



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO.**

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

---

Licenciatura en Química

***“Efecto del soporte en la hidrodesulfuración de diesel: Síntesis  
de catalizadores de  $\text{NiO-MoO}_3$  soportados en óxidos mixtos  
 $\text{MgO-TiO}_2$ ”.***

**T E S I S**

Que para obtener el título de

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A

**Alida Elizabeth Cruz Pérez**

Asesor: Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2007

---

---

*La estrella más distante del Universo se  
Manifiesta en las cosas que están a tu  
alrededor.*

*Paulo Coelho*

---

---

---

---

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de fisicoquímica, bajo la dirección del Dr. Alfredo Guevara Lara, parte de éste fue presentado en el 3er Simposio Internacional de Materiales Híbridos con Súper-funciones, celebrado en Monterrey, Nuevo León los días 3 al 6 de diciembre del 2006 con el trabajo intitulado: "Support effect on dibenzothiophene hydrodesulfurization: relationship between the preparation conditions and the promoting effect of nickel in NiO-MoO<sub>3</sub>/MgO-TiO<sub>2</sub> catalysts"; y en el 3er Encuentro de Química Inorgánica, celebrado en la ciudad de Guanajuato, Guanajuato el 15 y 16 de agosto del 2007, con el trabajo intitulado: "Estudio de las especies superficiales de óxidos de Ni y Mo soportadas en óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> y de su actividad en la hidrodeshulfuración de dibenzotiofeno".

---

---

---

---

*A mi madre, que es el ángel que cuida  
cada paso de mi vida y vela cada uno  
de mis sueños*

---

---

---

---

*Agradezco a Díos por darme la vida, la paciencia y el coraje para atravesar la Noche Oscura.*

*A mi padre por el amor y confianza que siempre me ha brindado y por demostrarme que la única manera de lograr nuestros sueños es trabajando.*

*Porque a veces nos toca caminar a ciegas a través de la Noche Oscura, agradezco a mis hermanos Rebecca, Héctor y Penélope, porque no concibo mi vida sin sus consejos y regaños, por los buenos y no tan buenos momentos, por los tropiezos que tenemos juntos y por levantarnos siempre, los quiero.*

*A mi sobrino Logan, por ayudarme a encontrar siempre el instante mágico escondido en la rutina del día.*

*A Genaro y David, porque no me imagino mejores personas en el mundo para completar nuestra familia, gracias por todo.*

*A mis amigos, porque hay personas claves, que aparecen en tu vida como señales y te la cambian y te hacen comenzar todo de nuevo, ustedes saben quiénes son: Miry, Lupita, Zefe, Sandra, Bere, Felipe, Abby, Fer, Silvia, Luís, Laura, Mel, Lili,, Merary y Pepe ¡Porque esta etapa de mi vida no habría sido la misma sin todos ustedes!*

*Porque no es común que alguien permita que los demás aprendan de su experiencia, agradezco a mi asesor de tesis, Dr. Alfredo Guevara Lara, sobre todo por la paciencia y la confianza depositada en mí.*

*A todos los profesores que contribuyeron a mi formación académica durante la licenciatura, gracias por siempre ayudarme a dar lo mejor de mí.*

*A mis sinodales por los consejos y recomendaciones para lograr un mejor trabajo de titulación.*

*A Yolanda y Claudia porque sin su ayuda no habría sido posible la elaboración de este trabajo, gracias de todo corazón.*

---

---

---

**CAPÍTULO I. Antecedentes**

|                                                                                                                 |           |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>I.I. Introducción</b>                                                                                        | <b>1</b>  |
| <b>I.II. Antecedentes</b>                                                                                       | <b>1</b>  |
| I.II.1. Compuestos derivados de la combustión de compuestos<br>azufrados contenidos en gasolina y diesel        | 2         |
| I.II.1.1. Bióxido de azufre (SO <sub>2</sub> )                                                                  | 2         |
| I.II.1.2. Trióxido de azufre (SO <sub>3</sub> )                                                                 | 3         |
| I.II.2. Mecanismos de formación de óxidos de azufre, ácido<br>Sulfúrico y sales de sulfatos                     | 3         |
| I.II.3. Efectos de los compuestos derivados del azufre en la salud                                              | 4         |
| I.II.4. Normatividad mexicana e internacional para los límites<br>Máximos permisibles de azufre en combustibles | 5         |
| I.II.5. Refinación del petróleo                                                                                 | 6         |
| I.II.6. Procesos de desulfuración                                                                               | 9         |
| I.II.7. Compuestos refractarios de azufre contenidos en diesel<br>Comercial                                     | 1         |
| I.II.8 Reactividad de los compuestos azufrados contenidos en<br>Gasolinas durante el proceso de HDS.            | 12        |
| I.II.9. Procesos comerciales de hidrotratamiento para combustibles                                              | 12        |
| I.II.10. Hidrodesulfuración                                                                                     | 12        |
| I.II.11. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno                                                                   | 14        |
| I.II.12. Catalizadores comerciales                                                                              | 16        |
| I.II.13. Desarrollo de nuevos catalizadores                                                                     | 16        |
| I.II.14. Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores                                                    | 17        |
| I.II.15. Óxidos de titanio como soportes para catalizadores                                                     | 21        |
| I.II.16. Óxidos mixtos                                                                                          | 22        |
| I.II.17. Óxidos mixtos de MgO-TiO <sub>2</sub>                                                                  | 23        |
| I.II.18. Técnicas de preparación de óxidos mixtos                                                               | 24        |
| I.II.19. Técnica sol-gel                                                                                        | 25        |
| I.II.20. Métodos de preparación de óxidos mixtos de TiO <sub>2</sub> -MgO por<br>La técnica sol-gel             | 26        |
| I.II.21. Estructuras Ni-Mo-S                                                                                    | 27        |
| I.II.22. Efecto de las propiedades del soporte sobre la estructura<br>De la fase activa del catalizador         | 30        |
| <b>I.III. Justificación</b>                                                                                     | <b>31</b> |
| <b>I.IV. Objetivos</b>                                                                                          | <b>32</b> |

---

|                                                                                                                                              |               |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| I.IV.1. Objetivos generales                                                                                                                  | 32            |
| I.IV.2. Objetivos específicos                                                                                                                | 33            |
| <b>I.V. Bibliografía</b>                                                                                                                     | <b>34</b>     |
| <br>                                                                                                                                         |               |
| <b>CAPÍTULO II. Metodología</b>                                                                                                              |               |
| <b>II. Metodología</b>                                                                                                                       | <b>36</b>     |
| <b>II.I. Preparación de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub></b>                                                                                | <b>36</b>     |
| II.I.1. Método sol-gel                                                                                                                       | 36            |
| <b>II.II. Preparación de catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub></b>                                                                     | <b>40</b>     |
| <b>II.III. Caracterización fisicoquímica</b>                                                                                                 | <b>40</b>     |
| II.III.1. Espectroscopia Raman                                                                                                               | 40            |
| II.III.2. Espectroscopia de reflectancia difusa<br>UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis)                                                         | 41            |
| II.III.3. Fisisorción de N <sub>2</sub> (área superficial BET)                                                                               | 42            |
| II.III.4. Potencial- $\zeta$                                                                                                                 | 42            |
| <b>II.IV. Evaluación de la actividad catalítica</b>                                                                                          | <b>42</b>     |
| <b>II.V. Bibliografía</b>                                                                                                                    | <b>45</b>     |
| <br>                                                                                                                                         |               |
| <b>CAPÍTULO III. Efecto del método de preparación y la concentración<br/>Sobre óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub></b>                      |               |
| <br><b>III. Efecto del método de preparación y la concentración sobre<br/>Óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub></b>                              | <br><b>46</b> |
| <b>III.I. Caracterización de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> por fisisorción<br/>de N<sub>2</sub> (área superficial BET)</b>               | <b>46</b>     |
| III.I.1 Parámetros morfológicos de los sólidos porosos                                                                                       | 46            |
| III.I.2. Clasificación de las isothermas de adsorción de N <sub>2</sub>                                                                      | 48            |
| <b>III.II. Efecto del contenido de TiO<sub>2</sub> sobre el pH neto superficial<br/>Del MgO: potencial <math>\zeta</math> .</b>              | <b>54</b>     |
| <b>III.III. Espectroscopía Raman de soportes de óxidos mixtos<br/>De MgO-TiO<sub>2</sub></b>                                                 | <b>58</b>     |
| <b>III.IV. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta visible<br/>(EDR-UV-Vis) de soportes con óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub></b> | <b>61</b>     |
| <b>III.V. Conclusiones parciales</b>                                                                                                         | <b>62</b>     |

|                                                                                                                                                                                 |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| <b>III.VI. Bibliografía</b>                                                                                                                                                     | 63 |
| <br><b>CAPÍTULO IV. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo Superficiales</b>                                                                                            |    |
| <b>IV. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales</b>                                                                                                         | 64 |
| <br><b>IV.I. Caracterización por espectroscopía de absorbancia Ultravioleta-Visible de las soluciones de impregnación</b>                                                       | 64 |
| <b>IV.II. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub></b> | 66 |
| IV.II.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (90:10)                           | 67 |
| IV.II.1.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10) secos.                             | 67 |
| IV.II.1.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (90:10) calcinados                         | 68 |
| IV.II.2. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90)                           | 70 |
| IV.II.2.1 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(10:90) secos.                              | 70 |
| IV.II.2.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90) calcinados.                        | 72 |
| <br><b>IV.III. Caracterización por espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación</b>                                                                           | 73 |



|                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>IV.IV. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub></b> | <b>74</b> |
| IV.IV.1. Caracterización por espectroscopía Raman de los Catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en MgTi (90:10)              | 75        |
| IV.IV.1.1. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (90:10) secos.            | 75        |
| IV.IV.1.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (90:10) calcinados.       | 76        |
| IV.IV.1.3. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10) secos.           | 77        |
| IV.IV.1.4. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10) calcinados.      | 79        |
| IV.IV.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los Catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en MgTi (10:90)              | 80        |
| IV.IV.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (10:90) secos.             | 80        |
| IV.IV.2.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (10:90) calcinados.       | 82        |
| IV.IV.2.3. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(10:90) secos.           | 84        |
| IV.IV.2.4. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90) calcinados.     | 86        |
| <b>IV.V. Conclusiones parciales</b>                                                                                                   | <b>89</b> |
| <b>IV.VI. Bibliografía</b>                                                                                                            | <b>90</b> |

---



---

**CAPÍTULO V. Evaluación Catalítica.**

|                                                                          |     |
|--------------------------------------------------------------------------|-----|
| <b>V. Evaluación catalítica</b>                                          | 91  |
| <b>V.I. Reacción general</b>                                             | 91  |
| <b>V.II. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los</b> |     |
| <b>Catalizadores                  NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub></b>           | 92  |
| V.II.1. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los      |     |
| Catalizadores y MoS <sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10)      |     |
| Secados a 120°C                                                          | 93  |
| V.II.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los      |     |
| Catalizadores MoS <sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10)         |     |
| Calcinados a 400°C                                                       | 94  |
| V.II.3. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los      |     |
| Catalizadores y MoS <sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(10:90)       |     |
| secados a 120°C                                                          | 96  |
| V.II.4. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica de los      |     |
| Catalizadores MoS <sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (10:90)        |     |
| calcinados a 400°C                                                       | 97  |
| <b>V.III. Actividad del catalizador de referencia</b>                    | 100 |
| <b>V.IV. Conclusiones parciales</b>                                      | 101 |
| <b>V.V. Bibliografía</b>                                                 | 101 |

**CAPÍTULO VI. Conclusiones generales**

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| <b>VI. Conclusiones generales</b> | 102 |
| <b>VII. Perspectivas</b>          | 103 |

**ANEXOS.**

|                                                                                     |     |
|-------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Anexo I. Glosario                                                                   | 104 |
| Anexo II. Cálculos para las concentraciones de los óxidos mixtos                    |     |
| de MgO-TiO <sub>2</sub>                                                             | 107 |
| Anexo III. Cálculos para la impregnación de los catalizadores                       |     |
| Con las sales de Ni (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> • 6H <sub>2</sub> O y           |     |
| (NH <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> • 4H <sub>2</sub> O | 108 |

## Índice de figuras.

### **Figura I.1.**

Diagrama de la estructura de la industria Petrolera Mexicana.

### **Figura I.2**

Representación esquemática de los diferentes procesos de desulfuración.

### **Figura I.3.**

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

### **Figura I.4.**

Cromatograma de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de S antes de ser sometido al proceso de HDS.

### **Figura I.5.**

Mecanismos de reacción de la HDS del dibenzotiofeno.

### **Figura I.6.**

Estructura cristalina de a) brucita y b) periclasa.

### **Figura I.7.**

Mecanismo simplificado de la formación de la fase periclasa a partir de la deshidroxilación de la brucita.

### **Figura I.8**

Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa.

### **Figura I.9.**

Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$  en los soportes.

### **Figura I.10.**

Cúmulos de  $\text{MoS}_2$  soportados en  $\text{TiO}_2$

### **Figura I.11.**

Representación esquemática de las morfologías de los  $\text{MoO}_x$  y cúmulos de  $\text{MoS}_2$  después de la sulfuración.

### **Figura II.1.**

Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de  $\text{MgO-TiO}_2$  por el método sol-gel.

### **Figura III.1.**

Modelos comunes de poros.

### **Figura III.2.**

Tipos de poros.

---

**Figura III.3.**

Tipos de isothermas de adsorción de  $N_2$  usualmente empleados en la caracterización de catalizadores.

**Figura III.4.**

Formas de las histeresis de adsorción de  $N_2$  usualmente obtenidas por fisisorción de  $N_2$ .

**Figura III.5.**

Isotermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de los cuatro sólidos MgTi (90:10) calcinados a 500 °C.

**Figura III.6.**

Isoterma de adsorción-desorción de  $N_2$  del sólido MgTi (10:90) calcinado a 500 °C.

**Figura III.7.**

Variación del potencial- $\xi$  en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de los sólidos MgTi (90:10) en una solución 1 M de  $KNO_3$ .

**Figura III.8.**

Variación del potencial- $\xi$  en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g del sólido MgTi (10:90) en una solución 1 M de  $KNO_3$ .

**Figura III.9.**

Espectros Raman de los sólidos MgTi (90:10) y MgTi (10:90) secados a 500 °C.

**Figura III.10.**

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos MgTi (90:10) y MgTi (10:90) calcinados a 500 °C.

**Figura IV.1.**

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

**Figura IV.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 IV.3.**

Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi (90:10) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

**Figura IV.4.**

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi (90:10) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi (90:10) impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

---

---

**Figura IV.5.**

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi (10:90) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi (10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

**Figura IV.6.**

Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi (10:90) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi (10:90) impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

**Figura IV.7.**

Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a T= 25 °C.

**Figura IV.8.**

Espectros Raman de catalizadores Mo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

**Figura IV.9.**

Espectros Raman de catalizadores Mo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

**Figura IV.10.** Espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi (90:10), impregnado a pH=5.6, secado a 120 °C.

