de óxidos mixtos de $MnO-TiO_2$. Se obtuvieron cinco soportes con propiedades morfológicas dependiendo del método de preparación. De esos cinco sólidos se eligió al que tiene la mejor área superficial y además que corresponde a la fase anatasa. Este soporte fue impregnado con Mo y NiMo para sintetizar los catalizadores que a continuación se discutirá su caracterización fisicoquímica.

La Figura 6.1 muestra los espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores Mo/5Mn95Ti-S (secos) impregnados a un pH de 7 y 9. Esta figura muestra una banda principal centrada en 360 nm, que se atribuye a especies de molibdeno octaédrica [1]. Sin embargo, estas bandas pueden traslaparse con las originadas por las transferencias de carga de $O_2 \rightarrow Mn^{2+}$ [2-5], y $O_2 \rightarrow Ti^{2+}$ [6], las que generan bandas en la región entre 200 y 400 nm. La diferencia se encuentra en que ésta banda es más intensa en comparación con la banda del soporte sin impregnar, debido a que se suman a la banda las transiciones causadas por el molibdeno octaédrico.

En esta figura se observa además que los espectros del soporte y de los catalizadores muestran una banda ancha en 530 nm, que ocupa casi todo el espectro del visible. Esta banda se atribuye a bandas de absorción mal resueltas (transiciones d-d) originadas a partir de especies de Mn (II) y Mn (III). La transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ para Mn^{2+} y la transición ${}^5E_g \rightarrow {}^5T_{2g}$ para Mn^{3+} [2].

La banda en 530 nm no se ve afectada de manera considerable al impregnar el soporte con molibdeno. A diferencia de los catalizadores de Mo/5Mn95Al en donde esta banda disminuye considerablemente en intensidad debido a que las especies de molibdeno se depositan sobre el manganeso y no sobre el aluminio (ver capítulo 5). Mientras que en el caso de los catalizadores de Mo/5Mn95Ti, los espectros sugieren que el molibdeno se distribuye y dispersa sobre el titanio y no sobre el manganeso.

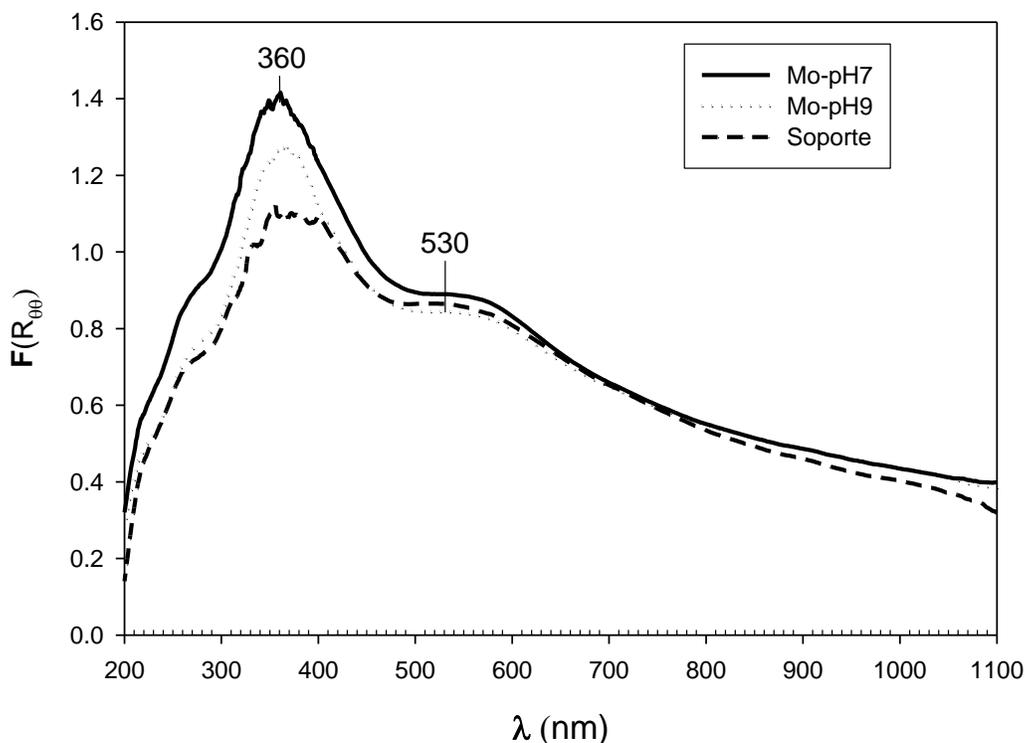


Figura 6.1 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores Mo/5Mn95Ti secados a 393 K a pH= 7 y 9.

En la Figura 6.2 se puede observar que el proceso de calcinación produce un efecto en la superficie del catalizador. Las bandas en 530 nm y en 360 nm disminuyen drásticamente en intensidad con respecto a la banda del soporte sin impregnar, ésto sucede debido al poder reductor del titanio sobre el manganeso; además de que la intensidad de la banda en 530 nm disminuye, también se recorre a frecuencias menores hasta centrarse en 580 nm para el caso de los catalizadores Mo/5Mn95Ti. De acuerdo a datos en la literatura, que sugieren que el valor de 580 nm de la banda corresponde a la transición ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_2$ para Mn^{2+} [2], se propone que el Mn^{3+} es reducido a Mn^{2+} dando lugar a la observación de los espectros de los catalizadores que se muestran en la figura 6.2.

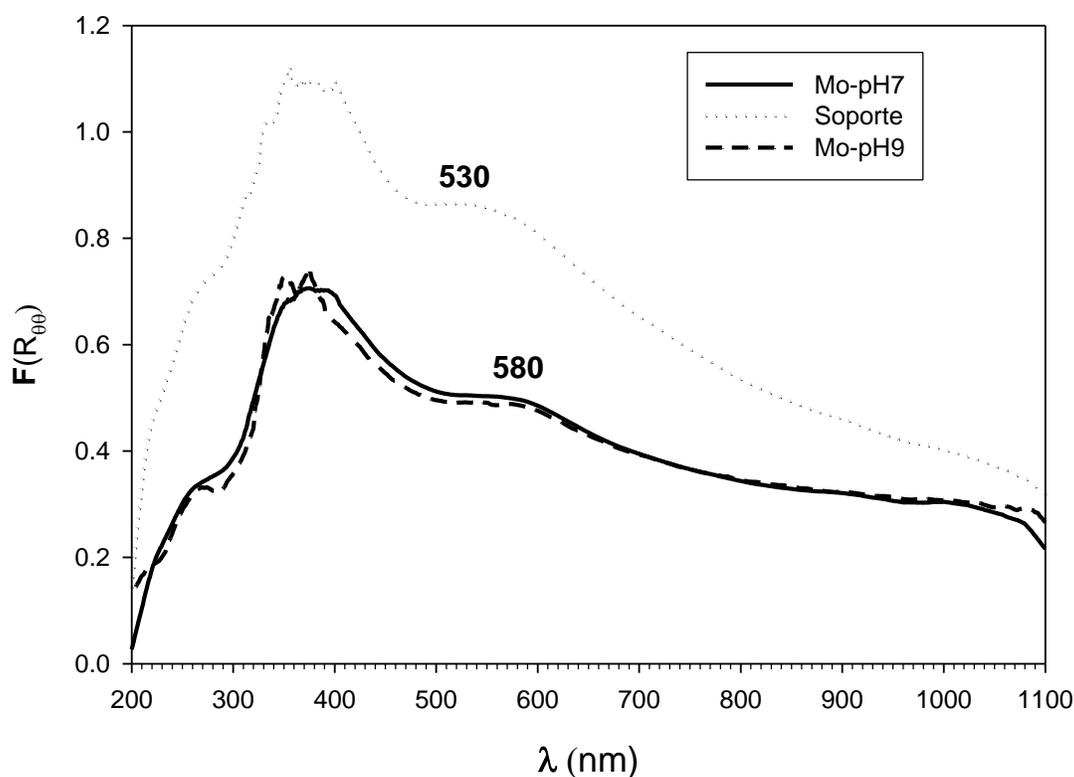


Figura 6.2 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores Mo/5Mn95Ti calcinados a 673 K a pH= 7 y 9.

6.1.2 Espectroscopía de reflectancia difusa Uv-Visible de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti seco y calcinado, impregnados a un pH=7 y 9.

La figura 6.3 muestra los catalizadores de NiMo/5Mn95Ti secos e impregnados a un pH = 7 y 9. De la misma manera que ocurre en los catalizadores impregnados con molibdeno, la banda en 530 nm del soporte sin impregnar no se ve afectada. Mostrando con eso que las especies interaccionan con el TiO_2 presente en el soporte y no con el manganeso. Por otro lado la banda centrada en 360 nm incrementa su intensidad con la presencia del molibdeno del catalizador.

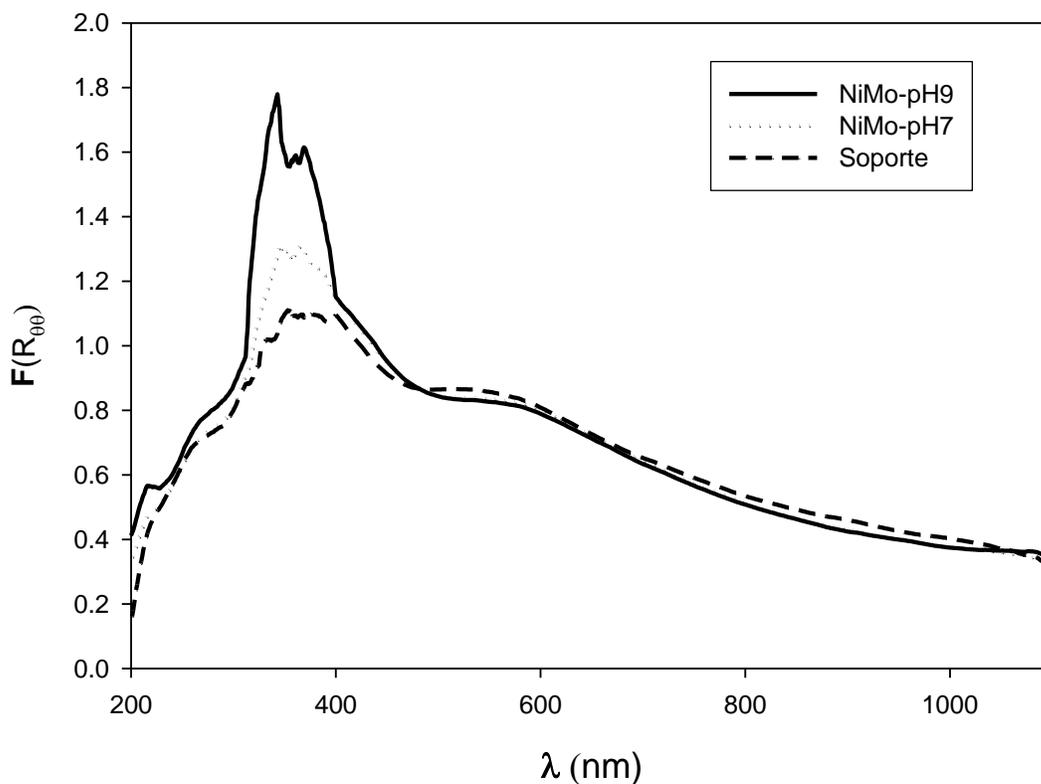


Figura 6.3 Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti secados a 393 K a pH= 7 y 9.

La figura 6.4 muestra el mismo comportamiento en los espectros de los catalizadores al ser calcinados, al disminuir la intensidad de las bandas centradas en 360 y 530 nm. Al igual que ocurrió con las catalizadores mostrados en la Figura 6.2, la banda que en el soporte se encuentra en 530 nm, se desplaza a 580 nm en este catalizador. Esta banda es atribuida principalmente al manganeso (II).

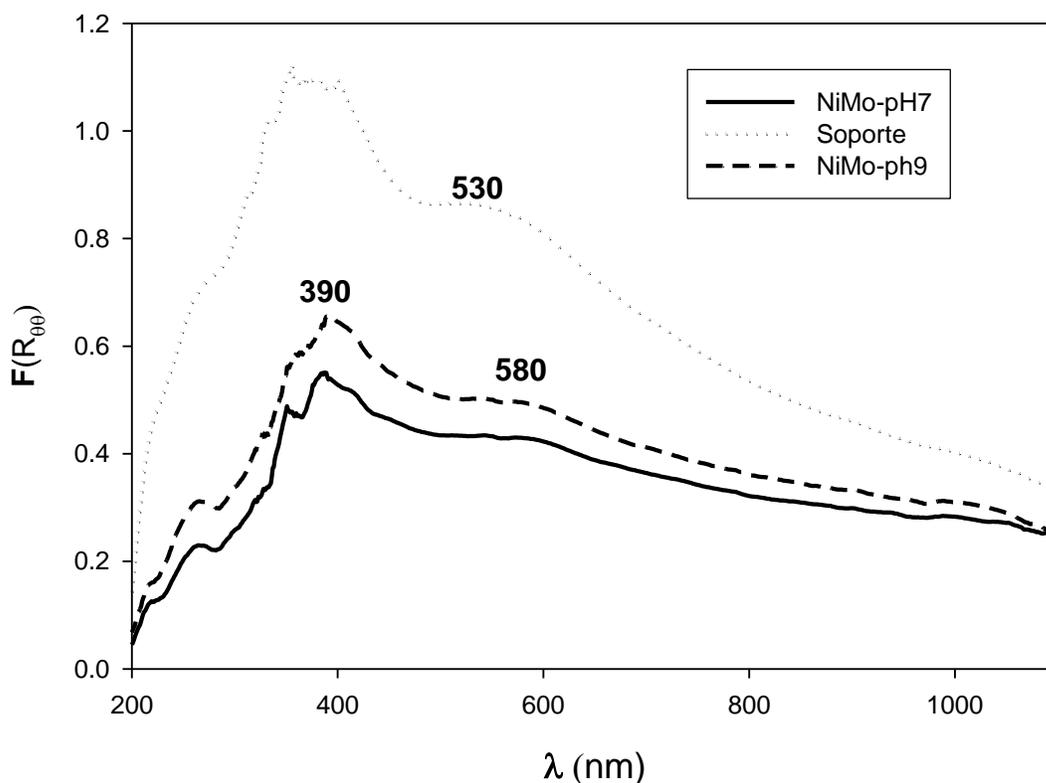


Figura 6.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte 5Mn95Ti y de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti calcinados a 673 K a pH= 7 y 9.

En ambas series de catalizadores se observa que el proceso de calcinación es lo que activa la capacidad de reducción del titanio sobre el manganeso y no el pH de impregnación, ni la adición del níquel al catalizador.

6.2 Espectroscopía Raman.

En esta tesis se busca conocer el efecto del soporte sobre la distribución de las especies, y por lo tanto también en la actividad y selectividad de los catalizadores.

Los resultados de la espectroscopía Raman dependen de la simetría y del tipo de enlace que exista entre el complejo del óxido con el metal, por lo que pueden proporcionar varios detalles de la estructura molecular en los soportes de óxidos mixtos.

6.2.1 Espectroscopía Raman para los catalizadores secos y calcinados de Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH = 7 y 9.

En la figura 6.5 se observan los espectros Raman para los catalizadores secos de Mo soportados en 5Mn95Ti, impregnados a un pH de 7 y 9.

En esta figura se muestra una banda en 3400 cm^{-1} , la cual se asigna al movimiento de tensión de los grupos oxhidrilos del soporte. Los espectros de los catalizadores impregnados tanto a pH = 7 y pH = 9 muestran un banda aparentemente a 930 cm^{-1} . Esta banda se atribuye al movimiento de vibración simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo=O de la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ [7]. Las bandas en 630, 510, 400, 350, y 200 cm^{-1} son características del TiO_2 en fase cristalina anatasa [8].

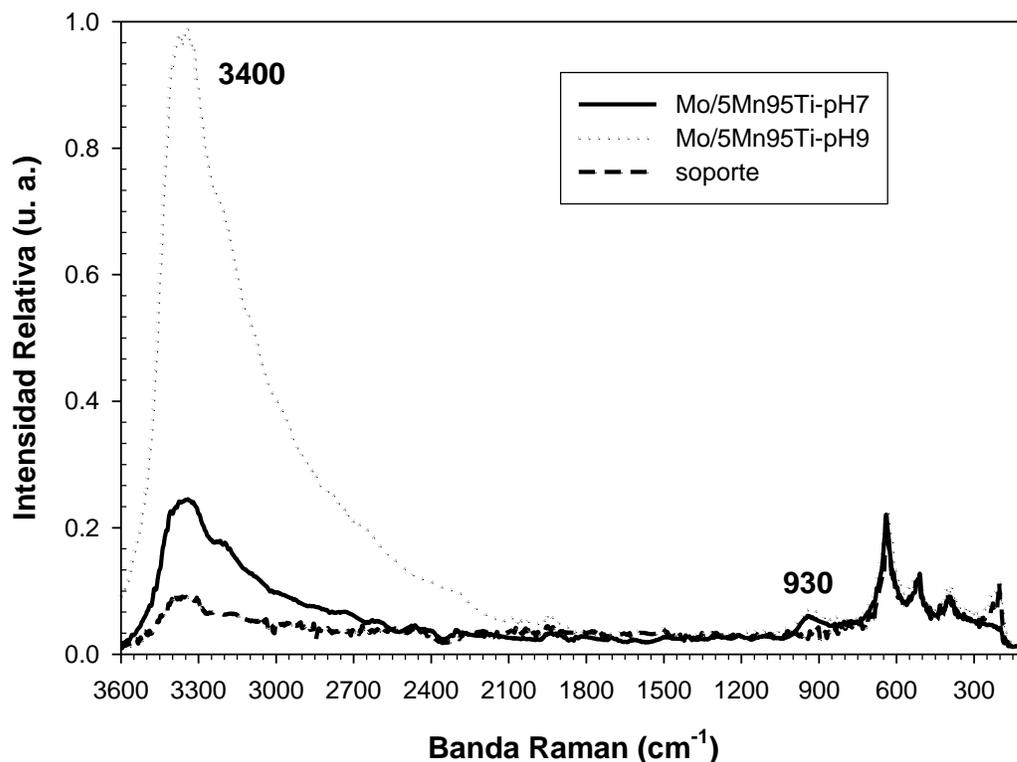


Figura 6.5 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH=7 y 9, secados a 393 K.

La Figura 6.6 muestra una ampliación de la Figura 6.5. En esta ampliación se observa que efectivamente ambos catalizadores muestran una banda en 930 cm⁻¹, pero el espectro del catalizador impregnado a pH = 9 muestra la banda más ancha y menos definida, mostrando la banda con dos máximos, uno en 930 cm⁻¹ y la otra en 910 cm⁻¹, que se atribuyen al enlace Mo=O de las especies de MoO₄²⁻ y Mn₇O₂₄⁶⁻ presentes en la superficie del catalizador.

Mientras que el catalizador impregnado a pH = 7, solo muestra la banda en 930 cm⁻¹, atribuidas al movimiento de tensión del enlace Mo=O para la especie de Mn₇O₂₄⁶⁻.

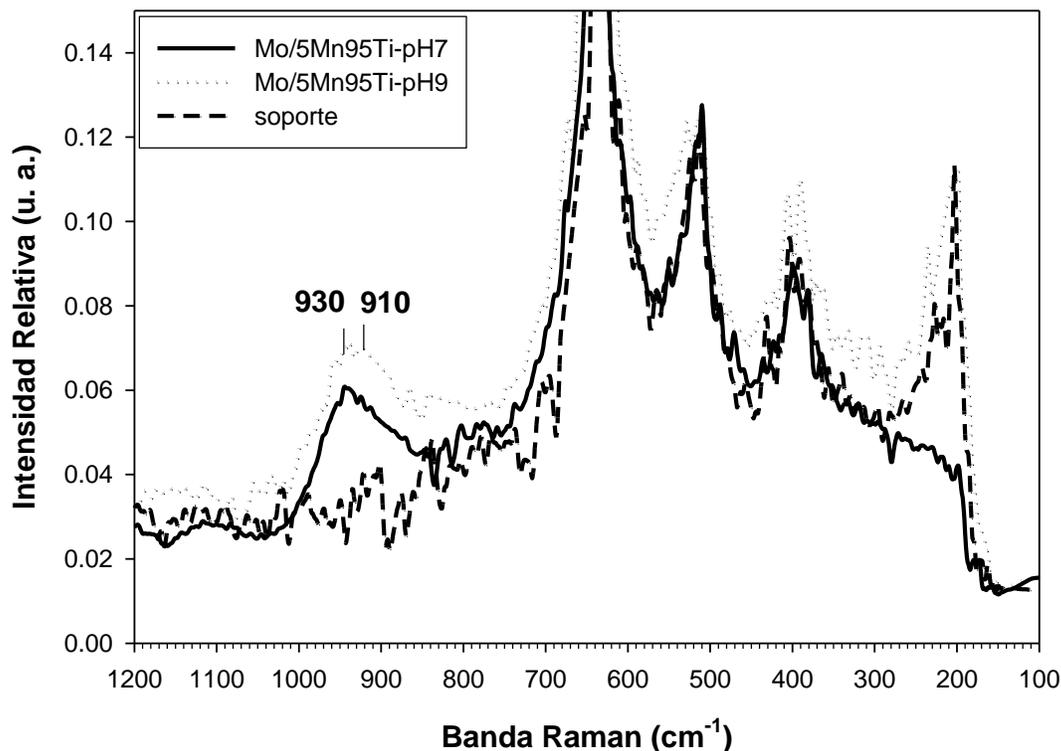


Figura 6.6 Espectros Raman de catalizadores Mo/5Mn95Ti, impregnados a pH=7 y 9, secados a 393 K.

La Figura 6.7 muestra los espectros Raman de los catalizadores calcinados de Mo soportados en 5Mn95Ti, impregnados a un pH de 7 y 9. En esta figura se muestra una banda en 3400 cm^{-1} , la cual se asigna al movimiento de tensión de los grupos oxhidrilos del soporte. Esta banda se muestra con menor intensidad que la que aparece en los espectros de los catalizadores secos.

En la Figura 6.7 se observa que cuando los catalizadores secos son calcinados la banda en 930 cm^{-1} no se ve afectada.

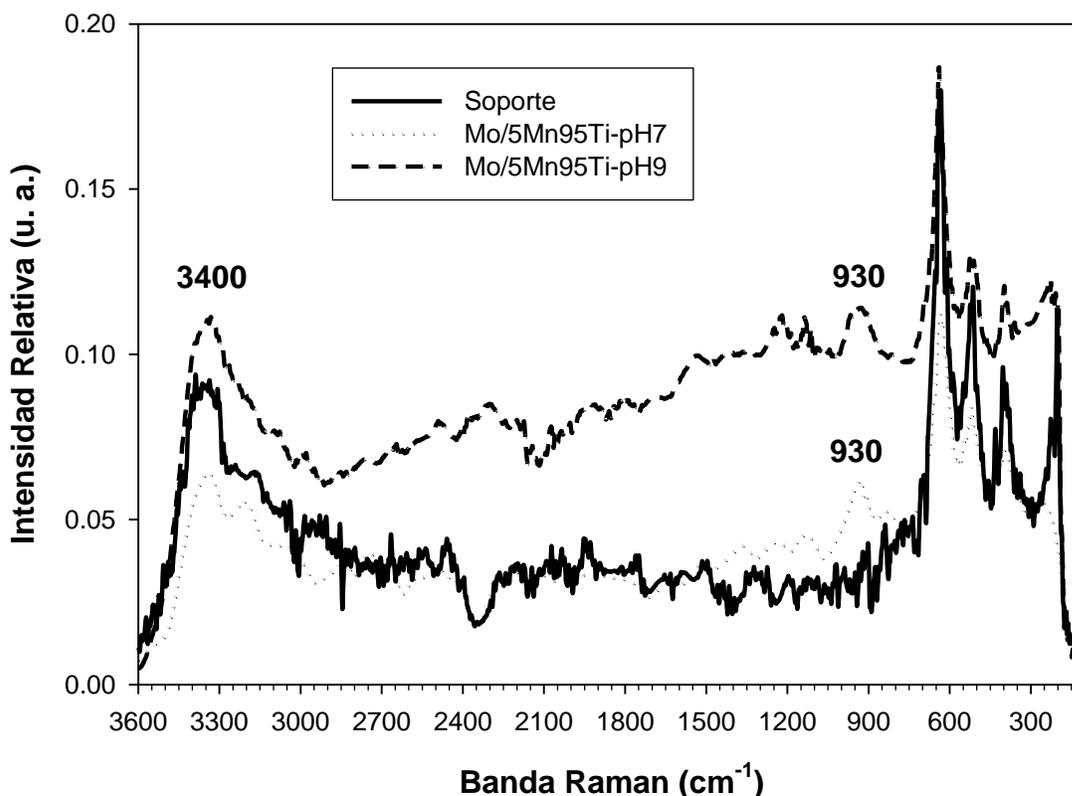


Figura 6.7 Espectros Raman de catalizadores Mo, impregnados a pH= 7 y 9, calcinados a 823 K.

En la Figura 6.8 se muestra la ampliación de los espectros mostrados en la Figura 6.7. En esta figura se puede confirmar que efectivamente las bandas centradas en 930 cm^{-1} para ambos catalizadores no se ven afectadas por el proceso de calcinación. Sin embargo se puede observar que el catalizador impregnado a pH = 9 ya no presenta el máximo en 910 cm^{-1} que presentaba en los catalizadores secos, por lo que podemos concluir que las especies de molibdato existentes se polimerizaron quedando sólo especies de heptamolibdato en ambos catalizadores.