**Figura IV.11.**

Espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi (90:10), impregnado a pH=9, secado a 120 °C.

**Figura IV.12.**

Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MgTi (90:10) impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

**Figura IV.13a)**

Espectros Raman y **13b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de Mo soportados en MgTi (10:90), impregnados a pH=5 y 9, secados a 120 °C.

**Figura IV.14a)**

Espectros Raman y **14b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de Mo soportados en MgTi (10:90), impregnados a pH=5 y 9, calcinados a 400 °C...

**Figura IV.15a)**

Espectros Raman y **15b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de NiMo soportados en MgTi (10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C...

**Figura IV.16a)**

Espectros Raman y **16b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de NiMo soportados en MgTi (10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C...

**Figura V.1.**

Reacción general de primer orden en función del consumo del dibenzotiofeno (DBT).

---

---

**Figura V.2.**

Gráfica de barras que muestra las selectividades de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (90:10) secados a  $120^\circ\text{C}$ .

**Figura V.3.**

Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (90:10), calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

**Figura V.4.**

Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90), secados a  $120^\circ\text{C}$ .

**Figura V.5.**

Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90), calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

## Índice de tablas.

**Tabla I.1.**

Emisiones de SO<sub>2</sub> por fuente en las zonas metropolitanas (ZM) de México del año 2005.

**Tabla I.2**

Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005.

**Tabla I.3.**

Reactividades de compuestos organoazufrados, a T = 300 °C y P = 71atm, catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y solvente n-hexadecano.

**Tabla I.4.**

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

**Tabla I.5.**

Características superficiales de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub> – MgO.

**Tabla II.1.**

Precusores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

**Tabla II.2.**

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

**Tabla III.1**

Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MgO TiO<sub>2</sub> calcinados a 500 °C.

**Tabla III.2.**

Punto de carga cero (*pcc*) obtenido por el método de potencial-  $\xi$  aplicado a los óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> calcinados a 500 °C.

**Tabla IV.1.**

Principales resultados de espectroscopías Raman y reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub>.

**Tabla V.1.**

Velocidades de reacción después de 10h de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10) secados a 120 °C.

**Tabla V.2.**

Velocidades de reacción después de 10h de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (90:10), calcinados a 400 °C.

**Tabla V.3.**

Velocidades de reacción de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$ (10:90), secados a 120 °C.

**Tabla V.4.**

Velocidades de reacción de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90), calcinados a 400 °C.

**Tabla V.5.**

Velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$ .

**Tabla V.6.**

Velocidades de reacción y selectividad del catalizador más activo de la serie y el catalizador de referencia.



## Índice de abreviaturas.

### Capítulo I

**HDS:** hidrodeshulfuración.

**DBT:** dibenzotiofeno.

**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:** hidrogenitrogenación.

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

### Capítulo III

**pcc:** punto de carga cero.

**pie:** punto isoelectrico.

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

### Capítulo V

**BF:** Bifenilo.

**CHF:** Ciclohexilfenilo.

**DCH:** Diciclohexilo

## Resumen

En este trabajo se presentan resultados referentes al efecto de los soportes de óxidos mixtos de titanio – magnesio sobre las propiedades superficiales de los precursores de molibdeno promovidos por níquel, en función de la composición del soporte y del método de preparación.

Esta tesis se divide en 5 capítulos. En el capítulo I se presenta la introducción, antecedentes, justificación y objetivos, éste tiene como propósito dar a conocer un panorama general del problema de contaminación en el mundo y en particular en México, además del proceso de hidrodesulfuración y de las propiedades fisicoquímicas de los óxidos MgO y TiO<sub>2</sub>.

El capítulo II presenta la metodología experimental de la síntesis de soportes de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> y de los catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub>; además se mencionan las técnicas espectroscópicas que se emplearon para su caracterización y las condiciones de la evaluación catalítica.

El capítulo III incluye los resultados sobre el efecto del método de preparación y la concentración de los soportes MgO-TiO<sub>2</sub>, éste contempla los resultados obtenidos a partir de la caracterización de los soportes de óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub>, en concentraciones 10 y 90% mol de titanio. Sus propiedades texturales se conocieron por medio de la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub>, que mostró que se obtuvieron sólidos mesoporosos en general; el potencial- $\zeta$  permitió concluir que el pH neto de los óxidos se mantiene ~5.6 sin importar su composición. Mediante la espectroscopía Raman se identificó al TiO<sub>2</sub> con estructura anatasa; y por la caracterización de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible, se identificaron bandas que mostraron la presencia de los óxidos mixtos con estructuras independientes.

En el capítulo IV se presentan los resultados sobre la distribución superficial de las especies de Ni y Mo en los catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub> secados a 120°C y calcinados a 400°C. Para su caracterización se utilizaron las técnicas de espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible, las cuales sugieren que en toda la serie se favorece la formación de las especies octaédricas Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> y [Ni<sup>2+</sup>6O<sup>2-</sup>].

---

El capítulo V muestra los resultados de la actividad y selectividad de los catalizadores sintetizados y previamente sulfurados, la evaluación de la actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en condiciones industriales después de 10 h, mostró que los catalizadores en estado sulfurado presentan el siguiente orden de actividad: NiMoS/MgTi(10:90) pH=9 calcinado >NiMoS/MgTi(90:10) pH=9 calcinado y MgTi(10:90) seco> NiMoS/MgTi(90:10) a pH=9>NiMoS/MgTi(10:90) a pH=9 seco>NiMoS/MgTi(10:90) a pH=9 seco >NiMoS/MgTi(90:10) seco>NiMoS/MgTi(90:10) a pH=9 seco.

En cada capítulo se incluyen las conclusiones parciales y bibliografía del mismo.  
Por último, en el capítulo VI se presentan las conclusiones generales de esta tesis.

---

---

**CAPÍTULO I**  
**Introducción, antecedentes, justificación y objetivos**

---

---

## CAPÍTULO I

### I.I. Introducción.

Treinta millones de mexicanos están expuestos a la contaminación ambiental por  $\text{SO}_2$  y  $\text{SO}_3$  debido a la enorme cantidad de vehículos automóviles que circulan en el país. Los expertos de los Institutos Nacionales de Salud Pública, de Enfermedades Respiratorias y de Ecología plantean que, con la eliminación de azufre en gasolinas y diesel, podrían evitarse en las próximas dos décadas alrededor de 50 mil muertes prematuras, 165 mil casos de bronquitis crónica y la pérdida de 78 millones de días laborales [1].

A nivel mundial, las normas ambientales se han vuelto más estrictas para reducir al máximo el contenido de azufre permisible en la gasolina y diesel. En los próximos diez años, los límites de azufre permitido en diesel y gasolina se reducirán a 50 ppm en México y a 10 ppm en los países denominados desarrollados.

Usualmente, se busca disminuir el contenido de S en el diesel por medio de la de hidrodesulfuración (HDS), en este proceso se usan catalizadores de CoMo o NiMo soportados en alúmina. Empleando esta tecnología el contenido de azufre se reduce por lo general a niveles de 300–500 ppm [2]. Debido a esto, las nuevas investigaciones están enfocadas al desarrollo de nuevos materiales que promuevan una mejor actividad catalítica que reduzca el contenido de S a los niveles exigidos por las normas y una buena opción es el uso de soportes con base de óxidos mixtos debido a las características superficiales que éstos presentan.

### I.II Antecedentes.

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. En la tabla I.1 se muestran las emisiones de  $\text{SO}_2$  anuales por fuente en las

zonas metropolitanas de México [1]. Se observa que 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.

**Tabla I.1.** Emisiones de SO<sub>2</sub> por fuente en las zonas metropolitanas (ZM) de México del año 2005 [1].

| <b>Ciudad</b>             | <b>Fuente</b>              | <b>Bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>)<br/>Toneladas por año.</b> |
|---------------------------|----------------------------|------------------------------------------------------------------|
| <b>ZM Guadalajara</b>     | Industria                  | 5, 506                                                           |
|                           | Servicios                  | 118                                                              |
|                           | Transporte                 | 2,461                                                            |
|                           | <b>Total</b>               | 8,085                                                            |
| <b>ZM Monterrey</b>       | Generación de electricidad | 3,432                                                            |
|                           | Industria                  | 24,565                                                           |
|                           | Transporte                 | 2,469                                                            |
|                           | <b>Total</b>               | 30,466                                                           |
| <b>ZM Valle de México</b> | Generación de electricidad | 103                                                              |
|                           | Industria                  | 15,567                                                           |
|                           | Servicios                  | 3587                                                             |
|                           | Transporte                 | 5,167                                                            |
|                           | <b>Total</b>               | 24,414                                                           |

En la siguiente sección se explicarán más detalladamente los efectos nocivos sobre la salud de los compuestos azufrados originados durante la combustión de gasolina y diesel.

### **I.II.1 Compuestos derivados de la combustión de compuestos azufrados contenidos en diesel y gasolina.**

#### **I.II.1.1 Bióxido de azufre (SO<sub>2</sub>).**

Es un gas incoloro y denso que en altas concentraciones puede ser detectado por su sabor y olor cáustico e irritante. Es percibido por el olfato en concentraciones hasta de 30 ppm a 50 ppm. Es un agente muy reductor y es soluble en agua [3].

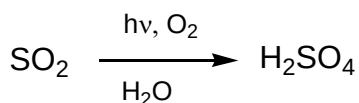
**I.II.1.2 Trióxido de azufre (SO<sub>3</sub>).**

Es un agente deshidratante muy fuerte, se obtiene por oxidación del anhídrido sulfuroso (SO<sub>2</sub>), y éste puede reaccionar con el agua para producir ácido sulfúrico. Tiene un punto de fusión de 16.8°C, y un punto normal de ebullición de 44.88°C [3].

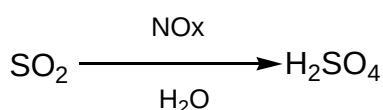
**I.II.2 Mecanismos de formación de óxidos de azufre, ácido sulfúrico y sales de sulfatos.**

Los óxidos de azufre tienen solamente un periodo de residencia de tres o cuatro días en la atmósfera. Sin embargo durante ese tiempo se pueden llevar a cabo las transformaciones químicas que producen los aerosoles ácidos. A continuación se muestran los principales mecanismos de formación de óxidos de azufre, ácido sulfúrico y sales de sulfato [4].

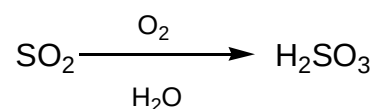
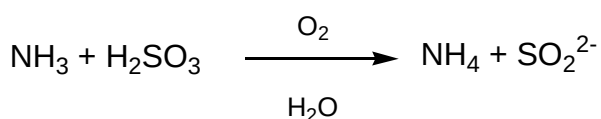
**Mecanismo I:** Foto-oxidación directa:

**Ecuación I.1**

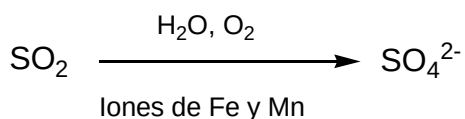
**Mecanismo II:** Foto-oxidación indirecta:

**Ecuación I.2**

**Mecanismo III:** Oxidación húmeda en la atmósfera.

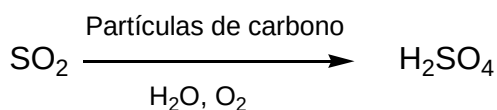
**Ecuación I.3**

**Mecanismo IV:** Oxidación catalítica húmeda.



**Ecuación I.4**

**Mecanismo V:** Oxidación catalítica en partículas secas.



**Ecuación I.5**

Las ecuaciones anteriores muestran que el  $\text{SO}_4^{2-}$  y el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  son los principales productos de la oxidación de los compuestos azufrados.

### I.II.3 Efectos de los compuestos derivados del azufre en la salud.

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.

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 [4]. Por estas razones es necesario disminuir cantidad de compuestos azufrados contenidos en los combustibles diesel.



#### I.II.4 Normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles.

En particular a lo que se refiere al contenido de azufre, en México, los límites máximos permisibles en diferentes derivados del petróleo se encuentran establecidos en la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 [5], los cuales se resumen en la tabla I.2.

**Tabla I.2** Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SCFI-2005 [5].

| Producto                   | Contenido de azufre( ppm S peso)                                                      |
|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| Gasolina PREMIUM           | Octubre 2006: 80                                                                      |
| Gasolina MAGNA             | Enero 2006: 500<br>Octubre 2008: 80 (ZMVM, ZMG, ZMM)<br>Enero 2009: 80 Resto del país |
| PEMEX DIESEL               | Enero 2006: 500<br>Enero 2007: 15 (ZMVM, ZMG, ZMM)<br>Enero 2009: 15 resto del país   |
| Diesel agrícola y marítimo | 5000                                                                                  |
| Diesel industrial          | 500                                                                                   |
| Turbosina                  | 3000                                                                                  |
| Gasóleo Doméstico          | 500                                                                                   |
| Gas LP                     | 140                                                                                   |

En enero de 2005 se incorporó al mercado la gasolina Magna con un promedio de contenido de azufre entre 300 y 500 ppm máximo; en enero de 2006 se incorporó al mercado la gasolina Premium de 30 ppm promedio de azufre y 80 ppm máximo para su consumo en todo el país, así como diesel con concentración de azufre de 300 ppm máximo, mientras que en septiembre de 2008 se planea la introducción de gasolina Magna de 30 ppm promedio y 80 ppm máximo. Como parte de las medidas para controlar el problema de la contaminación del aire se estima que en septiembre de 2008 esta concentración se disminuirá 15 ppm máximo, en paralelo con la entrada de nuevas tecnologías adecuadas para su consumo [1].

En Europa desde 2005 los límites en gasolina son de 30-50 ppm; en Estados Unidos de América el contenido de azufre total en diesel se redujo a 15 ppm en el 2006, y en Alemania el límite de azufre en diesel y gasolina es menor a 10 ppm. No obstante, el costo económico y tecnológico para alcanzar estos niveles ha conducido investigaciones hacia un mejoramiento de la gasolina y diesel [6].

### **I.II.5 Refinación del petróleo.**

El primer proceso que aparece en una refinería es la destilación atmosférica y al vacío. Los procesos químicos que participan en la industria de la refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores. Los catalizadores modifican la velocidad de las reacciones, por lo que su aplicación industrial es económicamente atractiva y además modifican selectivamente las velocidades de algunas reacciones factibles, favoreciendo la reacción buscada para asegurar que se logre la mayor conversión de los reactivos y que el rendimiento de los productos deseados sea satisfactorio.

Debido a la facilidad que presentan los catalizadores heterogéneos para separarse naturalmente de los productos de reacción, esta rama es la que preferentemente se aplica en la industria petrolera, utilizando materiales diversos para la generación tanto de la especie activa como de los soportes [7].

Los derivados del petróleo, como combustibles de automotores, medicinas y componentes alimenticios, tienen que cumplir con una serie de especificaciones, que se logran con una serie de procesos que modifican la estructura de los hidrocarburos éstos se describen a continuación brevemente.