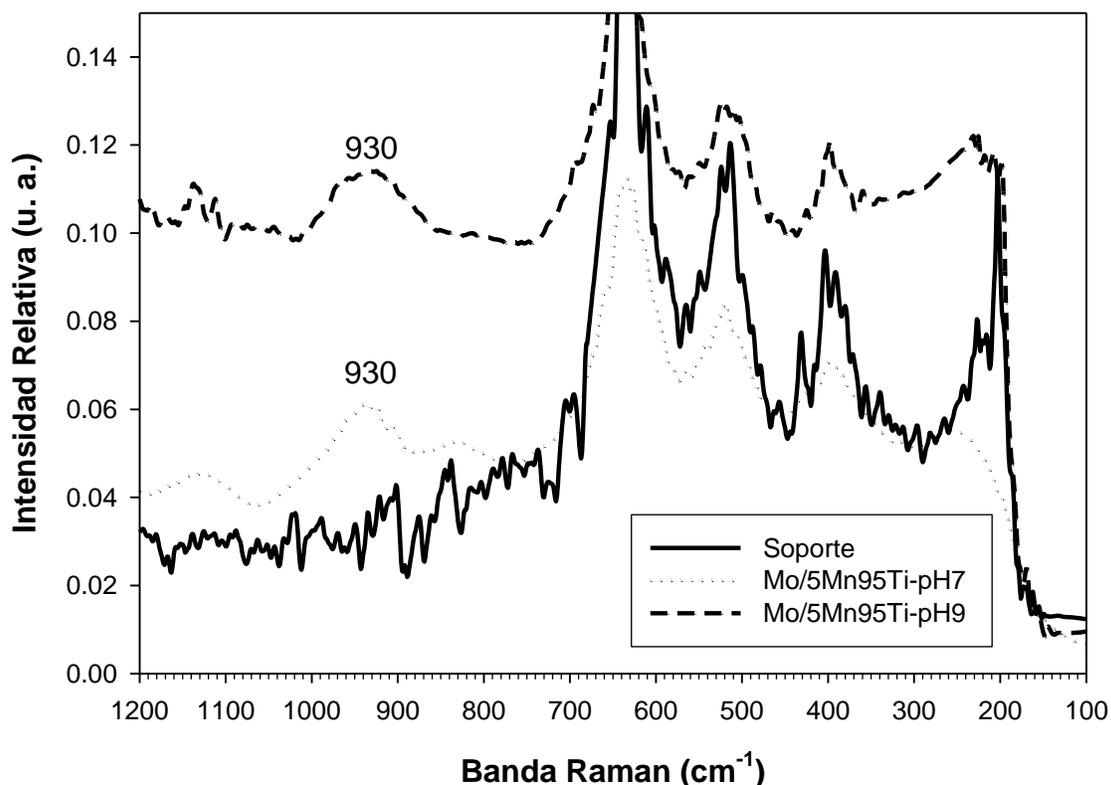


Figura 6.8 Espectros Raman de catalizadores Mo, impregnados a pH= 7 y 9. Calcinados a 823 K.

Los espectros de los catalizadores Mo/5Mn95Ti impregnados a pH = 7, secos y calcinados, presentan únicamente especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$. El proceso de calcinación no tiene ningún efecto sobre las especies de molibdeno superficiales.

Mientras que los catalizadores de Mo/5Mn95Ti impregnados a pH = 9 secos presentan especies de MoO_4^{2-} y $Mo_7O_{24}^{6-}$. Después de la calcinación las especies de MoO_4^{2-} se polimerizan sobre la superficie a especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$.

6.2.2 Espectroscopía Raman para los catalizadores secos y calcinados de NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH = 7 y 9.

La Figura 6.9 muestra los espectros Raman de los catalizadores secos de NiMo/5Mn95Ti impregnados a pH = 7 y 9. Esta figura muestra una banda centrada en 3400 cm^{-1} asignada a los grupos hidroxilo. En este caso como en los anteriores, la intensidad de la banda es mayor en el catalizador impregnado a pH = 9. La intensidad disminuye en el catalizador impregnado en pH = 7 y finalmente en el soporte. Esto debido a que en la impregnación de los catalizadores se adsorben complejos del metal con agua y aun después del secado, moléculas de agua quedan formando parte de la esfera de coordinación del metal.

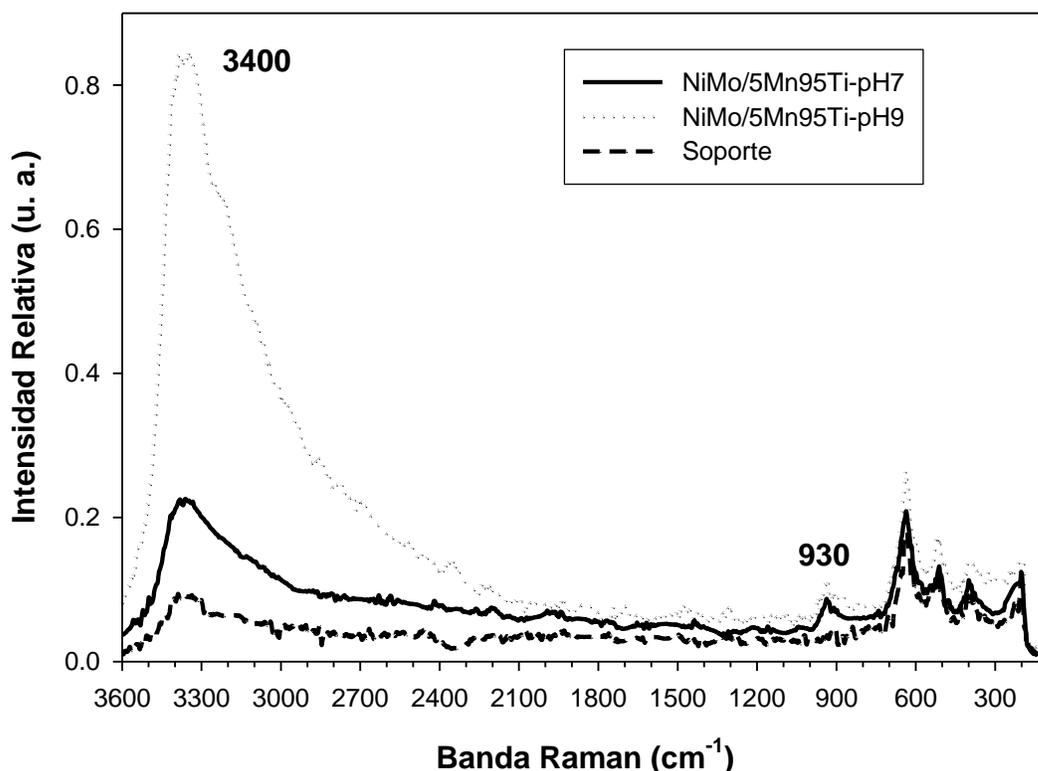


Figura 6.9 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, secados a 393 K.

La Figura 6.10 muestra una ampliación de la Figura 6.9. El espectro del catalizador impregnado a pH = 9 muestra una banda característica del movimiento simétrico y asimétrico del enlace terminal Mo = O de la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$ en 930 cm^{-1} . La banda en 910 cm^{-1} es atribuida al movimiento de vibración simétrico y asimétrico del enlace Mo = O pero de la especie MoO_4^{2-} .

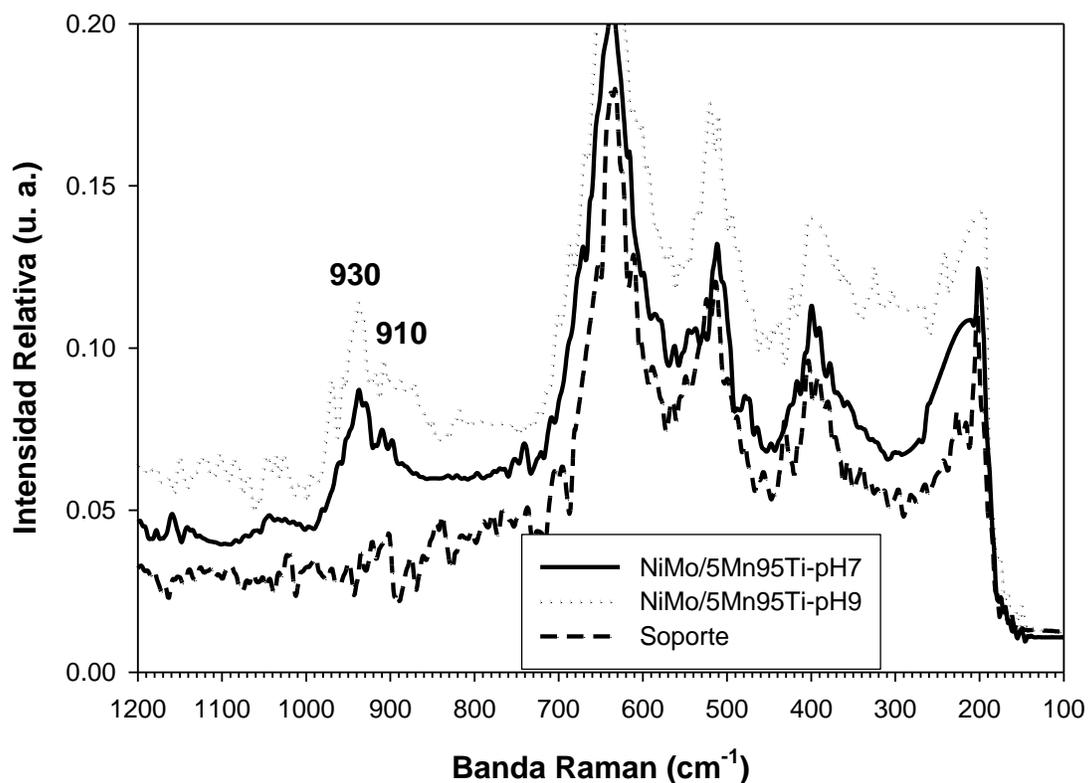


Figura 6.10 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, secados a 393 K.

La Figura 6.11 muestra los catalizadores calcinados NiMo/5Mn95Ti impregnados a pH = 7 y 9. Al igual que los caso anteriores ambos espectros muestran la banda característica de los hidroxilos, en 3400 cm^{-1} . La intensidad de la banda disminuye en comparación con la banda que presentan los catalizadores secos.

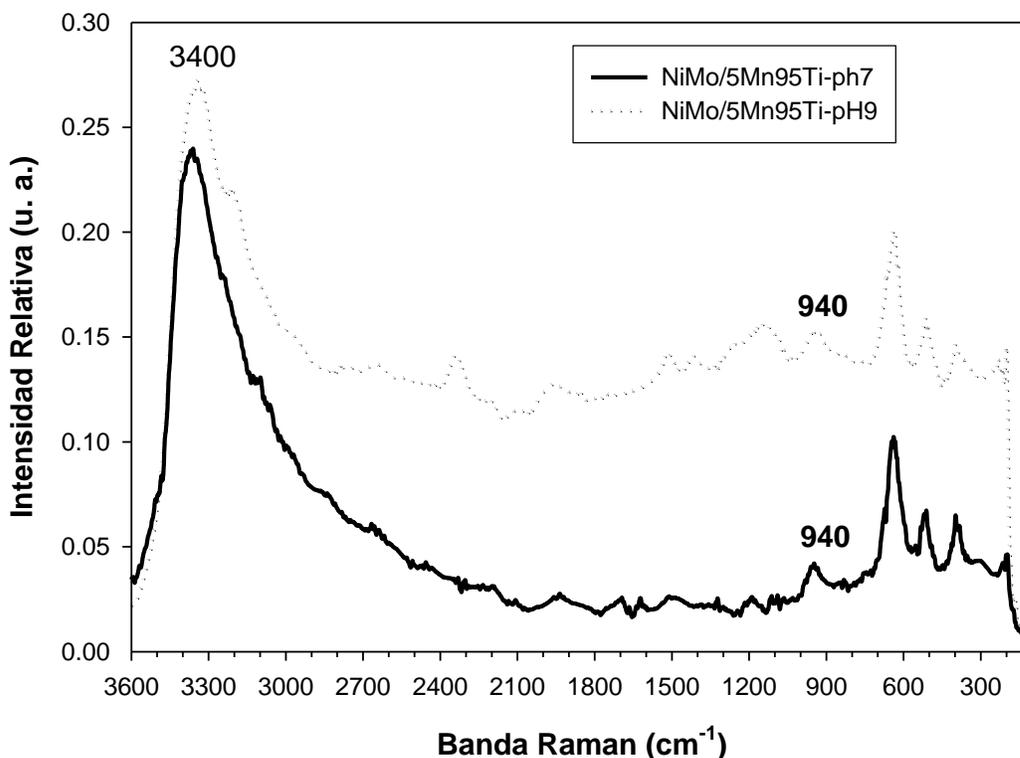


Figura 6.11 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, calcinados a 823 K.

La Figura 6.12 muestra la ampliación de la Figura 6.11, donde se observa que el catalizador impregnado a pH = 7 presenta bandas en 930 y 940 cm^{-1} las cuales se atribuyen al movimiento de tensión simétrico y asimétrico del enlace Mo=O de la especie $Mo_7O_{24}^{6-}$. El catalizador impregnado a pH = 9, presenta las mismas bandas en 930 y 940 cm^{-1} para la especie de $Mo_7O_{24}^{6-}$. Lo que nos indica que las especies de MoO_4^{2-} , presentes en los catalizadores secos se polimerizan para quedar solo especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$.

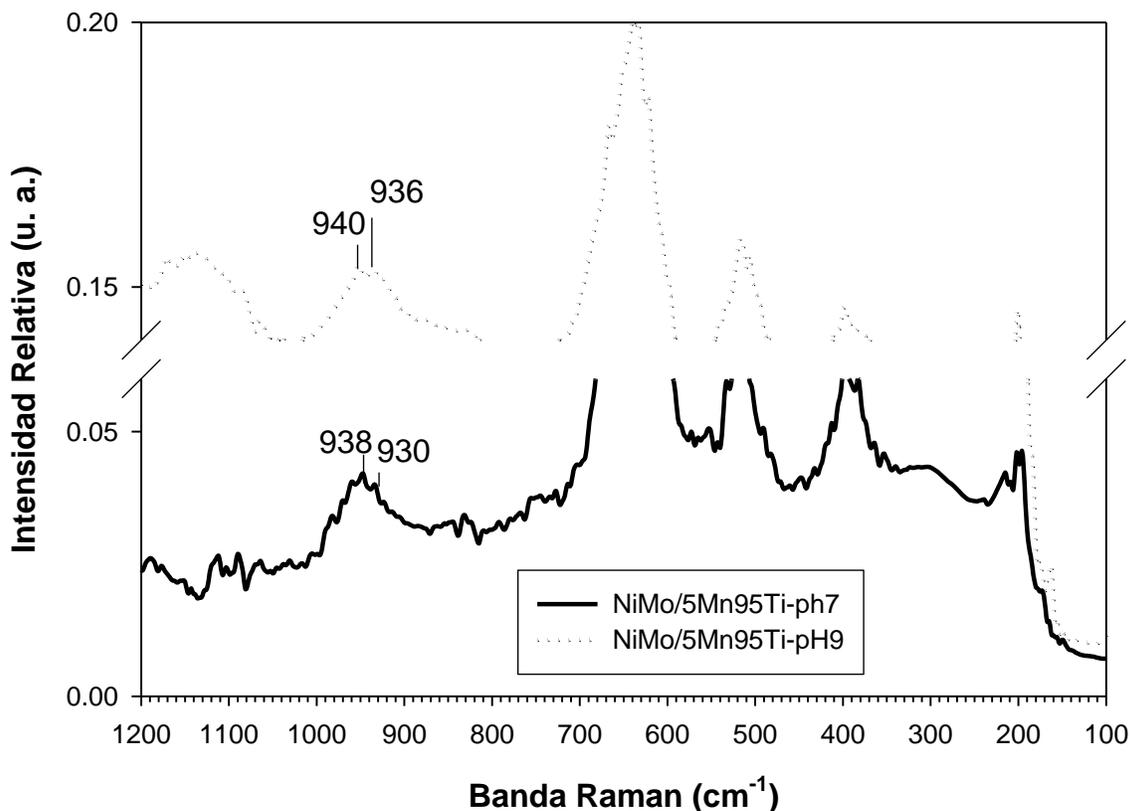


Figura 6.12 Espectros Raman de catalizadores NiMo/5Mn95Ti, impregnados a pH= 7 y 9, calcinados a 823 K.

Para el caso de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti impregnados a pH = 7 y 9, el proceso de calcinación si afecta a las especies superficiales. Las especies de MoO_4^{2-} se polimerizan a la especie de $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Este efecto en la calcinación puede provocar un cambio en la actividad catalítica entre los catalizadores secos con respecto a los calcinados.

6.3 Conclusiones parciales.

En los catalizadores secos, la ERD-UV-vis demuestra que los óxidos de níquel y molibdeno se depositan sobre el titanio presente en el soporte y no sobre manganeso. Cuando ocurre la calcinación de los catalizadores Mo/5Mn95Ti y NiMo/5Mn95Ti, se observa por medio de la EDR-UV-vis, que la intensidad de la banda en 530 nm disminuye drásticamente, debido a que la mayor parte del Mn(III) se reduce a Mn(II) por la acción del titanio presente en el soporte, originando que la banda se recorra hacia frecuencias menores en 590 nm, y disminuyendo de intensidad debido a que las transiciones de Mn(II) son más débiles.

Los espectros Raman de los catalizadores Mo/5Mn95Ti impregnados a pH = 7, secos y calcinados, presentan únicamente especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$. El proceso de calcinación no tiene ningún efecto sobre las especies de molibdeno superficiales, mientras que los catalizadores de Mo/5Mn95Ti impregnados a pH = 9 secos presentan especies de MoO_4^{2-} y $Mo_7O_{24}^{6-}$. Después de la calcinación las especies de MoO_4^{2-} se polimerizan quedando sobre la superficie sólo especies de $Mo_7O_{24}^{6-}$. Lo anterior sugiere que las especies de MoO_4^{2-} se polimerizan sobre la superficie del soporte.

Para el caso de los catalizadores NiMo/5Mn95Ti impregnados a pH = 9, el proceso de calcinación si afecta a las especies superficiales. Las especies de MoO_4^{2-} se polimerizan a la especie de $Mo_7O_{24}^{6-}$.

La distribución de las especies se ve afectada principalmente por el proceso de calcinación en los catalizadores soportados en el soporte a base de óxidos mixtos de MnO-TiO₂.

6.4 Bibliografía.

- [1] H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 83, 1979, 1166.
- [2] W. Sjoerd Kijlstra, E.K. Poels, A. Bliet, B.M. Weckhuysen, R.A. Schoonheydt, *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 309.
- [3] S. Velu, N. Shah, T.M. Joythi, S. Sivasanker, *Micropor. Mesopor. Mater.* 33 (1999) 61.
- [4] F. Milella, J.M. Gallardo-Amores, M. Baldi, G. Busca, *J. Mater. Sci.* 8 (1998) 2525.
- [5] J.S. Kiurski, D.Z. Obadovis, E.E. Kis, R.P. Marinkovic-Neducin, *React. Kinet. Catal. Lett.* 84 (2005) 359.
- [6] H. Chang, P. J. Huang, *J. Raman Spectrosc.* 29 (1998) 97-102.
- [7] P. Dufresne, N. Brahma, F. Labruyère, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today*, 29 (1996) 251-254.
- [8] S. Cheng, M. Leuges, S. Bare, *The J. Phys. Chemistry*, 96, 1992, 25.
-
-

CAPÍTULO 7.

7. Evaluación Catalítica.

La evaluación de la actividad de los catalizadores es la mejor herramienta para su caracterización y para la optimización de sus propiedades. No obstante, la evaluación de catalizadores sobre cargas reales a escala piloto es limitada debido a la cantidad de catalizador utilizado y al costo de su funcionamiento. Además, el análisis químico de los reactivos y productos contenidos en la carga antes y después de la reacción es demasiado complejo [1]. Por estas razones, las reacciones de hidrotratamiento se representan con moléculas modelo para tratar de representar de una manera más sencilla y económica el comportamiento del catalizador. La hidrodeshulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) es de gran utilidad para representar el comportamiento de un catalizador en una reacción real de HDS. Con base en esto, los catalizadores se evaluaron en una reacción de HDS de DBT. El catalizador industrial NiMo/ γ -Al₂O₃ se usó como referencia en la evaluación catalítica. Este catalizador contiene 3% p/p NiO y 14% p/p MoO₃, con un área superficial BET de 250 m² g⁻¹ y un volumen de poro de 0.48 cm³ g⁻¹. La fracción tamizada seleccionada del sólido fue de 80-125 μ m [2].

7.1 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al.

La reacción de HDS de DBT sugiere, según las propiedades del catalizador, dos vías de reacción: a) la desulfuración directa que consume poco H₂ y produce principalmente bifenilo y b) la hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexilo y ciclohexilfenilo, esta última consume valioso H₂. Es importante mencionar que además de la actividad, es necesario cuantificar la selectividad de los catalizadores.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores Mo y NiMo soportados en MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂ secos y calcinados a partir de una reacción modelo de HDS de DBT.

7.1.1 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.

En el capítulo 5 de esta tesis se mostró la caracterización de los catalizadores de Mo/5Mn95Al y Mo/10Mn90Al, así como el efecto del soporte sobre las especies de molibdeno superficiales. En esta sección se discutirá cómo influyen las especies depositadas en la superficie del soporte en la actividad catalítica.

En la Tabla 7.1 se muestran las velocidades de transformación del dibenzotiofeno en presencia de los catalizadores MoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH=7, secados a 120°C y calcinados a 400°C. De los valores de la tabla 7.1 se determina que los catalizadores secos son ligeramente más activos que los catalizadores calcinados. Se observa que sin modificar el pH de impregnación, el proceso de calcinación es el único que influye en la actividad catalítica. Esto debido a que el proceso de calcinación provoca una polimerización de las especies superficiales de molibdeno presentes en el catalizador, pasando del Mo₇O₂₄⁶⁻ presente en los catalizadores secos, a la especie de Mo₈O₂₆⁴⁻ presente en los catalizadores calcinados. La presencia del octamolibdato provoca que la actividad catalítica se reduzca.

Los catalizadores, tanto secos como calcinados, mostrados en la tabla, no se ven afectados al modificarse la concentración de manganeso del soporte. Los catalizadores Mo-5Mn95Al-S y Mo-10Mn90Al-S tienen aproximadamente la misma actividad que sus homólogos calcinados. En todos los casos, los catalizadores son selectivos a la desulfuración directa al tener poca concentración de productos hidrogenados.

Tabla 7.1. Serie de Catalizadores Mo/MnO_x-Al₂O₃ impregnados a pH = 7.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E-8 mol s ⁻¹ g ⁻¹)
Mo/5Mn95Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	22	BF:97 CHB:3	9
Mo/5Mn95Al-C	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	14	BF:98 CHB:2	5
Mo/10Mn90Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	20	BF:98 CHB:2	8
Mo/10Mn90Al-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	16	BF:98 CHB:2	6

7.1.2 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores NiMoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 7.

Con el objetivo de comprobar el efecto promotor de níquel, se realizaron los estudios de la actividad de los catalizadores NiMo/5Mn95Al y NiMo/10Mn90Al, y compararlos con los catalizadores estudiados en la sección 7.1.1, mediante la reacción modelo de HDS de DBT. En la Tabla 7.2 se muestran las velocidades de transformación del dibenzotiofeno en presencia de los catalizadores NiMoS soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al, impregnados a pH=7, secados a 120°C y calcinados a 400°C. La Tabla 7.2 muestra un aumento considerable en la actividad catalítica en todos los catalizadores con respecto a los de la Tabla 7.1, esto debido al efecto promotor del níquel, observándose un mayor efecto del catalizador NiMo/10Mn90Al-S con respecto al catalizador Mo/10Mn90Al-S. La tabla también muestra que el catalizador más activo es el NiMo/10Mn90Al-S, y que este es 4.3 más activo que el Mo/10Mn90Al-S, debido al efecto promotor del níquel.

La concentración de Mn no afecta las actividades y selectividades de los catalizadores. Esto se demuestra observando que los catalizadores NiMo/5Mn95Al-S y NiMo/10Mn90Al-S, son casi igual de activos. Sin embargo el proceso de calcinación si provoca un cambio en la actividad catalítica, siendo más activos los catalizadores secos que contienen en su superficie especies de heptamolibdato. Además, la adición de níquel a los catalizadores provoca un incremento en la concentración de productos hidrogenados de reacción, aunque se mantiene la tendencia de la vía de desulfuración directa para todos lo casos.

Tabla 7.2. Serie de Catalizadores Ni-Mo/MnO-Al₂O₃ impregnados a pH = 7.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E ⁻⁸ mol s ⁻¹ g ⁻¹)
NiMo/5Mn95Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	76	BF:83 CHB:17	33
NiMo/5Mn95Al-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	65	BF:91 CHB:9	28
NiMo/10Mn90Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	81	BF:89 CHB:11	35
NiMo/10Mn90Al-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻ Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	64	BF:91 CHB:9	27

7.1.3 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 9.

De acuerdo a la literatura y a la caracterización de los catalizadores en el capítulo 5, el cambio en el pH de impregnación modifica las especies depositadas en la superficie del soporte. Con base en esto se procede a estudiar las actividades catalíticas a un pH de impregnación cercano al pH neto superficial de los soportes.

La Tabla 7.3 muestra la serie de catalizadores Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90 impregnados a pH = 9, secos y calcinados. La presencia de molibdato tetraédrico como MoO_4^{2-} favorece la reactividad de todos los catalizadores con respecto a los catalizadores impregnados a pH = 7, los cuales solo presentan especies octaédricas de heptamolibdato en su superficie. La actividad se incrementa en comparación con los catalizadores homólogos impregnados a pH = 7. El proceso de calcinación influye en un aumento de la actividad catalítica con respecto a los catalizadores secos, en comparación con los catalizadores impregnados a pH = 7 donde la calcinación disminuye la actividad. Todos los catalizadores mostrados en esta tabla tienen una tendencia clara a la desulfuración directa de la molécula de dibenzotifeno. Los productos de hidrogenación se presentan en pequeñas cantidades. El catalizador Mo-5Mn95Al-C resultó ser el más activo de esta serie con una velocidad de reacción de $18 \times 10^{-8} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$.

Tabla 7.3. Serie de Catalizadores Mo/MnO-Al₂O₃ impregnados a pH = 9.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E-8 mol s ⁻¹ g ⁻¹)
Mo/5Mn95Al-S	MoO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	35	BF : 98 CHB: 2	15
Mo-/5Mn95Al-C	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	41	BF : 95 CHB : 5	18
Mo/10Mn90Al-S	MoO_4^{2-} $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	29	BF : 98 CHB : 2	12
Mo/10Mn90Al-C	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	37	BF : 94 CHB : 6	16

7.1.4 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores NiMoS soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al impregnados a pH = 9.