- **Descomposición.**

- Desintegración térmica: disminución del peso molecular por temperatura.
- Reducción de viscosidad: disminución del peso molecular por mezclado con disolventes.
- Rompimiento catalítico fluidizado FCC (*fluid catalytic cracking*), hidrodesintegración y coquización: disminución del peso molecular por reacciones de hidrogenación.

- 
- Gasificación: generación de  $\text{CH}_4$ .
  - **Reacomodo molecular.**
    - Reformación. La masa molecular promedio permanece constante, se lleva a cabo una combustión controlada.
    - Isomerización: formación de cadenas ramificadas para aumentar el octanaje del combustible.
    - Hidrogenación de olefinas e hidrogenación selectiva de diolefinas: aumento del número de cetonas en diesel.
    - Saturación de aromáticos: aumento en la calidad de gasolina y diesel.
    - Deshidrogenación: generación de dimetil – terbutil – éter.
  - **Construcción molecular.**
    - Alquilación: adición de alcanos a alquenos para producir gasolinas de alto octanaje.
    - Polimerización: unión de compuestos simples, monómeros, para dar origen a moléculas muy grandes, polímeros.
    - Dimerización: producción de alquenos con exactamente el doble de átomos de carbono e hidrógenos de un alqueno original.

El diagrama de la figura I.1 muestra la estructura productiva de la industria de refinación mexicana [8], en él se observan los procesos a los que se somete el petróleo para poder ser utilizado en la vida cotidiana. Después de separarse del gas natural se somete la destilación atmosférica y al vacío, en la que se separa en diferentes fracciones, de las cuales sólo el gasóleo de aceites pesados, el gasóleo atmosférico, la querosina y la naftas se someten a los procesos de hidrotratamiento, isomerización, reformación, alquilación y adición de ácidos grasos para dar origen a los productos principales que se venden en el mercado: gasolina para los automóviles, turbosina para los aviones jet, diesel para los vehículos pesados. Mientras que los residuos pesados y lubricantes se procesan para reducir su viscosidad y aroma para producir plastificantes, ceras, parafinas, combustóleo para el calentamiento en las operaciones industriales y asfalto.

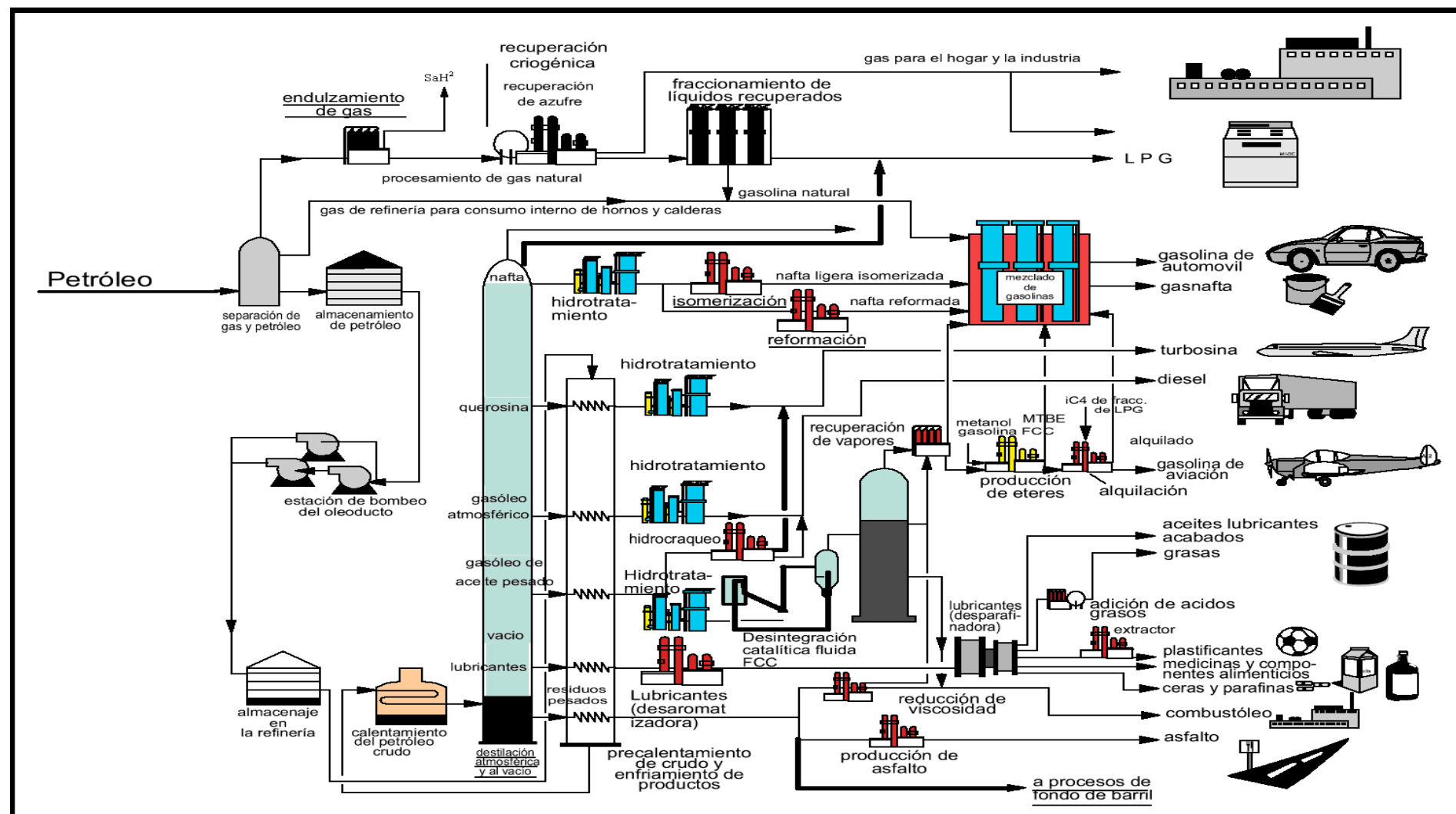


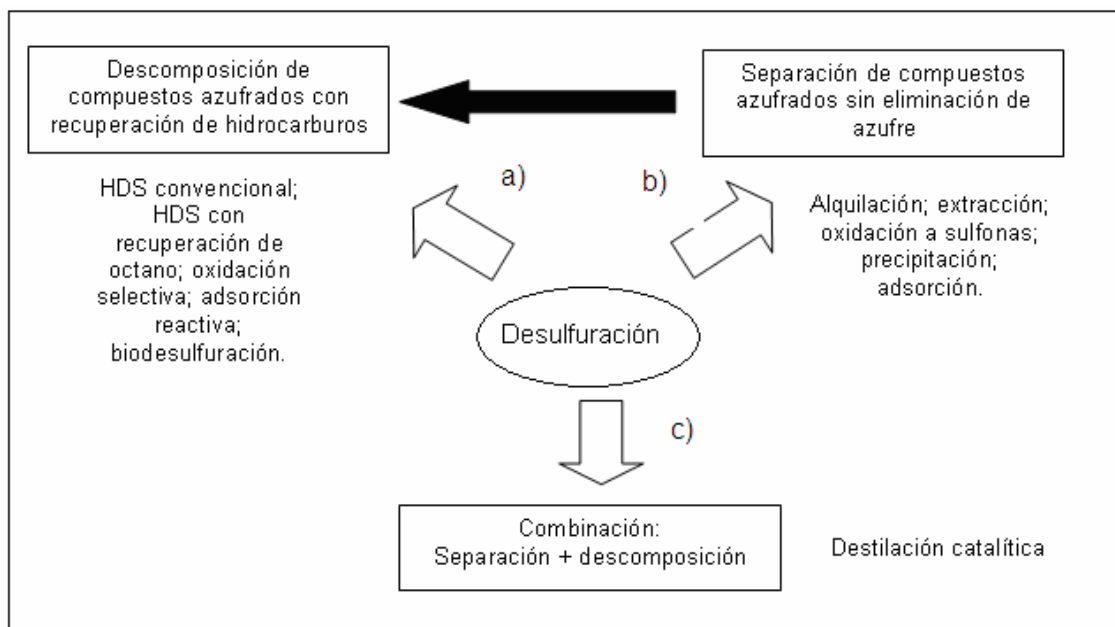
Figura I.1. Diagrama de la estructura de la industria Petrolera Mexicana [7].

### I.II.6 Procesos de desulfuración.

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 [9].

La primera clasificación, (figura I.2) depende de los tres procedimientos que se realizan para la eliminación de los compuestos organoazufrados. En el primer proceso (figura I.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 I.2b), los compuestos orgánicos con heteroátomo de azufre sólo son separados del flujo sin tener que ser transformados; y por último, el proceso, (figura I.2c) en el que los compuestos con azufre se descomponen en otros más simples que después simplemente se eliminan de la corriente.

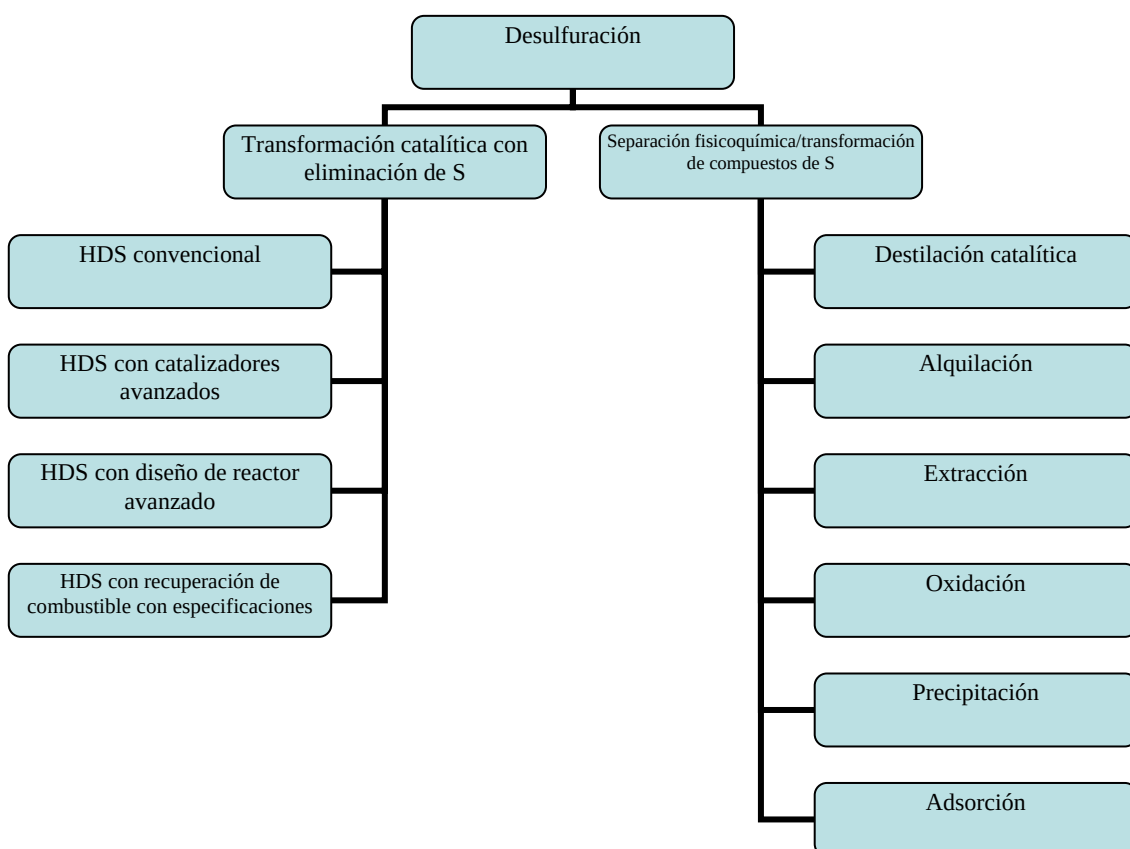


**Figura I.2** Representación esquemática de los diferentes procesos de desulfuración.

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 I.3. La eliminación del azufre puede llevarse a cabo mediante dos métodos: por transformación y separación fisicoquímica o por medio de la transformación catalítica. Actualmente las tecnologías más desarrolladas y comercializadas son aquellas que empleando catalizadores 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.

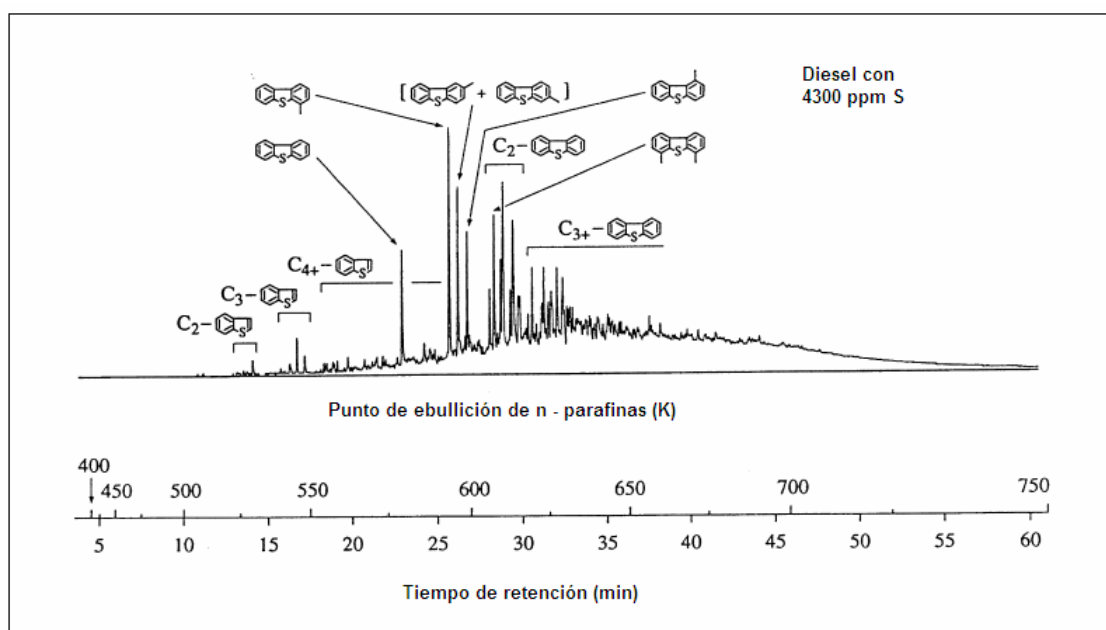


**Figura I.3.** Representación esquemática de los procesos de desulfuración de acuerdo con la función que desempeña el hidrógeno [9].

### I.II.7 Compuestos refractarios de azufre contenidos en el diesel comercial.

Las fracciones con más alto punto de ebullición que se encuentran mezcladas con la gasolina y el diesel contienen principalmente compuestos con anillos tiofénicos, benzotiofenos alquilados, dibenzotiofenos (DBT) y alquildibenzotiofenos que son muy refractarios a los procesos de remoción de S.