¿Los catalizadores NiMo impregnados a un pH = 9 son más activos que sus homólogos con Mo? Esto bajo la premisa de lo que ocurrió con los catalizadores impregnados a un pH = 7, donde el níquel promovió al molibdeno provocando un incremento en la actividad del catalizador.

La Tabla 7.4 muestra la serie de catalizadores Ni-Mo soportados en 5Mn95Al y 10Mn90 impregnados a pH = 9, secos y calcinados, en esta tabla también aparece la actividad y selectividad del catalizador industrial de referencia.

La presencia del níquel en los catalizadores incrementa la reactividad de los catalizadores frente a la molécula de DBT con respecto a los catalizadores impregnados solo con molibdeno, mostrados en la Tabla 7.3, esto debido al efecto promotor del níquel.

El proceso de calcinación provoca un incremento en la actividad catalítica con respecto a los catalizadores secos, donde el catalizador NiMo-5Mn95Al-C presenta la mayor actividad catalítica que todos los catalizadores hasta ahora mostrados, incluso igualando la actividad del catalizador de referencia.

La Tabla 7.4 muestra también que el soporte esta vez si influye en la actividad del catalizador, ya que los catalizadores soportados en 5Mn95Al son más activos que los soportados en 10Mn90Al.

Tabla 7.4. Serie de Catalizadores Ni-Mo/MnO-Al₂O₃ impregnados a pH = 9.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E-8 mol s ⁻¹ g ⁻¹)
Referencia (industrial)- C	--	86	BF: 85 CHB: 15	37
NiMo/5Mn95Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	56	BF: 88 CHB: 12	24
NiMo/5Mn95Al-C	MoO ₄ ²⁻ Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	87	BF: 89 CHB: 11	38
NiMo/10Mn90Al-S	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	48	BF:83 CHB:17	20
NiMo/10Mn90Al-C	MoO ₄ ²⁻ y Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	80	BF:88 CHB:12	34

7.1.5 Efecto promotor del níquel en la evaluación catalítica.

Mediante el efecto promotor del níquel se demuestra la mejor capacidad de transformación que tiene los catalizadores con respecto a los que sólo contienen molibdeno.

El efecto promotor de níquel (EPNi) se definirá como la velocidad del catalizador NiMoS sobre la velocidad del catalizador MoS₂. En este caso la velocidad de los catalizadores MoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al sobre los catalizadores de NiMoS₂ soportados en 5Mn95Al y 10Mn90Al.

El NiMoS/5Mn95Al fue el más activo de la serie de catalizadores evaluados y tuvo la misma actividad que el catalizador de referencia. Este catalizador con respecto a su homólogo con molibdeno muestra un $EPNi = 2.1$, aunque no fue el efecto promotor más grande. La Tabla 7.5 muestra los $EPNi$ de los catalizadores impregnados a $pH = 7$. Donde el catalizador NiMo-5Mn95Al-C presenta el efecto promotor mas grande de la serie.

Tabla 7.5. $EPNi$ para diferentes catalizadores impregnados a $pH = 7$.

Catalizador	r ($1E^{-8}$ mol $s^{-1}g^{-1}$)	Catalizador	r ($1E^{-8}$ mol $s^{-1}g^{-1}$)	$EPNi$
Mo-5Mn95Al-S	9	NiMo-5Mn95Al-S	33	3.7
Mo-5Mn95Al-C	5	NiMo-5Mn95Al-C	28	5.6
Mo-10Mn90Al-S	8	NiMo-10Mn90Al-S	35	4.75
Mo-10Mn90Al-C	6	NiMo-10Mn90Al-C	27	4.5

La Tabla 7.6 muestra los $EPNi$ de los catalizadores impregnados a $pH = 9$, donde se puede observar que los efectos promotores son mas pequeños en comparación a los que presentan los catalizadores impregnados a $pH = 7$.

Esto debido a que el MoO_4^{2-} es la especie precursora para los catalizadores impregnados a $pH = 9$, ya que tanto los catalizadores secos como calcinados presentan esta especie. Mientras que la especie de $Mo_7O_{24}^{6-}$ es la especie precursora para los catalizadores impregnados a un $pH = 7$.

Tabla 7.6 EPNi para diferentes catalizadores impregnados a pH = 9.

Catalizador	r (1E ⁻⁸ mol s ⁻¹ g ⁻¹)	Catalizador	r (1E ⁻⁸ mol s ⁻¹ g ⁻¹)	EPNi
Mo-5Mn95Al-S	15	NiMo-5Mn95Al-S	24	1.6
Mo-5Mn95Al-C	18	NiMo-5Mn95Al-C	38	2.1
Mo-10Mn90Al-S	12	NiMo-10Mn90Al-S	20	1.7
Mo-10Mn90Al-C	16	NiMo-10Mn90Al-C	34	2.1

Lo anterior sugiere que los catalizadores impregnados a pH = 9 pueden ser optimizados. Ya que el EPNi puede ser aumentado al menos 3 veces.

7.2 Efecto del MnO en la actividad de catalizadores de Ni-Mo soportados en óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ en la HDS de DBT.

Tomando en cuenta que en los catalizadores presentados en la Tabla 7.4 hay una diferencia entre la actividad catalítica de un soporte a otro se toma la decisión de evaluar diferentes concentraciones de manganeso, sintetizando diferentes soportes como se explica en el capítulo 2 e impregnándolos con níquel y molibdeno a un pH = 9, esto debido a que mostraron la mejor actividad en todos los casos anteriores. Se procedió a determinar cual concentración de manganeso en el soporte promovía mejor al Ni y que por lo tanto daría mayor actividad catalítica.

La Figura 7.1 muestra la actividad, en función del tiempo, de la serie de catalizadores Ni-Mo soportados en la serie de óxidos mixtos de $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$, impregnados a $\text{pH} = 9$. La actividad de los catalizadores es función del contenido de manganeso. El catalizador con 15 % mol de manganeso resultó el menos activo de la serie. La alta concentración de manganeso en el soporte sugiere una alta inestabilidad del soporte, lo que sugiere que la fase activa NiMoS es inestable o no se forma. La disminución de la concentración de manganeso lleva a un aumento en la actividad de los catalizadores. En donde se observa un máximo a 5 % mol de manganeso y después disminuye con 1 % de manganeso. Este fenómeno se puede explicar debido a que el manganeso presenta varios estados de oxidación. Por lo tanto, de acuerdo a la literatura en cuanto el manganeso rebasa una concentración de 5% en peso, el manganeso reaccionará con los hidroxilos de la alúmina. Esto se explicó en la sección 3.4.

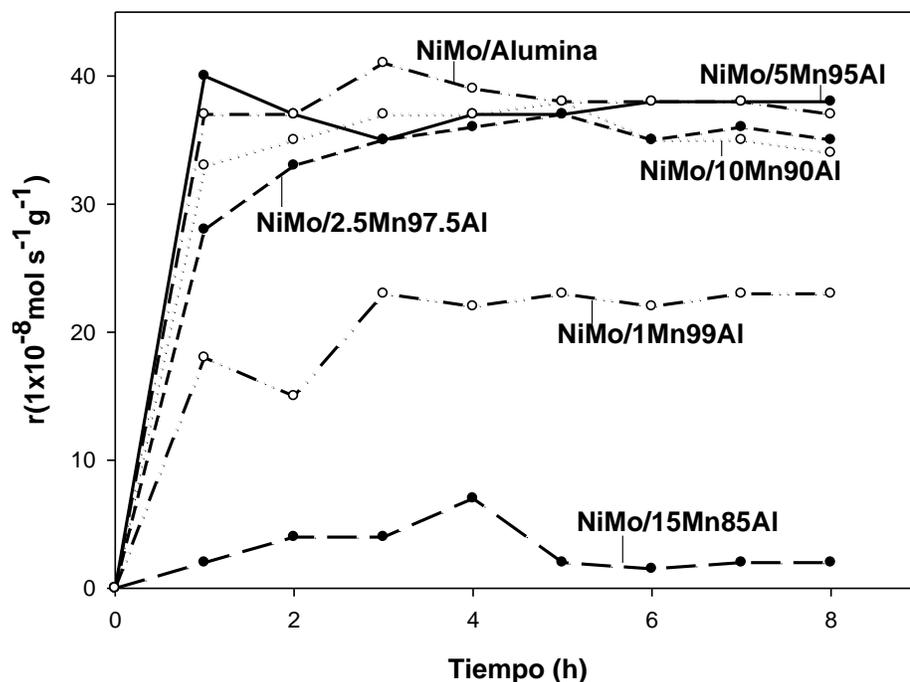


Figura 7.1. Velocidad de transformación de DBT en función del tiempo. $T=573\text{ K}$, $P=30\text{ bar}$ al cabo de 8h. NiMo sobre $\text{MnO-Al}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de MnO.

La Tabla 7.7 presenta un resumen de las velocidades de reacción de los catalizadores Ni-Mo y las propiedades fisicoquímicas de los soportes. La adición de MnO_x confiere al soporte mejores propiedades texturales y en consecuencia mejor actividad y estabilidad al catalizador, aunque también se observa que con una concentración mayor a 10% de manganeso la actividad catalítica se reduce considerablemente.

Podemos comparar el área BET de los catalizadores con respecto a su matriz de óxidos mixtos, por ejemplo, la Tabla 7.5 muestra como todas las áreas BET de los catalizadores son menores a las del soporte sin impregnar, esto debido a la dispersión de las especies de NiMo en la superficie del soporte. Este fenómeno nos lleva a la conclusión de que entre más disminuya el área superficial del catalizador con respecto a su soporte matriz, mejor será la actividad del catalizador. El catalizador Ni-Mo soportado en 5Mn95Al, presenta la mejor actividad debido a las mejores propiedades texturales en comparación con la alúmina.

También se observa que el área BET del catalizador se reduce de una manera más drástica en comparación con los demás catalizadores, ya que va de un área BET de $398 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el soporte a un área BET de $273 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ para el catalizador. Esto debido a una mayor absorción y dispersión de las especies de níquel y molibdeno sobre el soporte en comparación con la alúmina y los demás catalizadores. Lo cual se refleja en la actividad catalítica.

Tabla 7.7 Catalizadores NiMo/MnO-Al₂O₃ a diferentes concentraciones de MnO, calcinados e impregnados a pH=9.

Sólidos	Área BET (m ² g ⁻¹) Soporte	Área BET (m ² g ⁻¹) Catalizador	Tamaño de poro (nm) Soporte	pH neto superficial Soporte	- r (1 E ⁻⁸ mol s ⁻¹ g ⁻¹)
Alúmina	299	242	21.6	9.3	37
NiMo/1Mn99Al	352	302	13.4	8.8	23
NiMo/2.5Mn97.5Al	398	287	12.5	9.1	35
NiMo/5Mn95Al	392	273	19	8.9	38
NiMo/10Mn90Al	381	281	14	8.7	34
NiMo/15Mn85Al	306	259	6.2	8.9	2

7.3 Efecto del método de sulfuración.

Debido a que se buscan las mejores condiciones para una mejor actividad catalítica, a continuación se muestra el estudio que se realizó para demostrar que la activación de los catalizadores por medio de sulfuración afecta la actividad del catalizador así como la estabilidad de este durante la reacción. El catalizador NiMo/5Mn95Al fue sulfurado con tres condiciones distintas primero sólo mediante un flujo de gas de 10 % v/v de H₂/H₂S a 673 K a presión atmosférica, segundo con una sulfuración a las mismas condiciones que el anterior pero adicionando un flujo de líquido de una solución de 1% de dimetildisulfuro (DMDS) en heptano, y finalmente de igual forma el catalizador se sulfuró con los flujos de gas y líquido mencionados anteriormente solo que a una P = 30 atm y T = 573 K. El catalizador sulfurado a estas tres diferentes condiciones fue evaluado con una reacción de HDS de DBT mostrando el siguiente comportamiento (Figura 7.2).