La figura I.4 muestra el cromatograma obtenido usando un detector fotométrico de flama FPD (*flame photometric detector*) de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de azufre antes de ser sometido al proceso de HDS, en él se muestran los compuestos organoazufrados presentes en todos los combustibles fósiles así como sus puntos de ebullición.



**Figura I.4.** Cromatograma de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de S antes de ser sometido al proceso de HDS [10].

La reactividad durante el proceso de hidrodesulfuración convencional de los compuestos azufrados contenidos en gasolina y diesel se muestra a continuación, en donde se observa que el más reactivo es el tiofeno y el más refractario es el dibenzotiofeno alquilado en las posiciones 4 y 6.

---

**I.II.8 Reactividad de los compuestos azufrados contenidos en gasolinas durante el proceso de HDS.**

Tiofeno, > tiofeno alquilado > dibenzotiofeno > dibenzotiofenos alquilados > DBT y DBT sin radicales alquilo en las posiciones 4 y 6 > DBT con radicales alquilo en las posiciones 4 y 6 > DBT alquilado en las posiciones 4 y 6 [10].

**I.II.9 Procesos comerciales de hidrotratamiento para combustibles.**

En las refinerías la mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a hidrotratamiento para eliminar principalmente azufre y nitrógeno, estos procesos son:

- Hidrogenación, para disminuir compuestos aromáticos.
- Hidrodenitrogenación (HDN), para eliminar compuestos nitrogenados.
- Hidrodesulfuración (HDS), con la que se reducen los compuestos azufrados.

En el proceso de hidrodesulfuración, la reactividad de una molécula depende de su tamaño y de la estructura de los compuestos que se van a desulfurar, este proceso es realizado con  $H_2/H_2S$  en condiciones de  $P = 3 - 20$  MPa y  $T > 350$  °C, en presencia de un catalizador comercial, generalmente, sulfuros de Co (Ni)-Mo (W) soportados en alúmina. Estos procesos hoy en día se han convertido en una necesidad. Cálculos reportados revelan que debe aumentarse 7 veces la actividad de los catalizadores, para disminuir el contenido de azufre de 500 a 0.1 ppm en gasolina y diesel [11].

**I.II.10 Hidrodesulfuración.**

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.



Las recientes investigaciones se han orientado hacia los compuestos dibenzotiofénicos, porque éstos son los menos reactivos durante el proceso de refinación de los combustibles fósiles [12].

La HDS catalítica de petróleo crudo en una refinería se realiza típicamente en la fase líquida con una temperatura alrededor de 340 °C, con una presión parcial de hidrógeno de 25–40 atm y con una *velocidad espacial LHSV (liquid hourly space velocity)* entre 1.5 – 4 h<sup>-1</sup>.

El proceso convencional de HDS es usualmente llevado a cabo sobre catalizadores sulfurados CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 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 [8].

La HDS de compuestos organoazufrados es exotérmica y esencialmente es irreversible bajo condiciones industriales, T = 300 – 425 °C y P = 30 – 170 atm.

Los datos termodinámicos reportados indican que la HDS de DBT para producir bifenilo es favorecida a temperaturas empleadas industrialmente y es exotérmica ( $\Delta H^\circ = -11$  Kcal. /mol).

En la tabla I.3 se muestran las reactividades de algunos compuestos organoazufrados reportadas como constantes de pseudo-primer orden a 300 °C y 71 atm, usando CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como catalizador y n-hexadecano como disolvente [11].

**Tabla I.3.** Reactividades de compuestos organoazufrados, a T = 300 °C y P = 71atm, catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y solvente n-hexadecano [12].

| Compuesto organoazufrado | Constante de pseudo-primer orden<br>L/(g de catalizador) |
|--------------------------|----------------------------------------------------------|
| Tiofeno                  | $1.38 \times 10^{-3}$                                    |
| Benzotiofeno             | $8.11 \times 10^{-4}$                                    |
| Dibenzotiofeno           | $6.11 \times 10^{-5}$                                    |

---

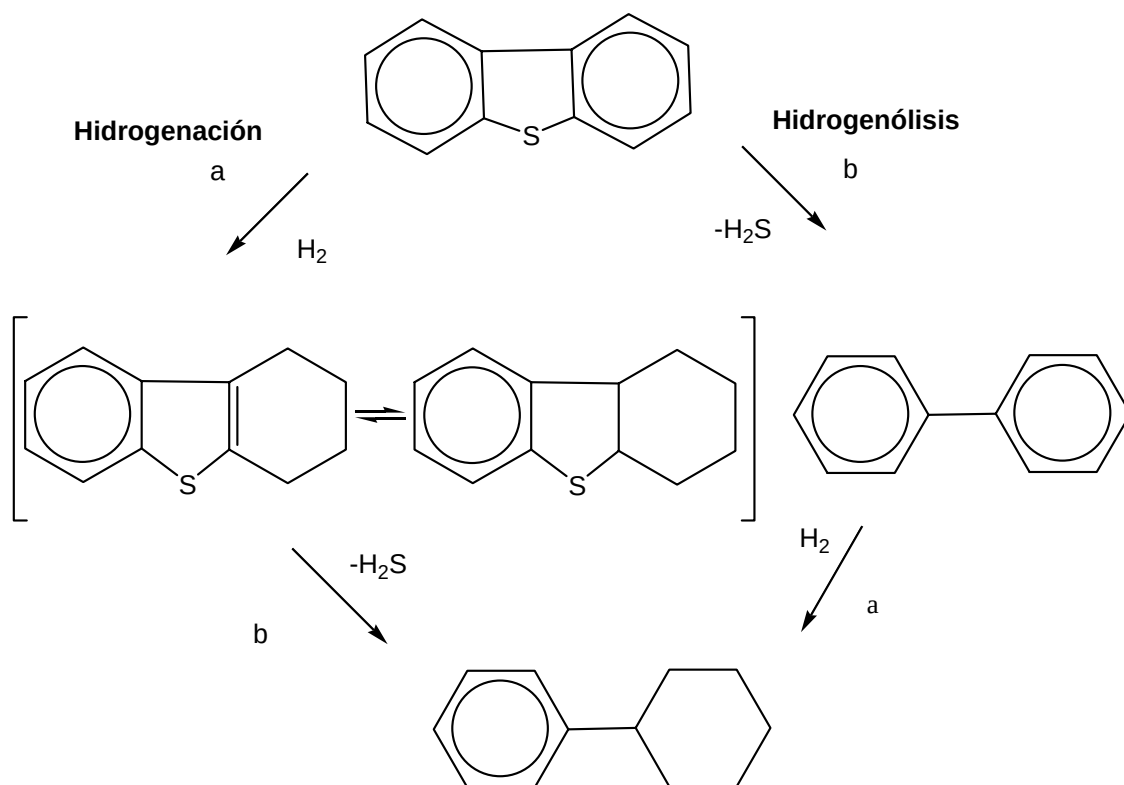
Todos los compuestos descritos se convirtieron en hidrocarburos, por lo que Girgis y colaboradores [12] concluyeron que la relación de conversión es igual a la relación del azufre removido de los reactivos, además de que los compuestos que contienen un anillo son más reactivos que los que contienen dos anillos.

Kilanowski [13] encontró que bajo condiciones de  $P = 1 \text{ atm}$ ,  $T = 450 \text{ °C}$  y empleando  $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$  como catalizador, las reactividades son aproximadamente iguales para el tiofeno, benzotiofeno y dibenzotiofeno. Van Pargs [13], 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 [11].

#### **I.II.11 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.**

La tabla I.4 también muestra que a altas presiones el DBT es uno de los compuestos menos reactivos en las fracciones con alto punto de ebullición, y 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 compuestos tiofénicos procede a través de dos vías de reacción (figura I.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 I.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 [11].



**Figura I.4.** Vías de reacción de la HDS de dibenzotiofeno [11].

La ruta de reacción que predomina depende de la naturaleza de los compuestos azufrados, las condiciones de reacción y el catalizador empleado. Bajo las mismas condiciones de reacción, el dibenzotiofeno reacciona preferentemente por la vía de la hidrogenólisis, mientras que para dibenzotiofenos alquilados en las posiciones 4 y 6 ambas rutas son significativas [8].

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 [14] al encontrar conversiones tres veces más altas con  $NiMo/Al_2O_3$  que con  $CoMo/Al_2O_3$ . Bhide [11] 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 [12].

---

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.

### **I.II.12 Catalizadores comerciales.**

Los catalizadores para hidrotratamiento contienen sulfuros de molibdeno como fases activas, promovidos por Ni y/o Co y casi exclusivamente  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como soporte. También se emplean silica y aluminosilicatos, pero presentan baja actividad comparada con la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, esto es, debido probablemente a la baja dispersión de los óxidos de Mo, Ni y Co, ocasionada por la poca interacción con el soporte.

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 [8].

### **I.II.13 Desarrollo de nuevos catalizadores.**

La necesidad de gasolinas con niveles muy bajos de azufre requiere de eliminar todos los compuestos azufrados de las corrientes que contribuyen a su formación. La mayoría del azufre contenido en las gasolinas proviene de las naftas FCC, las cuales contienen un alto número de olefinas, y que a su vez tienen un alto número de octano. La eliminación de los compuestos azufrados de las naftas es difícil, por lo que es necesario un proceso de HDS muy severo y cuando éste se lleva a cabo se origina una saturación significativa de las olefinas presentes en el flujo, lo que conlleva a una reducción del octanaje. Por lo que, por un lado se debe realizar una hidrodeshulfuración profunda, pero por otro se debe de reducir la pérdida de octanaje que ocurre simultáneamente con el aumento de la función de hidrogenación que realiza el catalizador. Claramente esto apunta a la necesidad de sintetizar nuevos catalizadores selectivos para HDS, los cuales puedan llevar a cabo una hidrodeshulfuración

---

adecuada, pero evitando tanto como sea posible la saturación de olefinas, para así contribuir al octanaje del producto [15].

Durante la década pasada, la actividad de los catalizadores ha estado mejorando para satisfacer una amplia gama de requerimientos. El más reciente es el de reducir el nivel de azufre en los combustibles diesel, al menos a concentraciones de 30 ppm e incluso menores para las especificaciones que vendrán en el futuro.

Esta reducción requiere de desulfuración profunda, la cual necesita que los catalizadores HDS de nueva generación posean la habilidad de remover azufre de los componentes refractarios como el 4,6-dimetildibenzotiofeno. Para lograrlo, los catalizadores deben tener total dispersión de sitios activos, alta actividad de hidrogenación y de hidrodesulfuración, estas habilidades permitirán la eliminación del impedimento estérico que disminuye la reactividad de los compuestos refractarios. Actualmente se estudian materiales como  $\text{TiO}_2$ , zeolitas,  $\text{ZrO}$  molibdeno, carbón activado,  $\text{MgO}$  y varios óxidos mixtos como posibles alternativas de soporte [16].

#### **I.II.14 Óxidos de magnesio como soportes para catalizadores.**

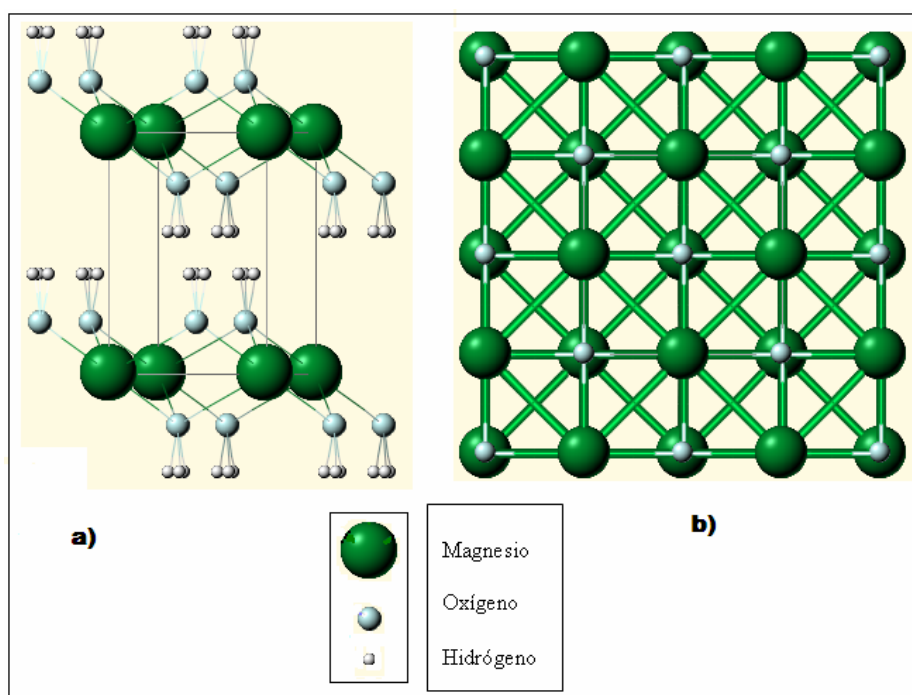
El  $\text{MgO}$  es fácil de adquirir y de bajo costo económico, ha sido estudiado para aplicaciones como adsorbente, retardador de flama o como precursor de material cerámico [17]. Tiene carácter básico y un punto isoeléctrico de alrededor de 12, su basicidad puede ser favorable para la actividad catalítica porque aumenta la interacción entre las especies oxidadas de molibdeno  $\text{MoO}_3$  en el precursor y las especies sulfuradas  $\text{MoS}_2$ , que poseen acidez de Lewis. Esto estabiliza la alta dispersión de la fase activa y se reduce la formación de carbono sobre la superficie del catalizador (coque). Además mejora la selectividad y estabiliza metales en estados de oxidación inusuales como  $\text{Pt/MgO}$ ,  $\text{Ru} - \text{Cu/MgO}$  y  $\text{Pt} - \text{Ru/MgO}$  [18].

Se ha utilizado como soporte en catalizadores  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  en la purificación de  $\text{CO}_2$ ; de  $\text{NiO/MgO}$  en la oxidación de metanol; de  $\text{CoO/MgO}$  en la oxidación de butano y en la descomposición de  $\text{N}_2\text{O}$  en la forma  $\text{CuO/MgO}$ . En forma de periclase se emplea en las reacciones de condensación aldólica [17].

La formación de sitios ácidos y básicos puede ser afectada significativamente por los defectos en la estructura cristalina del catalizador. Éstos pueden controlarse modificando el material de partida y por consiguiente el área superficial del soporte.

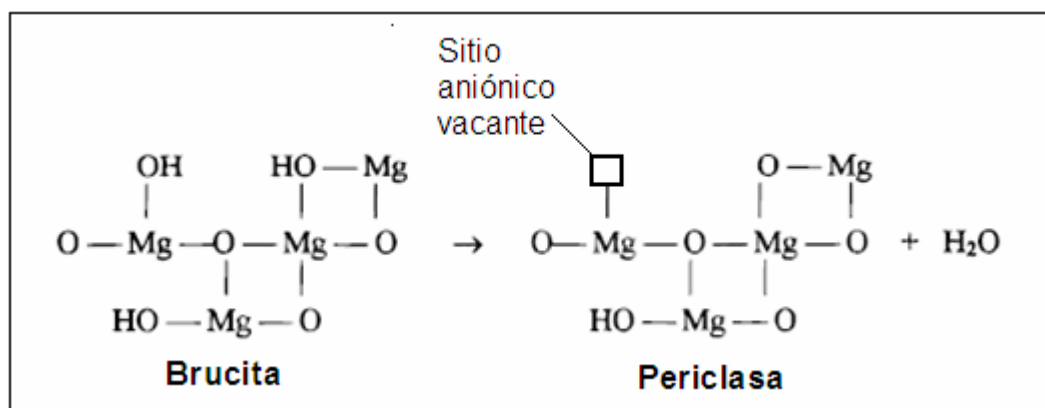
Más de 75% del MgO se prepara por descomposición de sales de magnesio como el  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  (brucita), este proceso produce una baja área superficial. Esta desventaja puede eliminarse por el método de preparación sol – gel, los soportes obtenidos de esta manera tienen partículas de tamaño pequeño; gran área superficial y pureza, sin embargo, un estudio térmico reportado por Melgunov y colaboradores [19], sugiere que a temperaturas mayores de 400 °C ocurre la recrystalización y sinterización del MgO, lo que conduce a una reducción evidente del área superficial. No obstante, el método sol-gel permite preparar sólidos de MgO con áreas superficiales grandes, cristalinidad, pureza y homogeneidad altas. Este método también admite un control adecuado tanto de la morfología y el tamaño de partícula como de la porosidad del sólido, siempre y cuando se observe durante todo el proceso un manejo adecuado de todos los factores experimentales como pH, estequiometría de reactivos, condiciones de hidrólisis y temperatura de calcinación, etc. [20].

Los sitios ácidos están relacionados con la presencia de brucita (figura I.5a), en la cual se generan huecos durante la deshidroxilación y se transforma en periclase (figura I.5b).



**Figura I.5.** Estructura cristalina de a) brucita y b) periclase.

Durante la deshidroxilación, se forma una molécula de agua a partir de dos iones de  $\text{OH}^-$  que son sustituidos por un ión de oxígeno y un sitio aniónico vacante [17].



**Figura I.6.** Mecanismo simplificado de la formación de la periclase a partir de la deshidroxilación de la brucita [17].

Conforme aumenta la temperatura, las vacantes de aniones aumentan, hasta que la estructura se transforma en MgO con estructura cristalina y entonces los sitios aniónicos vacantes generados durante la deshidroxilación desaparecen [17].

Por lo tanto, si hay sitios vacantes de aniones en la estructura, algunos iones de Mg deben de estar alrededor de este sitio, produciendo así, una carga positiva extra que necesitará de moléculas ricas en electrones para balancearla.

Por otra parte, los sitios básicos tienen una relación estrecha con el área superficial específica, tamaño del cristal y los defectos en la estructura cristalina. Esto es debido a que al aumentar la temperatura, el tamaño del cristal aumenta, y por lo tanto el número de huecos en la estructura disminuye y por consiguiente también disminuye el número de sitios básicos [17].

La basicidad del MgO es una ventaja comparada con los soportes ácidos y neutros. Los óxidos y sulfuros de molibdeno son ácidos y un soporte básico, como el MgO, favorecería la dispersión de las especies, además mantienen bajo el nivel de coque en la superficie y promueve la formación de cúmulos  $\text{MoS}_2$  enlazados por las orillas ya que cada plano posee acidez de Lewis y puede que esto aumente la promoción del Ni [15].

---

Los métodos de preparación de catalizadores son similares al empleado con los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que por lo general consisten en una impregnación acuosa, seguida de una calcinación a una temperatura de 450 °C a 500 °C, aunque este procedimiento presenta varios problemas como la facilidad con la que reacciona el  $\text{MgO}$  con el agua para formar  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ : ya que el  $\text{MgO}$  es parcialmente soluble al  $\text{pH} = 5.6$  de las soluciones de impregnación, además de que el  $\text{Ni}$  penetra en el sólido formando soluciones sólidas de  $\text{NiMgO}_4$  durante la calcinación a temperaturas mayores de 400 °C [15].

Por otra parte, las propiedades catalíticas del  $\text{MgO}$  en catalizadores  $\text{MoS}_2/\text{MgO}$  promovidos por cobalto o níquel han sido poco exploradas. Kurokawa y colaboradores [21] reportaron la preparación de un catalizador  $\text{CoMo}/\text{MgO}$  por secado y calcinación de una mezcla acuosa de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ . La actividad de este catalizador fue estudiada y comparada con la de un catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la HDS de un aceite crudo y de un aceite lubricante a 10 MPa y 450 °C. Al inicio de la reacción ambos catalizadores presentaron actividades similares. Después de 300 h de reacción, el catalizador soportado sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sufrió una desactivación mayor que el catalizador soportado sobre  $\text{MgO}$ , por lo que este último resultó más resistente a la desactivación y, en consecuencia, de mejores propiedades catalíticas. No obstante, el contacto físico del soporte con el agua durante el proceso de impregnación, ocasionó una disminución del área superficial del  $\text{MgO}$  después del proceso de calcinación. A partir de esto, Zdrazil y colaboradores [15, 16] formularon un nuevo método de impregnación de catalizadores  $\text{NiMo}$  y  $\text{CoMo}$  soportados sobre  $\text{MgO}$ , con el cual se podían prevenir daños texturales en el soporte por interaccionar con el agua. Este método consiste en una impregnación no acuosa del precursor  $\text{MoO}_3/\text{MgO}$  con una solución metanólica de  $\text{Co}$  o  $\text{Ni}$ . El resultado fue una fuerte sinterización mostrada por los átomos promotores que permitió que los catalizadores fueran más activos soportados sobre  $\text{MgO}$ , de tal forma que presentaran actividades catalíticas de 1.5 a 2.3 veces mayor que el catalizador soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en una reacción de HDS de tiofeno. Sin embargo, debido a la baja solubilidad del  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$  y del  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  en el metanol, la dispersión de los metales fue baja, lo que restringió la temperatura de calcinación de los catalizadores.

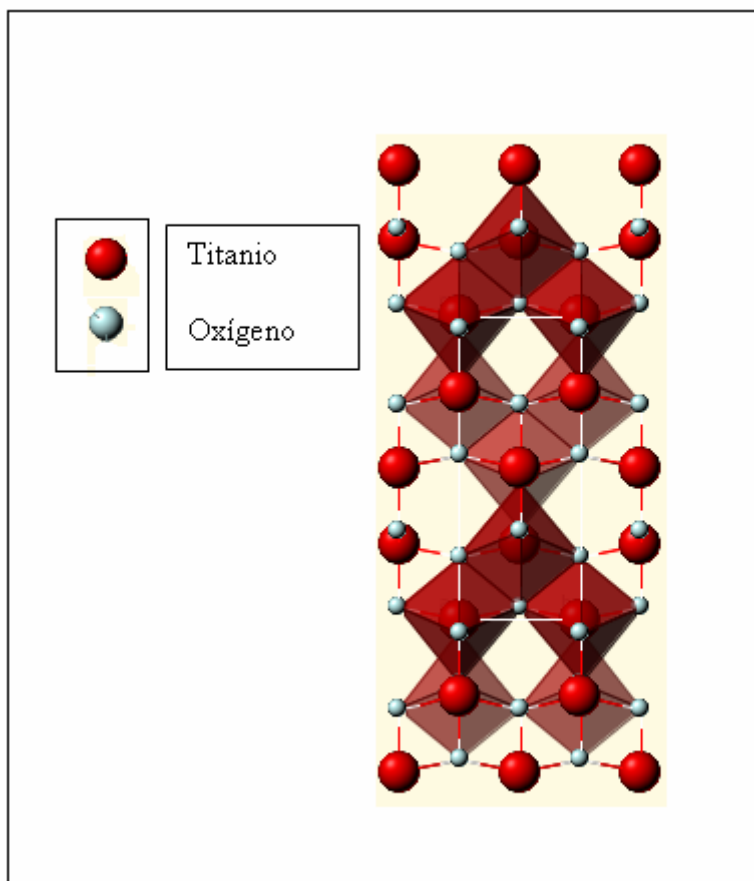
De acuerdo con lo anterior, esta tesis propone mejorar las propiedades texturales, específicamente del área superficial y mayor estabilidad estructural del soporte mediante la adición controlada de óxido de titanio y manipulando también los parámetros que intervienen en el método de preparación.

---



### I.II.15 Óxidos de titanio como soporte para catalizadores.

El  $\text{TiO}_2$  se usa como catalizador o soporte en la fase anatasa, figura I.7. En esta fase el  $\text{TiO}_2$  tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, y la reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [22].



**Figura I.7** Estructura cristalina del  $\text{TiO}_2$  en la fase anatasa.

En la tabla I.4 se presenta una comparación entre catalizadores NiMo preparados sobre varios materiales en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). En ésta se observa que el catalizador soportado en óxido de titanio  $\text{TiO}_2$  tiene menor área superficial. Con esta tesis se propone mejorar las propiedades físicas del  $\text{TiO}_2$  mediante la adición de un óxido más activo. Además, la relación de productos ciclohexilo/bifenilo (CHB/BP) es superior a los demás catalizadores, indicando que el catalizador soportado sobre  $\text{TiO}_2$  favorece más la hidrogenación. Por otro lado, Matsuda y Kato [23] reportan que el catalizador NiMo soportado sobre  $\text{TiO}_2$  es más

activo que el soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en una carga de nafta.

En comparación con el óxido de aluminio Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, el TiO<sub>2</sub> 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.

**Tabla I.4.** Reactividad de catalizadores “NiMoS” en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en función del soporte [23].

| Soporte                        | A <sub>BET</sub><br>(m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | MoO <sub>3</sub><br>%peso | NiO<br>%peso | %HDS | K <sub>HDS</sub><br>(mol <sup>-1</sup> s, g <sup>-1</sup> ) | Rompi-<br>miento<br>% mol | CHB/BP |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|------|-------------------------------------------------------------|---------------------------|--------|
| TiO <sub>2</sub>               | 110                                                   | 10                        | 2.6          | 23   | 0.24                                                        | 8                         | 0.6    |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | 208                                                   | 12                        | 3.1          | 18   | 0.22                                                        | 2                         | 0.4    |
| CeO <sub>2</sub>               | 55                                                    | 8                         | 2.1          | 25   | 0.19                                                        | 7                         | 1.0    |
| SiO <sub>2</sub>               | 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   |

#### I.II.16 Óxidos mixtos.

Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales con diferentes propiedades físicas, fisicoquímicas e interfaciales a las de los óxidos simples que los conforman. Por ejemplo, estos óxidos mixtos tienen diferentes propiedades ácidas o básicas a las de los óxidos puros, y actualmente se usan como soportes de catalizadores para sustituir sustancias líquidas ácidas y básicas [24].

Una ventaja de los óxidos mixtos es que al modificar la concentración de las partes que los conforman se pueden controlar sus propiedades ácidas y básicas.

- En el sistema MgO – SiO<sub>2</sub>, la basicidad depende del contenido de MgO.
- En el sistema TiO<sub>2</sub> – SiO<sub>2</sub>, la sustitución de iones de titanio por iones de silicio deriva en el aumento de la acidez.

- En los soportes de óxidos  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ , su comportamiento ácido es debido a la concentración máxima de 13% de aluminio en el sistema.
- En los sólidos de  $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ , el zirconio se dispersa en la superficie de silica y le confiere características básicas al sistema.

Por lo tanto, la segregación del óxido y la sustitución del catión son los principales factores que determinan las propiedades ácidas y básicas de los sistemas. Cuando predomina la segregación, los óxidos conservan sus propiedades catalíticas originales sin modificar; en cambio, cuando sobresale la sustitución del catión, éste determinará las propiedades catalíticas [25]. De acuerdo con esto, en esta tesis se sintetizaron catalizadores NiMoS soportados en óxidos mixtos  $\text{MgO-TiO}_2$ .

### I.II.17 Óxidos mixtos de $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ .

Los óxidos mixtos de  $\text{MgO} - \text{TiO}_2$  muestran un comportamiento básico, esta basicidad es atribuida a la sustitución de iones de titanio por iones magnesio, esto deforma la estructura cristalina de la magnesia en la que se encuentran y se producen cargas electrónicas desbalanceadas [26].

La mezcla de  $\text{MgO}$  y  $\text{TiO}_2$  modifica sus texturas originales, las cuales dependen de la relación entre las reacciones de hidrólisis y condensación de los alcóxidos precursores. Cuando dos alcóxidos son gelificados juntos, la relación hidrólisis/condensación se verá modificada, por lo tanto, se espera que al mezclar alcóxidos de magnesio y titanio se produzcan sólidos con tamaño de partícula, porosidad y área superficial específica diferentes a las de los óxidos puros [23] como se muestra en la tabla I.5.

La tabla I.5 muestra una revisión de las propiedades texturales reportadas por Matsuda y colaboradores [23]. Se observa que las propiedades dependen de la concentración de los óxidos mixtos.

**Tabla I.5.** Características superficiales de óxidos mixtos de  $\text{TiO}_2$  –  $\text{MgO}$  [23].

| Catalizador                       | Área superficial BET<br>( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | Diámetro de poro<br>(nm) |
|-----------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------|
| $\text{TiO}_2$                    | 111                                               | 3.7                      |
| $\text{TiO}_2\text{:MgO}$ (90:10) | 68                                                | (5.5) (12)               |
| $\text{TiO}_2\text{:MgO}$ (50:50) | 211                                               | (15) (55)                |
| $\text{TiO}_2\text{:MgO}$ (10:90) | 115                                               | (3.5) (65)               |
| $\text{MgO}$                      | 106                                               | 36                       |

Por otro lado, López y colaboradores [25] estudiaron la variación de las propiedades ácido-base de sistemas de  $\text{MgO-TiO}_2$ , los cuales fueron evaluados en reacciones de descomposición de 2-propanol y 2-butanol. Los resultados mostraron una importante diferencia en la distribución de los sitios ácidos y básicos entre los óxidos de magnesio y titanio puros y los sistemas  $\text{MgO-TiO}_2$ , dependiendo de la concentración de cada óxido, lo que repercutió directamente en la selectividad catalítica. Así mismo, estos autores observaron un aumento del área BET y de la porosidad del  $\text{MgO}$  con 50% peso de  $\text{TiO}_2$ .

En esta tesis se trabajará con concentraciones de 10 y 90% mol de  $\text{TiO}_2$ , ya que a concentraciones intermedias se forman soluciones sólidas de Mg y Ti en las que las estructuras de ambos óxidos se encuentran cubiertas entre sí.

### I.II.18 Técnicas de preparación de óxidos mixtos.

Existen diferentes clasificaciones para los procedimientos de síntesis utilizados en la obtención de óxidos mixtos. Desde el punto de vista de la naturaleza física de los reactivos [22], se pueden distinguir tres métodos:

- Reacciones sólido-sólido: método cerámico, método hidrotermal, método de descomposición de precursores mixtos, oxidación de aleaciones.
- Reacciones líquido-sólido: métodos químicos como sol-gel, coprecipitación y acomplejamiento; métodos físicos como aerosoles, evaporación, impregnación y liofilización.