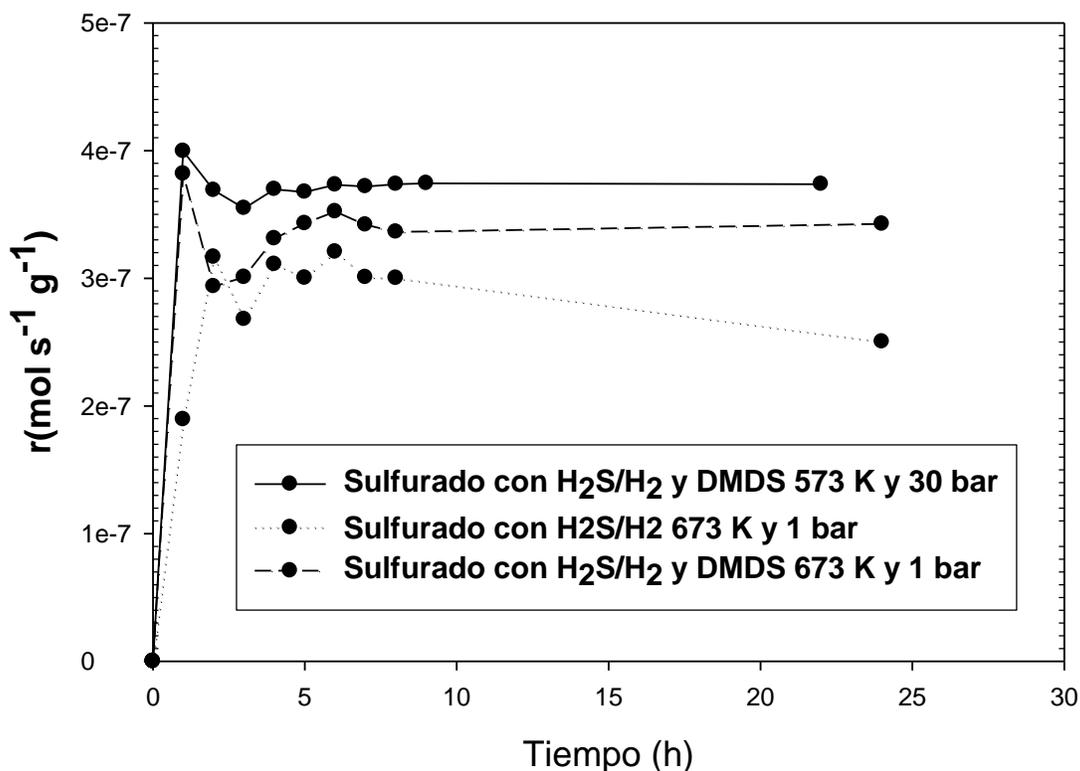


Figura 7.2. HDS de DBT en función del tiempo, en presencia del catalizador NiMo/5Mn95Al calcinado a 823 K, impregnado a $\text{pH}=9$.

La Figura 7.2 muestra que el catalizador sulfurado de manera convencional (a 673 K y presión atmosférica) tiene menor actividad para transformar el DBT, y además después de la octava hora comienza la desactivación del catalizador. Cuando se le agrega un flujo líquido con 1 % de DMDS a la sulfuración convencional, el catalizador tiene una mejor actividad y se estabiliza durante varias horas de reacción. Esto debido a la presencia de disulfuros orgánicos, los cuales estabilizan la superficie del catalizador con la incorporación de pequeñas cantidades de carbono [5,6]. Cuando se cambian las condiciones de temperatura (573 K) y presión (30 bar) con el fin de que la solución de DMDS permanezca en fase líquida y por ende tenga mayor contacto con el catalizador durante la sulfuración, entonces el catalizador es más activo y sigue conservando la estabilidad por lo menos 22 horas.

7.4 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Ti.

De acuerdo a lo mostrado anteriormente las actividades de los catalizadores son influenciadas por diferentes factores, como es el proceso de activación, el proceso de calcinación, el efecto promotor de algún metal o el pH de impregnación, entre otros. Un factor importante es el efecto del soporte con las especies superficiales, por lo que en esta sección se discutirán los estudios que se realizaron a los mismos catalizadores, modificando la matriz de óxidos mixtos.

7.4.1 Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Ti, impregnados a pH = 7.

El otro soporte que se sintetizó y caracterizó en esta tesis fue el que consiste en una mezcla de óxidos mixtos de MnO_x-TiO₂, este soporte se impregnó con Mo y NiMo al pH al que se impregnaron los catalizadores anteriores, y se procederá a discutir los resultados de su evaluación catalítica.

En la Tabla 7.8 se muestran las actividades y selectividades catalíticas de los catalizadores MoS₂ y NiMoS soportados en 5Mn95Ti, impregnados a pH = 7, secos y calcinados

Esta tabla muestra como el proceso de calcinación provoca cambios en los diferentes catalizadores. El catalizador Mo-5Mn95Ti muestran una mejor actividad, de mas del doble, al ser calcinado. Mientras que el catalizador NiMo-5Mn95Ti seco es un poco más activo que el catalizador calcinado, debido a que el proceso de calcinación logra polimerizar parte de las especies de Mo₇O₂₄⁶⁻ a Mo₈O₂₆⁴⁻.

Estos catalizadores soportados en óxidos mixtos de $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ son igual de activos que sus homólogos soportados en $\text{MnO}_x\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnados al mismo pH.

Tabla 7.8 Serie de Catalizadores Mo y NiMo/ $\text{MnO}_x\text{-TiO}_2$ impregnados a pH = 7.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E-8 mol s-1 g-1)
Mo/5Mn95Ti-S	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	9	BF:78 CHB:22	3.8
Mo/5Mn95Ti-C	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	22	BF:51 CHB:42 BCH:7	9.4
NiMo/5Mn95Ti-S	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	65	BF:74 CHB:26	28
NiMo/5Mn95Ti-C	$\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	56	BF:78 CHB:21	24

7.4.2 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los catalizadores MoS_2 y NiMoS/5Mn95Ti impregnados a pH = 9.

En la Tabla 7.9 se muestran las actividades y selectividades de los catalizadores MoS_2 y NiMoS soportados en 5Mn95Ti, impregnados a pH = 9, secos y calcinados. Esta tabla muestra que el proceso de calcinación provoca una disminución en la actividad catalítica de los catalizadores tanto de los impregnados con molibdeno como los impregnados con níquel y molibdeno. Esto debido a que el molibdato presente en los catalizadores secos se polimeriza, y en lugar de tener molibdato y heptamolibdato en la superficie, sólo se queda el catalizador con el polímero.

Tabla 7.9 Serie de Catalizadores Mo y NiMo/MnO-TiO₂ impregnados a pH = 9.

Catalizador	Especies	Conversión (%)	Selectividad (%)	r (1E-8 mol s ⁻¹ g ⁻¹)
Referencia (industrial)	--	86	BF: 85 CHB: 15	37
Mo-5Mn95Ti -S	MoO ₄ ²⁻ y Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	58	BF: 45 CHB: 48 BCH: 7	25
Mo-5Mn95Ti-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	52	BF: 54 CHB: 41 BCH: 5	22
NiMo-5Mn95Ti-S	MoO ₄ ²⁻ y Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	85	BF:58 CHB:38 BCH: 4	37
NiMo-5Mn95Ti-C	Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	80	BF:63 CHB:33 BCH: 4	34

La Tabla 7.9 también muestra que los catalizadores impregnados a pH = 9, tiene en mayor actividad catalítica en comparación con los que fueron impregnados a pH = 7. La tabla anterior muestra que todos los catalizadores presentan mayor porcentaje de productos de la vía de hidrogenación, en comparación con los catalizadores soportados en MnO-Al₂O₃. Esto debido al poder reductor del titanio, además cuando se impregna con pH = 9 la selectividad hacia la hidrogenación incrementa. Hay presencia de trazas del ciclohexilo.

El catalizador Mo-5Mn95Ti-C es el único de la serie que se clasificaría con capacidad hidrogenante, ya que la suma de porcentajes del ciclohexilbenceno y el biciclohexilo es mayor a la selectividad de bifenilo, como único producto de la vía de sulfuración directa

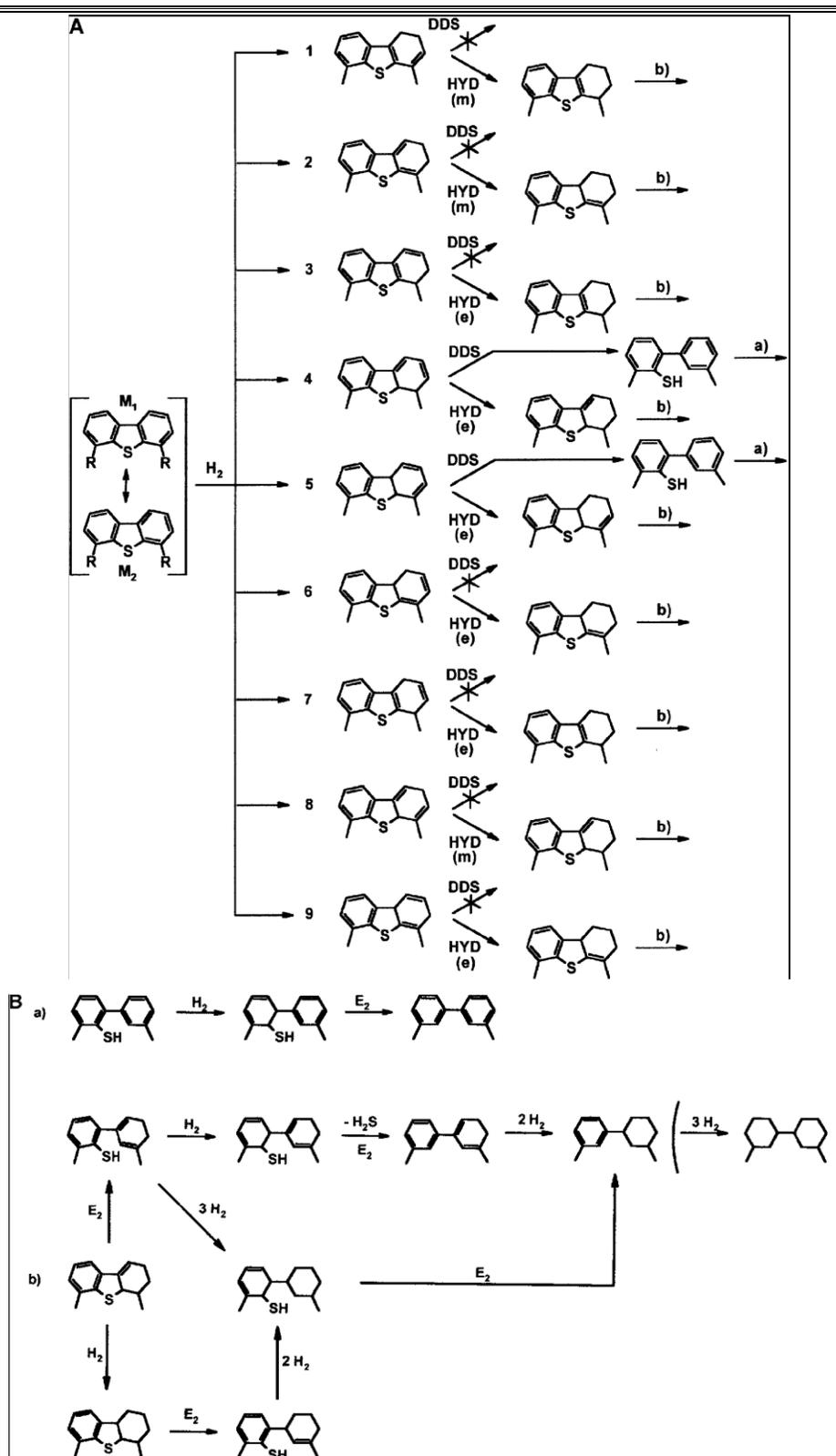
7.5 Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas en la HDS del 4,6DMDBT.

El catalizador se activó previamente como se indica al principio del capítulo, la Tabla 7.10, muestra la velocidad de reacción, conversión y selectividad de la HDS del 4,6DMDBT en los catalizadores sulfurados de NiMo/5Mn95Al-C, NiMo/5Mn95Ti-C y NiMo/Al₂O₃. Esta reacción se caracteriza por tener un mayor número de productos en comparación con la HDS del DBT. Los productos característicos son el tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT), el dimetilbifenilo (DMBiF), el tetrahidrodimetilbifenilo (THDMBiF), el metilciclohexiltolueno (MCHT) y el dimetilbiciclohexilo (DMBCH), las estructuras y rutas de reacción propuestas en las reacciones catalíticas se muestran en el Esquema 7.1.

Tabla 7.10 Velocidades de reacción, conversión y selectividad de los catalizadores más activos frente al 4,6-DMDBT

Catalizador/ Transformación	NiMo/5Mn95Al-C	NiMo/5Mn95Ti-C	NiMo/Al ₂ O ₃
r (1E-8 mol s⁻¹ g⁻¹)	9	6	10
Conversión (%)	22	13	24
Selectividad (%)			
THDMDBT	1	11	0.6
DMBiF	66	17	31
THDMBiF	13	26	31
MCHT	15	47	33.4
DMBCH	5	5	4

Se puede observar que el catalizador a base de alúmina es más activo frente a la molécula de 4,6DMDBT, que los catalizadores soportados en 5Mn95Al y 5Mn95Ti. El orden de reactividad quedaría de la siguiente manera: NiMo/Al₂O₃ > NiMo/5Mn95Al-C > NiMo/5Mn95Ti-C. En esta tabla se observa que el catalizador NiMo/Al₂O₃ tiene menor concentración de productos que contienen azufre, que el catalizador NiMo/5Mn95Al-C, siendo el catalizador NiMo/5Mn95Ti-C el que tiene la menor cantidad, por lo que se concluye que el NiMo/5Mn95Al-C tiene la mayor capacidad desulfurante. Mientras que el NiMo/5Mn95Ti-C es el catalizador que produce mayor cantidad de productos vía hidrogenación, por lo que es el que tiene la mayor capacidad hidrogenante. Los catalizadores NiMo/5Mn95Al-C y NiMo/Al₂O₃ fueron 4 veces menos reactivos frente a la molécula de 4,6DMDBT en comparación con los mismos catalizadores en la reacción de HDS de la molécula de DBT. Mientras que el NiMo/5Mn95Ti-C fue 5.6 veces menos reactivo frente al 4,6DMDBT que frente al DBT.