- 
- c) Reacciones sólido–gas: descomposición de haluros volátiles y de alcóxidos volátiles.

Por otra parte considerando la relación entre método de síntesis y el área superficial de los óxidos en forma de polvos, se pueden distinguir seis técnicas:

- a) Método en fase sólida. Particularmente útil si los cationes presentan movilidad elevada en la red aniónica ya que genera óxidos homogéneos a moderadas temperaturas y de elevada área.
- b) Descomposición térmica de hidróxidos coprecipitados. Implica elevadas temperaturas y por lo tanto áreas pequeñas.
- c) Hidrólisis de compuestos organometálicos. El calentamiento a baja temperatura permite obtener polvos de tamaño de partículas de 5 a 10 nm.
- d) Descomposición térmica de óxidos incipientes por liofilización en vacío. Esta técnica permite obtener óxidos de 90 m<sup>2</sup>/g de área superficial.
- e) Método de “tostado de rocío”. Es una alternativa del método anterior que permite obtener partículas esféricas mediante la utilización de aire caliente a 400°C para descomponer las microgotas de los precursores.
- f) Pirólisis de compuestos organometálicos. Permite obtener óxidos de 100 m<sup>2</sup>/g de área.

#### **I.II.19 Técnica sol-gel.**

La técnica sol–gel es un procedimiento a bajas temperaturas que permite controlar la porosidad del material; obtener sólidos con alto grado de pureza, homogéneos y con alta área superficial [27].

Los compuestos moleculares que se forman por la copolimerización de precursores inorgánicos usados en la síntesis sol–gel éstos forman estructuras sólidas estables a temperaturas bajas de reacción con áreas superficiales inusualmente altas, con

---

---

tamaños de partículas del orden de nm y tienen propiedades físicas y químicas adicionales que los hacen útiles como soportes para catalizadores.

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

Durante la pregelación los alcóxidos y precursores metálicos se hidrolizan y condensan para formar un gel.

La hidrólisis ocurre cuando se agrega agua al alcóxido, el cual se encuentra disuelto en algún alcohol u otro disolvente, generando así intermediarios oligómeros del ácido correspondiente al alcóxido usado y otros oligómeros que se transforman en el gel, el cual conserva gran cantidad de agua en su estructura y una microestructura heterogénea cristalina que se encuentra encapsulada dentro del sólido amorfo inicial.

En la condensación y polimerización, los alcóxidos (M-OR) reaccionan con los grupos hidroxilo (M-OH) formados durante la hidrólisis para producir metaloxanos (M-O-M). Durante este paso se determinan la estructura primaria y las propiedades del gel. Estas reacciones ocurren simultáneamente y no compiten entre sí [28].

Mientras la hidrólisis y la polimerización ocurren, se forman partículas coloidales o micelas de 10 nm de diámetro. Conforme avanzan las reacciones las partículas continúan aumentando de tamaño hasta que se forma el gel del óxido. Posteriormente el disolvente se elimina, ya sea por calentamiento en presencia de aire, lo cual conduce a la formación de un xerogel; o en una autoclave bajo condiciones supercríticas, produciendo así un aerogel [27].

#### **I.II.20 Métodos de preparación de óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por la técnica sol – gel.**

- López y colaboradores [25] reportan el uso de  $\text{TiOSO}_4 \bullet 2\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{MgSO}_4 \bullet 7\text{H}_2\text{O}$  disueltos en agua para la preparación de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub>. Después de secar el gel a  $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$  y  $P = 0.6\text{ Pa}$  y calcinarlo a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  durante 2h reportan

---

un área superficial de 68 y 115 m<sup>2</sup>/g para los soportes con composición de 90 y 10% mol de TiO<sub>2</sub> respectivamente.

- Lee y colaboradores [26] reportan el uso de étoxido de magnesio y el n-butóxido de titanio para la preparación de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub>, sin embargo no reportan el área superficial de los sólidos [26].

Sin embargo, estos precursores son difíciles de manipular, ya que son altamente hidrolisables además de su alto costo. Por lo que el cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>) se presenta como una alternativa debido a su fácil manejo y su bajo costo. Por otra parte, el isopropóxido de titanio (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>) ha sido utilizado con éxito en nuestro laboratorio para la síntesis de óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[27].

### I.II.21 Estructuras Ni-Mo-S

Topsoe [13] 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 los cristales de MoS<sub>2</sub>. Existen diferentes tipos de estructuras Ni-Mo-S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos.

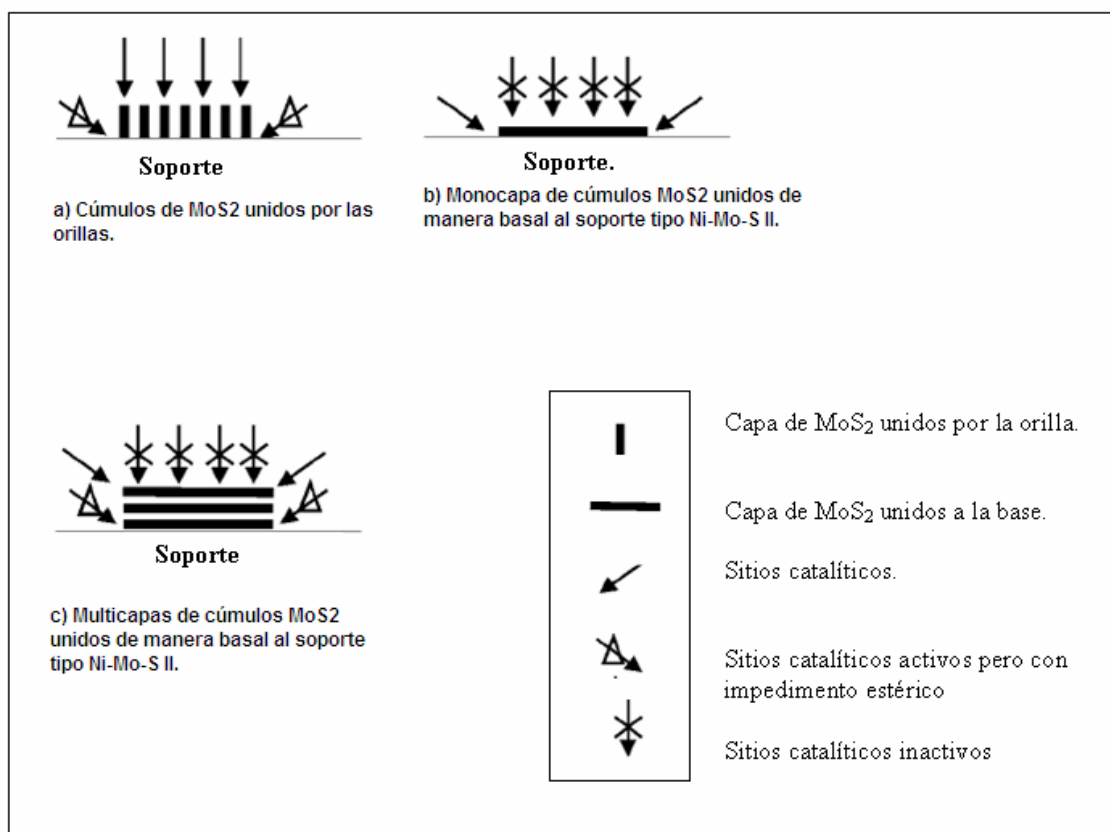
La actividad catalítica de las estructuras Ni-Mo-S depende de la orientación de los cúmulos MoS<sub>2</sub> en el soporte, de sus dimensiones laterales y de su grosor. De acuerdo con estas características [13] al menos hay dos tipos de estructuras Ni-Mo-S:

- Ni-Mo-S (I), la cual tiene fuerte interacción con el soporte, se presenta generalmente en las monocapas de MoS<sub>2</sub> 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 MoS<sub>2</sub> que no presentan átomos de Ni en la superficie.

Whitehurst [13] 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 [13] reportó que en los catalizadores sulfurados de molibdeno, sólo las capas de la parte superior son activas para la hidrodeshidrosulfuración del tiofeno. Y según los

---

estudios realizados por Daage [13], todas las orillas de los planos de  $\text{MoS}_2$  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  $\text{MoS}_2$  en el soporte, porque los sitios superiores de  $\text{MoS}_2$  enlazados por las orillas que son perpendiculares a la superficie del soporte (figura I.8a) tienen interacción electrónica más débil con éste, que las que se encuentran unidas de forma basal, es decir paralelas (figura I.8b). Además los sitios de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$  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 [13] (figura I.8c).



**Figura I.8.** Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$  en los soportes [16].

Como parte de sus estudios para conocer las características de los cúmulos de  $\text{MoS}_2$  sobre  $\text{TiO}_2$  y de sus sitios catalíticos más activos, Shimada [16] llegó a las siguientes conclusiones:



- a) La atmósfera de calcinación, ya sea con aire o con  $N_2$ , no afecta a la orientación de los  $MoS_2$ .
- b) La orientación de los cúmulos de  $MoS_2$  depende de las condiciones de sulfuración. La sulfuración  $H_2S/N_2$  conduce a la formación de cúmulos  $MoS_2$  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  $H_2S/H_2$  resulta en cúmulos de  $MoS_2$  enlazados de forma basal altamente dispersos.

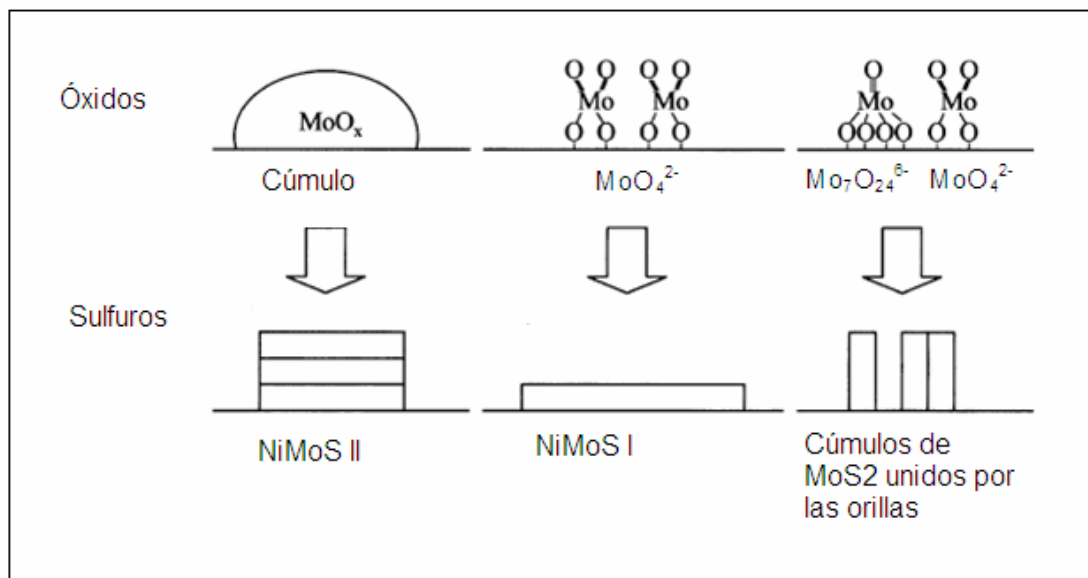
Shimada [16] concluyó que después de la sulfuración, los catalizadores  $MoS_2$  soportados en  $TiO_2$  presentan muchos cúmulos de  $MoS_2$  unidos por las orillas (figura I.9), y esto origina que tengan mayor actividad catalítica que los soportados en  $Al_2O_3$ .



**Figura I.9.** Cúmulos de  $MoS_2$  soportados en  $TiO_2$  [16].

Por su parte, Sakashita [29] reportó que la sulfuración a altas temperaturas afecta el tamaño y la orientación de cúmulos de  $MoS_2$ . La figura I.10 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 I.10.** Representación esquemática de las morfologías de los  $\text{MoO}_x$  y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración [29].

#### I.II.22 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. Asimismo, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas petroleras (diesel y gasolina), una resistencia mecánica y térmica en las condiciones de reacción y regeneración, y debe facilitar los intercambios térmicos.

Las propiedades ácido – base de la superficie de los soportes son importantes para la actividad de los catalizadores. Los soportes ácidos promueven la formación de coque en la superficie de los catalizadores, y esto disminuye la actividad catalítica.

---

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 molécula. La fuerza de estos centros básicos ha sido descrita por Martin y colaboradores [29] 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 ( $M = \text{Al}, \text{Ce}, \text{Mg}, \text{Si}$  y  $\text{Zr}$ ) es débil, siendo los óxidos de  $\text{Zr}$ ,  $\text{Mg}$  y  $\text{Ce}$  los más básicos [31].

Como se ha mencionado anteriormente, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ofrece propiedades texturales y mecánicas interesantes, razón por la cual es el soporte más usado en los procesos de hidrotratamiento [32]. Sin embargo, al interaccionar con los átomos de  $\text{Ni}$  o  $\text{Co}$  de la fase activa del catalizador se puede formar cúmulos de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  ( $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ ), conduciendo a la pérdida de actividad catalítica. Lo anterior ha conducido a probar diferentes soportes con carácter ácido o neutro como el carbono, los óxidos sencillos o mixtos de  $\text{Al}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Zr}$  y  $\text{Ce}$ , las arcillas modificadas, las bauxitas y las zeolitas [33], los cuales muestran, algunas veces, propiedades catalíticas mejores que el soporte convencional. No obstante, el carácter ácido de estos materiales fomenta la formación de carbono superficial 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 estos materiales. Por ejemplo, la interacción ácido-base entre el  $\text{MoO}_3$  y el soporte puede favorecer una dispersión alta y estable de las especies de  $\text{Mo}$  en la fase precursora; además, el carácter básico del soporte inhibe la formación de carbono sobre la superficie catalítica, con lo que se disminuye la desactivación del catalizador.

### I.III. Justificación

La norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece un límite de 80 ppm de azufre en contenido en diesel, esta norma hace necesario el desarrollo de nuevos catalizadores de hidrodesulfuración que sean capaces de transformar compuestos organoazufrados del tipo dibenzotiofeno y 4,6 dimetil-dibenzotiofeno. La hidrodesulfuración convencional realizada con catalizadores de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  promovidos por  $\text{Ni}$  ó  $\text{Co}$  elimina S hasta una concentración de 500 ppm peso de S. Para alcanzar el estándar establecido, este trabajo propone la modificación de los catalizadores comerciales  $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  en el proceso de hidrodesulfuración por medio de catalizadores  $\text{NiMo}$  soportados en  $\text{MgO-TiO}_2$ .

---

De acuerdo con los antecedentes presentados, las propiedades superficiales de los soportes influyen de manera importante en la actividad catalítica, ya que la estructura y la orientación de los catalizadores sulfurados Ni y Mo son previamente formadas durante la síntesis de los precursores óxidos.