Esquema 7.1 Varios isómeros de los dihidrointermediarios en HDS de 4,6-DMDBT y rutas de reacción.

7.6 Conclusiones parciales.

Todos los catalizadores NiMoS son más activos que los MoS₂, debido al efecto promotor del Ni sobre los óxidos de Mo. Todos los catalizadores soportados en los óxidos mixtos de Mn-Al presentaron mayor rendimiento de productos de la desulfuración directa. El catalizador NiMoS soportado en 5Mn95Al impregnado a pH=9 y calcinado, es el más activo de toda la serie, además produce un mayor porcentaje de bifenilo, lo cual significa que tiene mayor capacidad desulfurante. Los catalizadores MoS₂ secos y calcinados soportados sobre 5Mn95Al y 10Mn90Al a un pH=7, presentaron una actividad catalítica parecida, por lo que las variaciones de las actividades se atribuyen a la condición del soporte. La presencia del TiO₂ favorece los sitios hidrogenantes en la superficie del catalizador, esto se refleja tanto en la transformación de la molécula de DBT con en la molécula del 4,6DMDBT. El método de sulfuración en la activación de los catalizadores influye tanto en la reactividad como en la estabilidad del catalizador.

La adición de manganeso arriba del 10% mol en peso del soporte provoca una reducción de la actividad catalítica. La actividad del catalizador industrial se encuentra igual que la de algunos catalizadores soportados en óxidos mixtos de MnO-Al₂O₃ y MnO-TiO₂, pero hay una diferencia el catalizador industrial contiene 14% p/p MoO₃, mientras que los otros es de 12% p/p MoO₃ por lo que los catalizadores sintetizados en el laboratorio aun se pueden mejorar. Los catalizadores NiMo/5Mn95Al-C y NiMo/Al₂O₃ fueron 4 veces menos reactivos frente a la molécula de 4,6DMDBT en comparación con la molécula de DBT, mientras que el NiMo/5Mn95Ti-C fue 5.6 veces menos reactivo frente al 4,6DMDBT que frente al DBT.

7.7 Bibliografía.

- [1] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Proc. Technol.*, 61, 1999, 5.
- [2] A. Guevara; R. Bacaud; M. Vrinat *Appl. Catal.* 2003, 253, 515.
- [3] P. Sabatier “Catalysis in Organic Chemistry”, Ed. The Library Press, 1923.
- [4] H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massot “Hidrotreating Catalysis science and technology”, Ed. Springer, 1996, p.112.
- [5] R. Prada-Silvy, P. Grange, F. delannay, B. Delmon, *Appl. Catal.*, 46 (1989).
- [6] P. Dufresne, N. Brahma, F. Labruyère, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today*, 29 (1996) 251-254.

CAPÍTULO 8

8. Conclusión general.

Los catalizadores mostrados en este trabajo cumplen con los objetivos propuestos al inicio, ya que sin lugar a dudas el catalizador mas activo que se sintetizó, tiene una velocidad de reacción igual a la del catalizador industrial usado como referencia. Por lo que, se puede decir que el catalizador NiMo/95MnAl-C puede reducir el azufre en gasolinas y diesel sintéticos hasta la concentración de S en ppm permitidas por las normas mexicanas.

La adición de manganeso a los soportes de alúmina y titania, mejora el área superficial y otras propiedades morfológicas; así como la estabilidad de los soportes frente a la impregnación. Esta adición aumenta además el pH neto superficial en el caso de los soportes con titanio.

La síntesis del soporte se realizó mediante la técnica de sol-gel. Las propiedades y características del soporte son fundamentales para que los catalizadores tengan mayor actividad frente a moléculas remanentes en destilados de petróleo.

Los catalizadores soportados en MnO-Al₂O₃ son de carácter desulfurante en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Mientras que los catalizadores soportados en MnO_x-TiO₂ son de carácter hidrogenante en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Razón por la cual los catalizadores soportados en MnO_x-Al₂O₃ son mejores en las reacciones de HDS.

Anexo I. Glosario.

Refinación

El petróleo crudo no tiene uso; es por eso que se somete a un proceso de conversión de energía primaria a secundaria denominado refinación.

Se conoce como refinación al conjunto de procesos que se aplican al petróleo crudo con la finalidad de separar sus componentes útiles y, además adecuar sus características a las necesidades de la sociedad, en cuanto a productos terminados.

La función de una refinería es transformar el petróleo en productos derivados que satisfagan las necesidades de la sociedad.

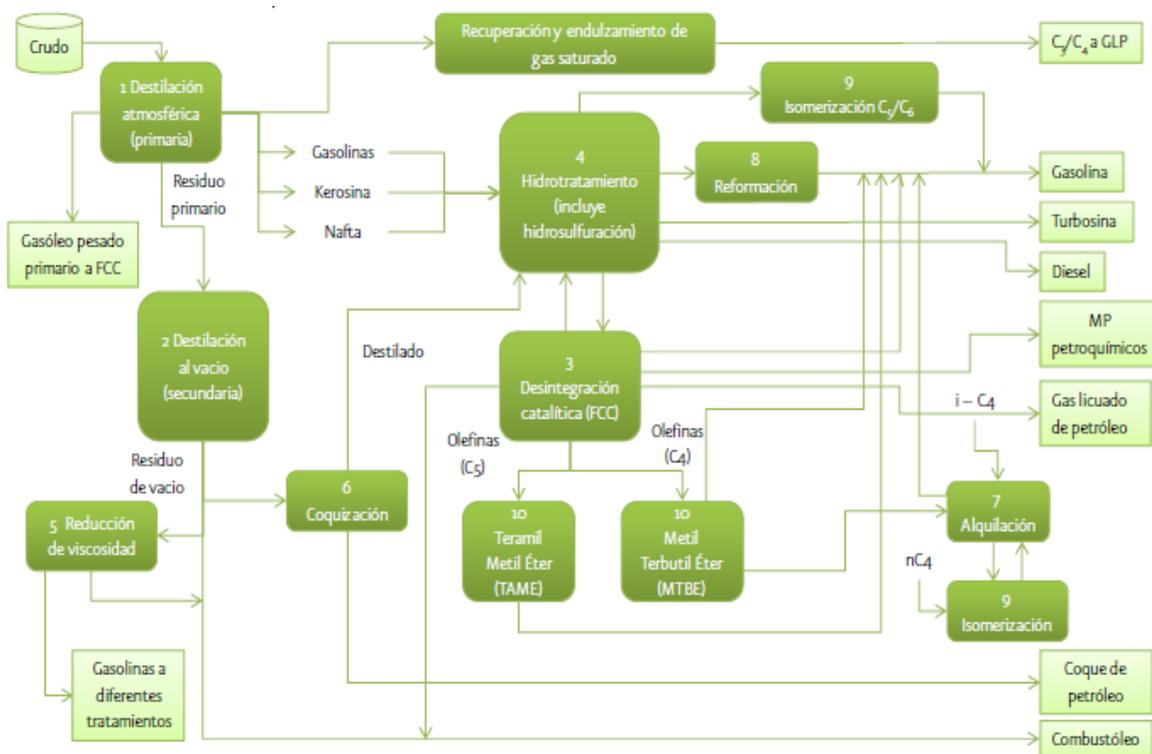
Una refinería es un centro de trabajo donde el petróleo crudo se transforma en sus derivados. Esta transformación se logra mediante los procesos de: destilación atmosférica, destilación al vacío, hidrodeshulfuración, desintegración térmica, desintegración catalítica, alquilación y reformación catalítica entre otros.

La industria de refinación de petróleo encierra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos.

Los productos petrolíferos se obtienen a partir de una serie de procesos. La destilación primaria es la fase inicial en la refinación del petróleo crudo.

Las fracciones obtenidas se dirigen a procesos adicionales como los de hidrodeshulfuración, reformación de naftas, desintegración catalítica y térmica y reducción de viscosidad que dan origen a los productos petrolíferos que se comercializan en el mercado: gasolina automotriz, diesel, combustóleo, turbosina y coque de petróleo.

Esquema general del sistema de refinación



Craqueo:

Transformación por ruptura de las grandes moléculas de crudos y gases para obtenerlas mas pequeñas a fin de aumentar la proporción de productos ligeros y volátiles.

Se distinguen en craqueo térmico y catalítico. El térmico se realiza únicamente por la acción del calor y la presión, mientras que el craqueo catalítico utiliza catalizadores que permiten igualar temperatura y realizar mayores transformaciones.

Derivados:

Son los productos obtenidos directamente por destilación del petróleo. Una refinería fabrica tres clases de derivados:

- I) Productos terminados, que pueden ser suministrados directamente al consumo

- II) Productos semiterminados, que pueden servir de base a ciertos productos después de mejorar su calidad mediante aditivos.

- III) Subproductos o productos intermedios, como la nafta virgen, que sirve como la materia prima petroquímica.

Nafta común y super:

Son productos de la refinación del petróleo que se utilizan como combustibles de los automóviles.

La nafta super da mayor potencia a los motores por ser de mayor octanaje.

Las naftas sin plomo son conocidas como SP o naftas verdes.

Octano:

Índice de una escala convencional usado para identificar, por medio de valores numéricos, las propiedades antidetonantes de las naftas.

Nafta virgen:

Es un derivado de refinería y su utilización no es energética.

Se trata de una materia prima de la industria petroquímica.

Velocidad espacial.

El término V/F_A , donde V para reactores de flujo determina el tamaño de reactor necesario para obtener la conversión X_A para una velocidad de alimentación del reactante F_A . Excepto por la inconsistencia de comparar un volumen con una masa, V/F_A es una medida del tiempo de reacción. Esto puede indicarse más directamente expresando la velocidad de alimentación del reactante en términos de la velocidad volumétrica de alimentación, Q_f . Si C_{Af} es la concentración del reactante en la alimentación, $F_A = C_{Af}Q_f$, por lo que

$$\frac{V}{F_A} = \frac{V}{C_{Af}Q_f} \dots\dots\dots 1$$

O bien

$$\frac{V}{F_A} = C_{Af} \left(\frac{V}{F_A} \right) \dots\dots\dots 2$$

El cociente V/Q_f tiene unidades de tiempo. Su recíproca, Q_f/V recibe el nombre de *velocidad espacial*. Este término se usa con frecuencia en la práctica junto con conversión, para describir el funcionamiento general del reactor. Por ejemplo, suele ser común graficar la conversión en función de la velocidad espacial para describir el efecto de la velocidad de alimentación sobre el funcionamiento de un reactor de flujo.

La cantidad V/Q_f es igual al tiempo de residencia de un reactor de flujo tapón solamente cuando la velocidad volumétrica de flujo es constante en toda la extensión del reactor. El tiempo de residencia depende de la variación de la velocidad de flujo a través del reactor, así como de V/Q_f . A su vez, la variación de Q_f depende de la variación de temperatura, presión y número de moles (para una reacción gaseosa)

En muchos casos, en especial en la industria petrolera, la alimentación es de un líquido a temperatura ambiente (y se mide de esta manera), mientras que la mezcla reaccionante es un gas a altas temperaturas del reactor. Para estos casos es común reportar el funcionamiento como conversión (y selectividad) en función de LHSV (velocidad espacial líquida horaria). Esto equivale a $(Q_f)_L/V$, donde $(Q_f)_L$ es la velocidad de flujo medida en la alimentación.

Anexo 2. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos [3].

El conocimiento de los parámetros morfológicos de los sólidos permite entender la evolución del catalizador durante su preparación y nos brinda información útil para modificar el método con el fin de obtener los resultados deseados, además de que el área superficial afecta fuertemente la actividad catalítica, ya que los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación.

Los poros se clasifican en diferentes tipos dependiendo de su tamaño:

- **Diámetro de poro < 0.7nm:** sólidos ultramicroporosos.
- **Diámetro de poro < 2nm:** sólidos microporosos.
- **2nm < diámetro de poro < 50nm:** sólidos mesoporosos.
- **Diámetro de poro > 50nm:** sólidos macroporosos.

Los poros pueden tener forma regular, pero es más común que ésta sea irregular, para representarlos se usan formas geométricas, entre las más comunes tenemos:

- **Cilindros:** característicos de los óxidos de magnesio y aluminio (figura 2.1a).
- **Placas:** presentes en el carbón activado y en las arcillas (figura 2.1b).
- **Huecos entre esferas sólidas:** característicos de los sólidos obtenidos por gel (figura 2.1c).