Las especies superficiales de óxidos de Ni y Mo pueden estudiarse por algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular. La espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta–Visible permite estudiar con éxito los óxidos de níquel distribuidos en la superficie del catalizador. Estos pueden encontrarse como complejos de  $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$  y  $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$  con simetrías octaédrica y tetraédrica respectivamente.

Por su parte, la espectroscopía Raman permite obtener información acerca de las especies superficiales de óxidos de molibdeno, entre las más comunes se encuentran: el ión  $\text{MoO}_4^{2-}$  el cual tiene una simetría local tetraédrica, los iones  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  ambos con simetría local octaédrica..

El pH neto superficial del soporte fue estudiado por mediciones de potencial  $\zeta$ , en función de la concentración de los soportes.

#### **I.IV. Objetivos.**

##### **I.IV.1. Objetivos generales.**

- 1) Sintetizar y evaluar nuevos catalizadores NiMo soportados en  $\text{MgO-TiO}_2$  para la hidrodesulfuración de diesel.
- 2) Estudiar el efecto de la composición del soporte sobre la estructura de las especies de óxido de Ni y Mo y su repercusión en la actividad y selectividad catalíticas.

##### **I.IV.2. Objetivos específicos.**

---

- 1) Realizar la síntesis de los óxidos mixtos  $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$ , en las concentraciones de 10 y 90% mol de  $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$ , usando como precursores isopropóxido de titanio, etóxido de magnesio y cloruro de magnesio.
- 2) Sintetizar a los catalizadores Mo y NiMo soportados en los óxidos mixtos preparados.
- 3) Caracterizar a los soportes de óxidos mixtos  $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$ , por medio de fisisorción de  $\text{N}_2$ , potencial  $\zeta$ , espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UltraVioleta–Visible.
- 4) Caracterizar a los catalizadores por medio de espectroscopía Raman, y de reflectancia difusa UltraVioleta–Visible.
- 5) Evaluar a los catalizadores Mo y NiMo/ $\text{TiO}_2 - \text{MgO}$  en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

---

**I.V. Bibliografía.**

- [1] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Informe de la situación del medio ambiente en México del 2002: compendios de estadísticas ambientales". México, 2003.
- [2] S. K. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy & Fuels*, 18, 2004, 1227.
- [3] B. Jiménez, "La contaminación ambiental en México", Ed. Limusa, México, 2001. p.405.
- [4] B. Jiménez, "La contaminación ambiental en México", Ed. Limusa, México, 2001. p.325.
- [5] Secretaria de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64.
- [6] B. Tippe, *Oil and Gas J.*, 103, 2005, 18.
- [7] T. C. Ho, *Catal. Today*, 98, 2004, 3.
- [8] H. Topsoe, B. S. Clausen, J. Hyldtoft, J. K. Norskov, *ACS, Petrol. Div. Prepr.*, 38, 1993, 638.
- [9] I. V. Babich, J. A. Mouljn, *Fuel Process. Techn.* 82, 2003, 607.
- [10] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, *Fuel Process. Techn.*, 61, 1999, 5.
- [11] Y. Okamoto, M. Breysse, G. Murali, *Catal. Today*, 86, 2003, 1.
- [12] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem.*, 30, 1991, 2021.
- [13] N. Y. Topsoe, H. Topsoe, *J. Catal.*, 84, 1983, 386.
- [14] H. Topsoe, B. S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, *J. Catal.*, 68, 1981, 433.
- [15] T. Klimova, D. S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43, 1998, 135.
- [16] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207, 2002, 361.
- [17] M. Zdrazil, *Catal. Today*, 86, 2003, 151.
- [18] M. Zdrazil, J. Cinibulk, *Catal. Letters*, 89, 2005, 1.
- [19] M. S. Mel'gunov, V. B. Fenelonov, E. A. Mel'gunova, A. F. Bedilo, K. J. Klabunde, *J. Phys. Chem.*, 107, 2003, 2427.
- [20] J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, *J. Phys. Chem. B.* 101, 1997, 7448.
- [21] S. Kurokawa, T. Miyasaki, Patente Japonesa 75, 114, 1975, 405. Chem. Abstr., 84, 42020, 1975.
- [22] M. Sheneider, A. Beiker, *Catal. Today*, 35, 1997, 339.
- [23] S. Matsuda, A. Kato, *Appl. Catalysis*, 23, 1983, 149.
-

- 
- [24] N. A. Vante, "Electroquímica y electrocatálisis", Vol. Ia, e-libro.net, Buenos Aires, 2003, p.142.
- [25] T. López, J. Hernández, R. Gómez, *Langmuir*, 15, 1999, 5689.
- [26] Y.B. Lee, H. C. Park, *J. Mat. Science*, 33, 1998, 4321.
- [27] G. Lozano, "Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO<sub>3</sub> soportados en óxidos mixtos TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la eliminación de compuestos azufrados contenidos en diesel", Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.
- [28] J. Livage, *Catal. Today*, 41, 1998, 3.
- [29] R. D. González, T. López, R. Gómez, *Catal. Today*, 35, 1997, 293.
- [30] Y. Sakashita, *Surf. Science*, 489, 2001, 45.
- [31] M. D. Duprez, *J. Phys. Chem. B*, 100, 1996, 9429.
- [32] H. Hattori, *Chem. Rev.*, 95, 1995, 537.
- [33] H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Eds. Anderson, J. R. y Boudart, M., Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1996.
- [34] M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Michel, *Catal. Today*, 10, 1991, 11.
-

---

---

## **CAPÍTULO II**

### **Metodología**

---

---



## CAPÍTULO II.

### II. Metodología.

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 solvente, así como las condiciones del pretratamiento [2]. A continuación se explicarán los métodos de preparación y las técnicas de caracterización usadas en estas tesis.

#### II.I Preparación de óxidos mixtos MgO–TiO<sub>2</sub>.

Los óxidos mixtos de MgO–TiO<sub>2</sub> con concentraciones de 10 y 90 % mol de TiO<sub>2</sub>, llamados MgTi (10:90) y MgTi (90:10) respectivamente, se prepararon por el método de sol-gel.

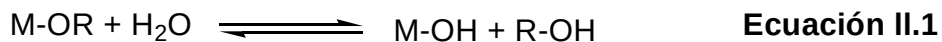
##### II.I.1. Método sol–gel [3].

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.

---

---

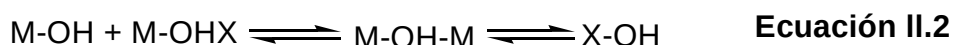
1. Hidrólisis de alcóxidos metálicos.



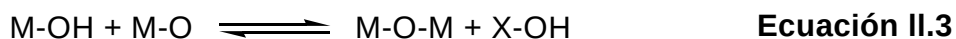
M=metal

R=alquilo

2. Condensación con la formación de puentes hidroxilo.



3. Condensación con la formación de enlaces de oxígeno.



X = H ó R

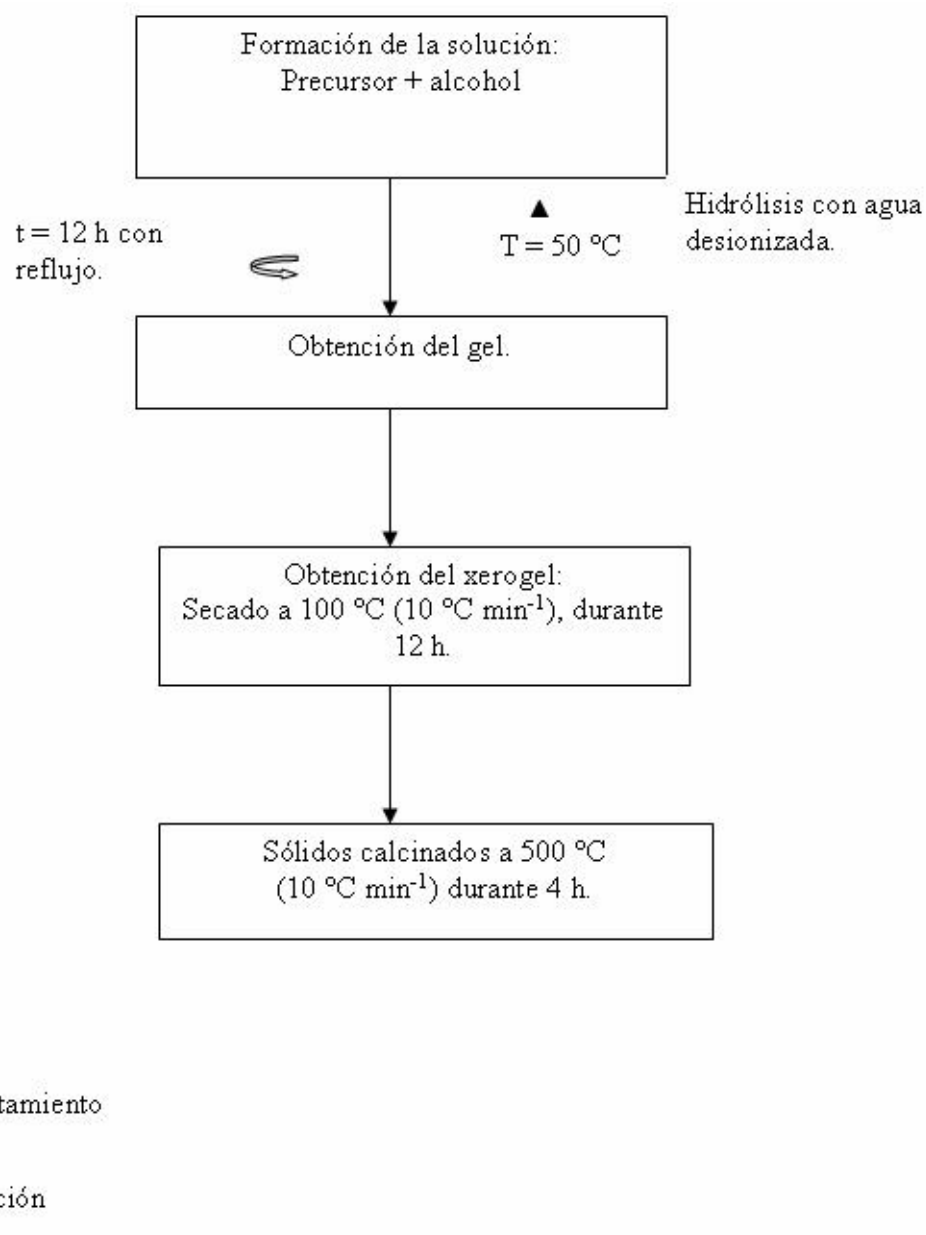
En este proceso se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interaccionan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de Van der Waals. El disolvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel.

Los óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> con concentraciones de 10 y 90% mol de MgO se prepararon por el método sol-gel, a partir de isopropóxido de titanio (Ti(OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub>), etóxido de magnesio (Mg(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)) y cloruro de magnesio (MgCl<sub>2</sub>). Las cantidades requeridas de los reactivos se disolvieron en diferentes alcoholes de acuerdo con la tabla II.1.

**Tabla II.1.** Precursores y alcoholes empleados en la síntesis de óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

| Soporte              | Precursor                                        | Alcohol              |
|----------------------|--------------------------------------------------|----------------------|
| <b>MgTi(90:10)-a</b> | Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )              | Metanol              |
|                      | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> | 2-propanol           |
| <b>MgTi(90:10)-b</b> | Mg(OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )              | 2-propanol + metanol |
|                      | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> |                      |
| <b>MgTi(90:10)-c</b> | MgCl <sub>2</sub>                                | n-propanol           |
|                      | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> |                      |
| <b>MgTi(90:10)-d</b> | MgCl <sub>2</sub>                                | 2-propanol           |
|                      | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> |                      |
| <b>MgTi(10:90)</b>   | MgCl <sub>2</sub>                                | 2-propanol           |
|                      | Ti(OC <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ) <sub>4</sub> |                      |

En la figura II.1 se muestra el esquema simplificado de la síntesis de los óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel, Todos los precursores se disolvieron en una relación de 1g por 10 mL de alcohol. A fin de evitar la humedad del ambiente, se trabajó bajo una atmósfera de N<sub>2</sub>. Las emulsiones se colocaron en agitación y con un calentamiento suave a 50 °C para ocasionar un reflujo, durante 12 h. Durante este lapso de tiempo, se agregaron 40 mL de metanol únicamente a la emulsión del soporte MgTi (90:10)-b. Cuando las soluciones se observaron homogéneas, se realizó la hidrólisis con 10 mL de agua desionizada, la cual se agregó lentamente hasta la obtención del gel. El gel se colocó en un recipiente y se secó a 100 °C durante 12 h. Después se calcinó a 500 °C (10 °Cmin<sup>-1</sup>) durante 4 h.



**Figura II.1.** Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por el método sol-gel.

---

---

## II.II. Preparación de catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub>.

Con la finalidad de tener catalizadores con 12% peso de MoO<sub>3</sub> y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.3, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>•6H<sub>2</sub>O y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>•4H<sub>2</sub>O. Los catalizadores Mo/MgO-TiO<sub>2</sub> solamente se impregnaron con la solución acuosa de las sales de molibdeno.

Las sales de níquel y molibdeno se disolvieron en una solución acuosa de NH<sub>4</sub>OH al 0.5% v/v con un pH de 9.

Los sólidos impregnados se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente y después se secaron a 120 °C por 12 h. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 400 °C (10 °C min<sup>-1</sup>) durante 4 h.

## II.III. Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil para estudiar la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. Por lo tanto, en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

### II.III.1. Espectroscopía Raman.

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 [4].

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.<sup>-1</sup>, con 4-2 cm.<sup>-1</sup> de resolución.

### II.III.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite obtener información de la simetría local de los iones de níquel y molibdeno. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralón-SRS-99-010 (reflectancia del 99%); los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk [5]. La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, de forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción  $k$  y de dispersión  $s$  [5]. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad \text{Ecuación II.4}$$

Donde:

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

Las muestras, previamente pulverizadas, homogenizadas y tamizadas, fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 200 nm, con un intervalo de 1 nm y valores “smooth” 0, “slit” = 2 nm y una velocidad de 960 nm min<sup>-1</sup>.

---

---

### II.III.3. Fisisorción de nitrógeno [6].

La adsorción de  $N_2$  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  $N_2$  adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa.

La caracterización de nuestros sólidos se realizó con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente las muestras secas y calcinadas se pulverizaron, homogenizaron y tamizaron, se pesaron aproximadamente 0.5 g y se desgasificaron a 300°C por 4h.

### II.III.4. Potencial - $\zeta$ .

La medición del potencial- $\zeta$  se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. Una masa de 0.05g/L de sólido fue colocada en una disolución de  $KNO_3$  con una concentración  $10^{-2}$  M a diferentes pH. Para controlar los pH se emplearon soluciones de  $HNO_3$  1:1 y de  $NH_4OH$  1:1.