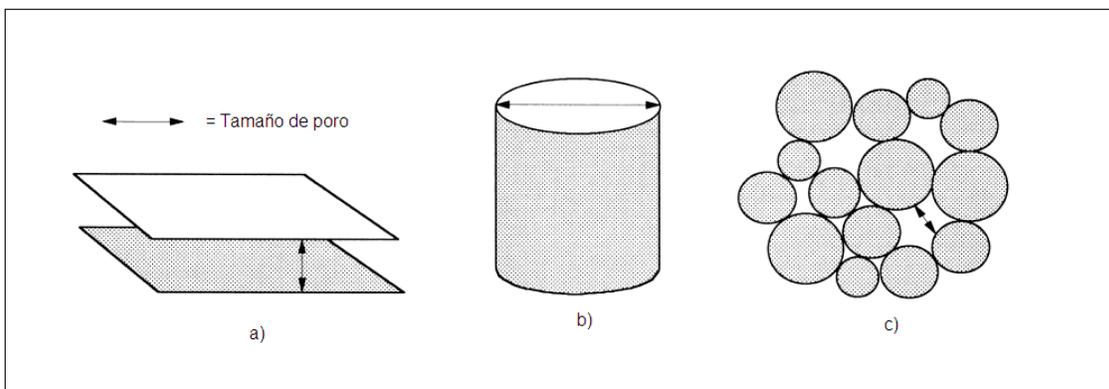


Figura 2.1 Modelos comunes de poros [3].

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (figura 2.2a), pero por lo general presentan forma de “botella” (figura 2.2c), en la que el cuerpo del poro es más grande que la boca del poro o al contrario, es decir, en forma de embudo (figura 2.2b). Por otro lado, el término *tamaño de poro* depende del método empleado para conocerlo; entonces, para identificar la textura del sólido se debe considerar la *distribución del tamaño*, que es la relación del volumen con el tamaño del poro.

Cada poro puede estar aislado (figura 2.2g) o conectado a otros poros en una red porosa (figura 2.2h), los poros pueden ser:

- **Cerrados:** sin acceso al exterior (figura 2.2f).
- **Ciegos:** abiertos por un extremo (figura 2.2d).
- **Transversales:** abiertos por ambos extremos (figura 2.2e).

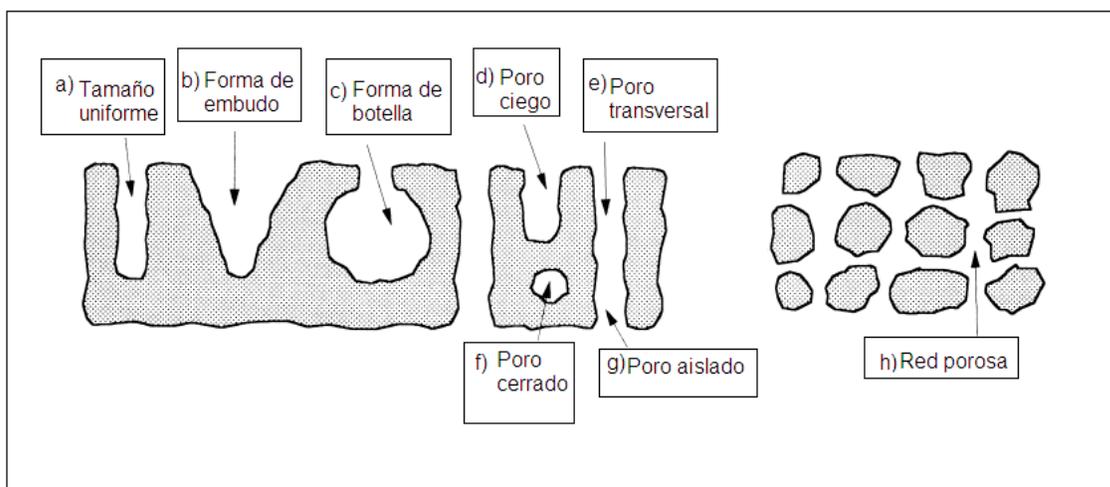


Figura 2.2 Tipos de poros [2].

2.4.1.2 Clasificación de las isothermas de adsorción de N_2 [2].

La base de la fisisorción de N_2 , es la determinación de la isoterma de adsorción de N_2 , que es la gráfica de volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso. De acuerdo con la IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores, los cuales se describen a continuación:

- 1) **Sólidos macroporosos (tipo II):** a baja presión relativa prevalece en el proceso la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas:

el grosor del adsorbato aumenta progresivamente hasta que se alcanza la presión de condensación (figura 2.3a).

- 2) **Sólidos mesoporos (tipo IV):** a baja presión relativa el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos; a elevada presión relativa la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que toma lugar una condensación según de las reglas de Kelvin (mesoporo más largo = mayor presión), lo que origina un aumento de volumen adsorbido más pronunciado. Los mesoporos se llenan mientras la adsorción continua en la superficie externa (figura 2.3b). La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporosos (figura 2.3c). Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.
- 4) **Sólidos ultramicroporosos uniformes (tipo VI):** ya que la presión a la que se lleva a cabo la adsorción depende de la interacción superficie adsorbato, si el sólido es energéticamente uniforme, el proceso de adsorción ocurre completamente a una presión bien definida (figura 2.3d).

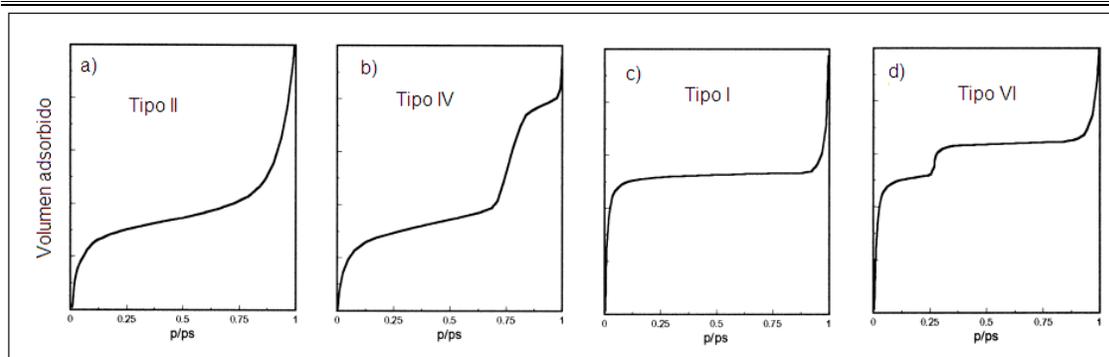


Figura 2.3 Tipos de isothermas de adsorción de N_2 usualmente empleados en la caracterización de catalizadores [2].

La desorción del adsorbato después de que se alcanza la saturación, es lo contrario a la adsorción, pero la evaporación desde los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones menores a las de la condensación capilar, dando lugar a la histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos, así tenemos:

- 1) **Histéresis tipo H1 y H2** (figuras 2.4a y b): características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas cortadas por canales cilíndricos. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H1 y no uniformes en el tipo H2. En el caso de los poros con forma de botella, la histeresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción. En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son por lo general de este tipo.

- 2) **Histéresis tipo H3 y H4** (figuras 2.4c y d): son características de los sólidos con poros en forma de placas. El tamaño y forma son uniformes en el tipo H4 y no uniformes en el tipo H3. En poros formados por platos paralelos el menisco es plano durante la adsorción y cilíndrico durante la desorción, por lo tanto, la condensación se lleva a cabo a cualquier presión relativa. El carbón activado y las zeolitas presentan este tipo de histeresis.
- 3) **No histéresis:** es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono. La presión relativa a la que cierra la gráfica de histeresis es siempre de 0.42 independientemente del adsorbente y de la distribución del tamaño de poro y está relacionada con las propiedades del adsorbato líquido.

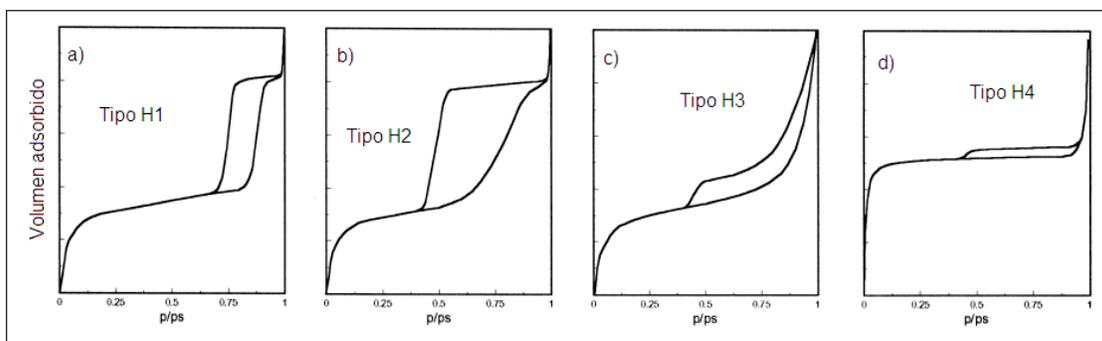


Figura 2.4. Formas de las histeresis de adsorción de N_2 usualmente obtenidas por fisorción de N_2 [2].

Anexo 3.

Cálculos para las concentraciones de los óxidos mixtos de $MnO-TiO_2$.

X = moles MnO

Y = moles TiO_2

XPM = peso molecular del MnO (g/mol)

YPM = peso molecular del TiO_2 (g/mol)

m = masa

mT = masa total

z = gramos totales de sólido MnO-TiO₂

a = moles totales de MnO-TiO₂ en gramos

g MnO = gramos de MnO

g TiO₂ = gramos de TiO₂

m MnO = $(X)(XPM)$1

m TiO₂ = $(Y)(YPM)$2

Sumando 1 y 2 tenemos:

m MnO + m TiO₂ = m T MnO-TiO₂.....3

Tomando en cuenta que m T es equivalente a 1 mol y z gramos totales de sólido tenemos:

1 mol ----- m T MnO-TiO₂

a ----- z 4

Multiplicando X y Y por “a” tenemos:

$(X) (a) = b$ moles MnO.....5

$(Y) (a) = c$ moles TiO₂.....6

Multiplicando 5 y 6 por XPM y YPM tenemos:

g MnO = $(b$ moles MnO) (XPM).....7

g TiO₂ = $(c$ moles TiO₂) (YPM).....8

Tomando en cuenta el peso molecular de 1 titanio y el peso del óxido mixto TiO₂
 $47.9 \text{ g mol}^{-1} \text{ Ti} / 79.9 \text{ g mol}^{-1} \text{ TiO}_2 =$ moles totales.9

Multiplicando a 9 y 7 tenemos:

$$(gTiO_2)(d \text{ moles totales})^2 = e \text{ gramos totales de } TiO_2 \dots\dots\dots 10$$

Tomando en cuenta el peso molecular del isopropóxido de titanio y del titanio tenemos:

$$284.26 \text{ g mol}^{-1} \text{ IsoTi}/47.9 \text{ g mol}^{-1} \text{ Ti} = f \text{ g IsoTi} \dots\dots\dots 11$$

Para obtener los gramos totales del isopropóxido de titanio, multiplicamos 10 y 11.

$$g_{\text{isopropóxido Ti}} = (e \text{ gramos totales de } TiO_2)(f \text{ gramos totales IsoTi})$$

Los gramos totales de acetato de manganeso se calculan de la misma manera que para los gramos de isopropóxido de titanio.

Anexo 4.

Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (relación molar de $Ni/(Ni+Mo) = 0.3$) y $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ (concentración del MoO_3 12% m/m)

$$PM \text{ Mo} = 95.94 \text{ g Mo/mol Mo}$$

$$PM \text{ MoO}_3 = 143.85 \text{ g MoO}_3/\text{mol MoO}_3$$

$$PM \text{ hep} = 1235.86 \text{ g}(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$$

$$gMoO_3 = \text{gramos de } MoO_3$$

Impregnación con 12% m/m de MoO_3

$$0.12 = gMoO_3/gMoO_3 + g_{\text{soporte}} \quad 1$$

Despejando para obtener los gramos de MoO_3 ($gMoO_3$) tenemos:

$$gMoO_3 = 0.12(gMoO_3) + 0.12(g_{\text{soporte}}) \quad 2$$

Tomando en cuenta que necesitamos los gramos de Mo sustituimos 2 en 3

$$g\text{Mo} = g\text{MoO}_3 \left(\frac{\text{PM Mo}}{\text{PM MoO}_3} \right) \quad 3$$

Para encontrar los gramos totales a pesar de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, sustituimos 3 en 4.

$$G_{\text{hep}} = g\text{Mo} \left(\frac{\text{PM hep}}{\text{PM Mo}} \cdot 7 \right) \quad 4$$

$$\text{PM Ni} = 58.71 \text{ gNi} / \text{mol Ni}$$

$$\text{PM Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 290 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{mol Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$g\text{Ni}$ = gramos de níquel

$n\text{Ni}$ = moles de níquel

$n\text{Mo}$ = moles de molibdeno

Para el níquel tenemos una relación molar de 0.3 tenemos:

$$0.3 = n\text{Ni} / n\text{Ni} + n\text{Mo} \text{ (relación molar)} \quad 1$$

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$n\text{Ni} = 0.3 (n\text{Ni}) + 0.3 (n\text{Mo}) \quad 2$$

Sustituyendo 1 en 3 para obtener los gramos de níquel

$$g\text{Ni} = n\text{Ni}(\text{PM Ni}) \quad 3$$

Finalmente para obtener los gramos de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$g \text{ Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = g\text{Ni}(\text{PM Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} / \text{PM Ni}) \quad 4$$

Bibliografía

- [1] <http://www.sener.gob.mx/reforma/res/Refinacion.pdf>
- [2] J.M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, S.A de C.V. México, Octava edición, 1993, p. 151.
- [3] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.