## II.IV. Evaluación de la actividad catalítica.

Los catalizadores secos a 120 °C y calcinados a 400 °C se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de  $4L\ h^{-1}$  de 10% v/v  $H_2S/H_2$  a  $T = 400\ ^\circ C$  ( $5\ ^\circ Cmin^{-1}$ ) durante 4h. Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en una micro-planta piloto a  $T = 300^\circ C$  y  $P = 30$  bar, con un reactor de lecho fijo alimentado por  $1.2 \times 10^{-4} Lh^{-1}$  de una solución de 0.37 mol de dibenzotiofeno por litro de n-hexadecano y un flujo de  $2.2 Lh^{-1}$  de  $H_2$ . La actividad se evaluó durante 10 h, tomando muestras cada hora.

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 ( $L = 24m, D.I = 0.32\ mm$ ).

Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la tabla II.2 [7]. El bifenilo (BF), es el producto de la hidrodesulfuración directa del

dibenzotiofeno; el ciclohexilfenilo (CHF) y dicitclohexilo (DCH) son los productos de la desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El hexadecano es el solvente y el dodecano es usado como referencia interna.

El catalizador de referencia empleado en esta tesis fue NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Industrial y presenta las siguientes características:

- Condiciones de impregnación: 14% p/p MoO<sub>3</sub> y 3% p/p NiO.
- Volumen de poro = 0.5 cm<sup>3</sup>
- Área superficial BET = 230 m<sup>2</sup>/g

**Tabla II.2.** Tiempos de retención de cromatografía de gases de los productos de la reacción modelo de HDS de DBT. [7].

| Componentes            | Tiempo de retención (min). |
|------------------------|----------------------------|
| Dicitclohexilo (DCH)   | 10.22                      |
| Bifenilo (BF)          | 9.50                       |
| Ciclohexilfenilo (CHF) | 8.12                       |
| Dodecano               | 5.5                        |
| Dibenzotiofeno (DBT)   | 18.5                       |
| Hexadecano             | 16.5                       |

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula [8]:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left( \frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}} \right) - \left( \frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}} \right)}{\left( \frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}} \right)} \quad \text{Ecuación II.5}$$

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X<sub>DBT</sub>= conversión del dibenzotiofeno.

DBT<sub>0</sub>= dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT= dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.



---

La velocidad de reacción se estimó a partir de:

$$-r = \frac{(F_{0DBT}) * (X_{DBT})}{(m_{catalizador})}$$

**Ecuación II.6**

Donde:

$F_{DBT}$ = flujo molar de DBT a la entrada.

$X_{DBT}$ = conversión de DBT.

$m$ = masa del catalizador (gramos).

$-r$ = velocidad de transformación.

**II.V. 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, 1955, 477.
- [3] K. Laidler, J. Meiser, "Fisicoquímica", Ed. CECSA, México, 2005. 762, p.829.
- [4] Chung, S. Leugers, M.A. *J. Phys Chem.* 96, 1992, 10358.
- [5] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, *Vibrational Spectroscopy*, 9, 1995, 19.
- [6] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998. 207.
- [7] Topsoe, H. Clausen, H. 1996. *Hydrotreating Catalysis*. Edit. Springer. Alemania.

---

---

**CAPÍTULO III**  
**Efecto del método de preparación y concentración sobre los óxidos mixtos**  
**de MgO-TiO<sub>2</sub>.**

---

---

---

---

## CAPÍTULO III.

### III. Efecto del método de preparación y la concentración sobre óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub>.

Como se mencionó en los antecedentes, la actividad de las fases depende de la estructura y estabilidad del soporte. El óxido de magnesio es inestable bajo las condiciones de evaluación catalítica, por lo que se propuso obtener óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub> por medio del método sol-gel con contenidos de 10 y 90% mol de TiO<sub>2</sub> para mejorar la estabilidad y obtener soportes con áreas superficiales propias para los catalizadores de hidrodesulfuración. En este capítulo se presentan los resultados de fisisorción de nitrógeno, potencial- $\xi$ , espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible de los soportes sintetizados. La discusión de resultados se realizará en función de los efectos del método de preparación y de la concentración de TiO<sub>2</sub>.

#### III.I Caracterización de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> por fisisorción de nitrógeno.

El área superficial y el tamaño y volumen de poro son importantes para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación [1].

##### III.I.1 Parámetros morfológicos de los sólidos porosos [2].

El conocimiento de los parámetros morfológicos de permite el entendimiento de 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.

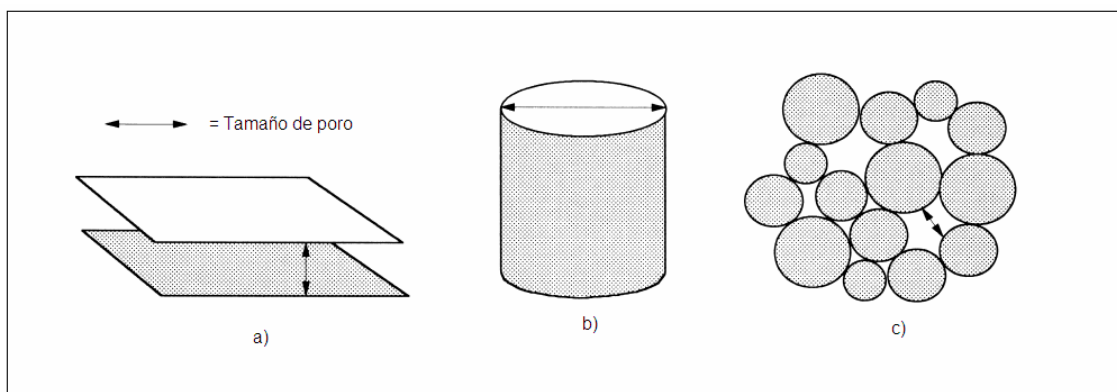
La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y generalmente contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación.

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 III.1a).
- **Placas:** presentes en el carbón activado y en las arcillas (figura III.1b).
- **Huecos entre esferas sólidas:** característicos de los sólidos obtenidos por gel (figura III.1c).

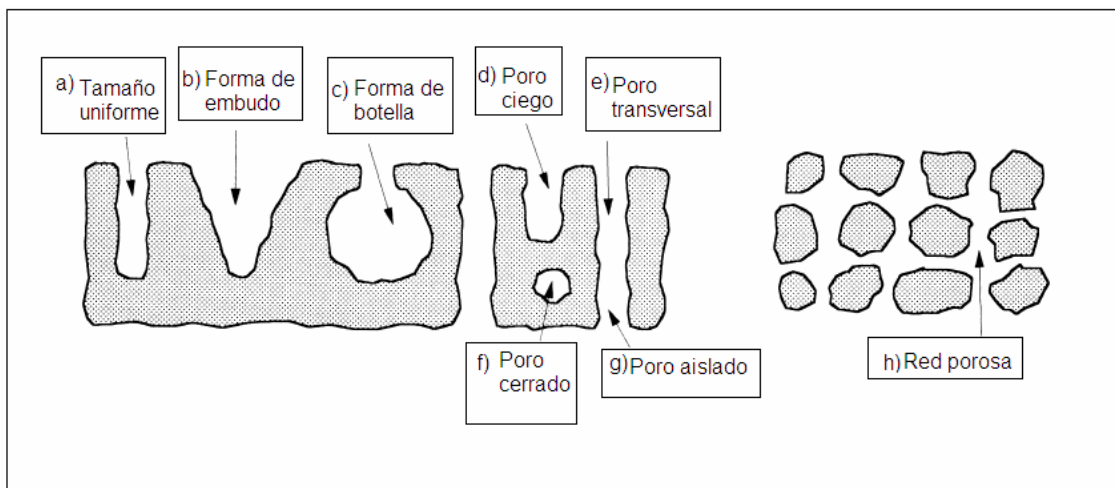


**Figura III.1.** Modelos comunes de poros [2].

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (figura III.2a), pero por lo general presentan forma de “botella” (figura III.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 III.2b). Por otro lado, el término *tamaño de poro* depende del método empleado para conocerlo; entonces, para realmente identificar realmente 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 III.2g) o conectado a otros poros en una red porosa (figura III.2 h), los poros pueden ser:

- **Cerrados:** sin acceso al exterior (figura III.2f).
- **Ciegos:** abiertos por un extremo (figura III.2d).
- **Transversales:** abiertos por ambos extremos (figura III.2e).



**Figura III.2.** Tipos de poros [2].

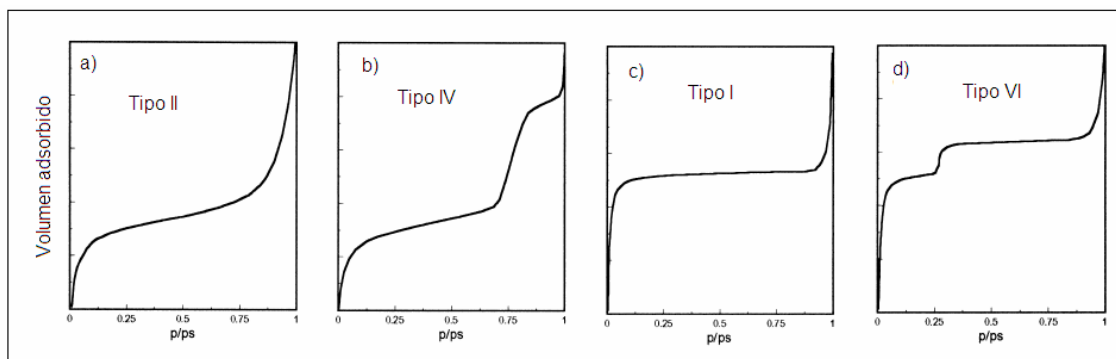
### III.1.2. Clasificación de las isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> [2].

La base de la fisisorción de N<sub>2</sub>, es la determinación de la isoterma de adsorción de N<sub>2</sub>, que es la gráfica de volumen de N<sub>2</sub> 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 III.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 III.3b). La mayoría de los óxidos y catalizadores son de este tipo.

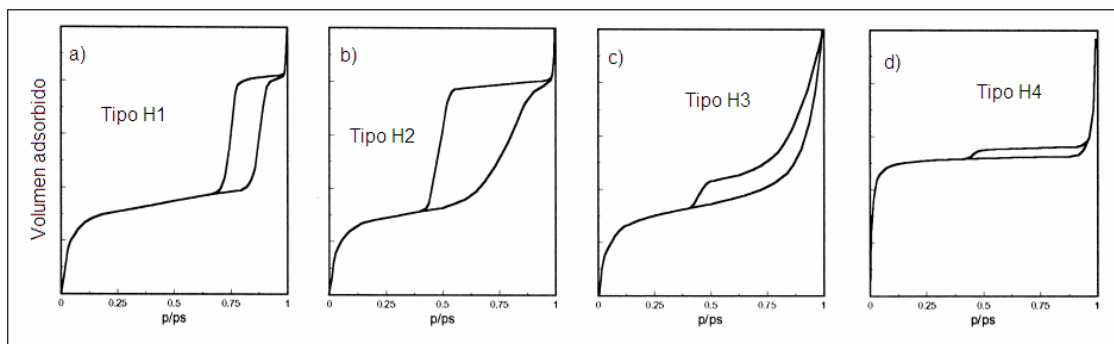
- 3) **Sólidos microporosos (tipo I):** la adsorción se lleva a cabo a bajas presiones relativas debido a la fuerte interacción entre las paredes del poro y el adsorbato. Para completar el llenado se requiere de un poco más de presión, que es favorecida por la interacción de las moléculas adsorbidas. Una vez llenados los microporos la adsorción continua en la superficie externa siguiendo la conducta descrita para los sólidos meso y macroporosos (figura III.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 III.3d).



**Figura III.3.** Tipos de isothermas de adsorción de N<sub>2</sub> 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 histeresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos, así tenemos:

- 1) **Histeresis tipo H1 y H2 (figuras III.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) **Histeresis tipo H3 y H4 (figuras III.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 histeresis:** 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.



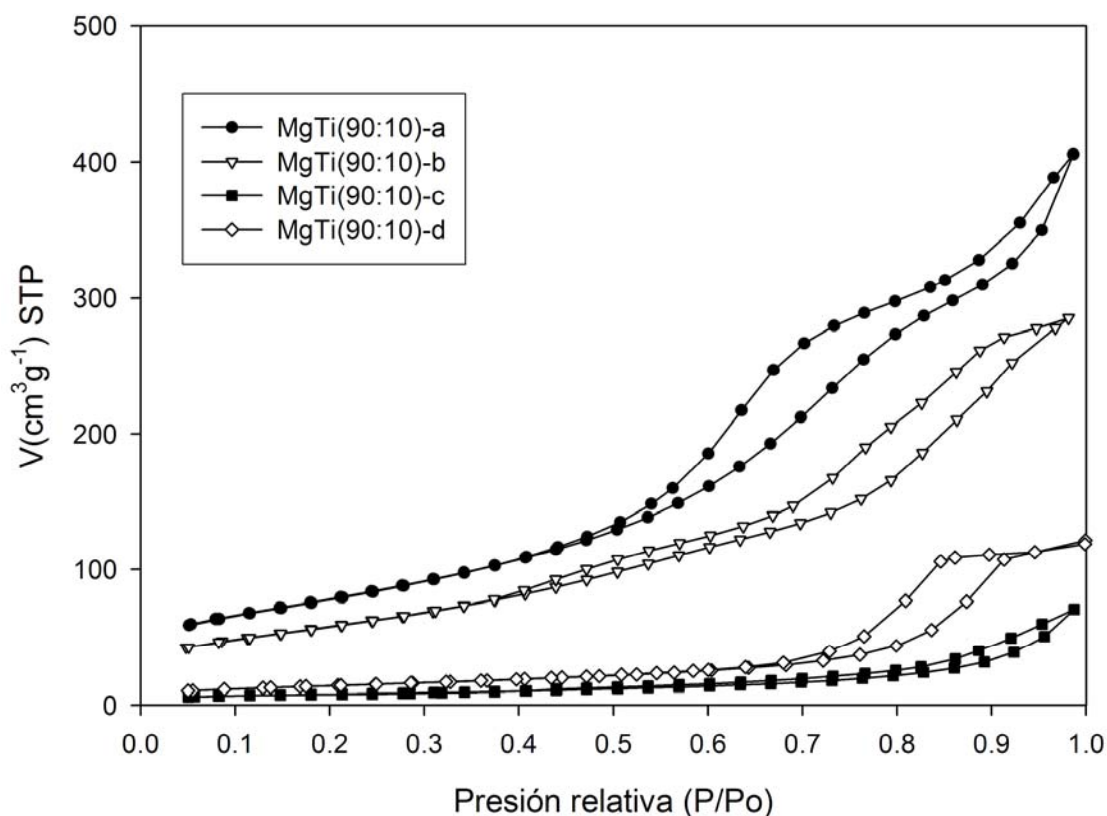
**Figura III.4.** Formas de las histeresis de adsorción de N<sub>2</sub> usualmente obtenidas por fisorción de N<sub>2</sub> [2].



Nuestros sólidos de  $MgO-TiO_2$  sintetizados por el método sol-gel se sometieron a fisisorción de  $N_2$ , con la que se calculó su área superficial BET, tamaño y volumen de poro, además se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de  $N_2$ , las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos  $MgO-TiO_2$ .

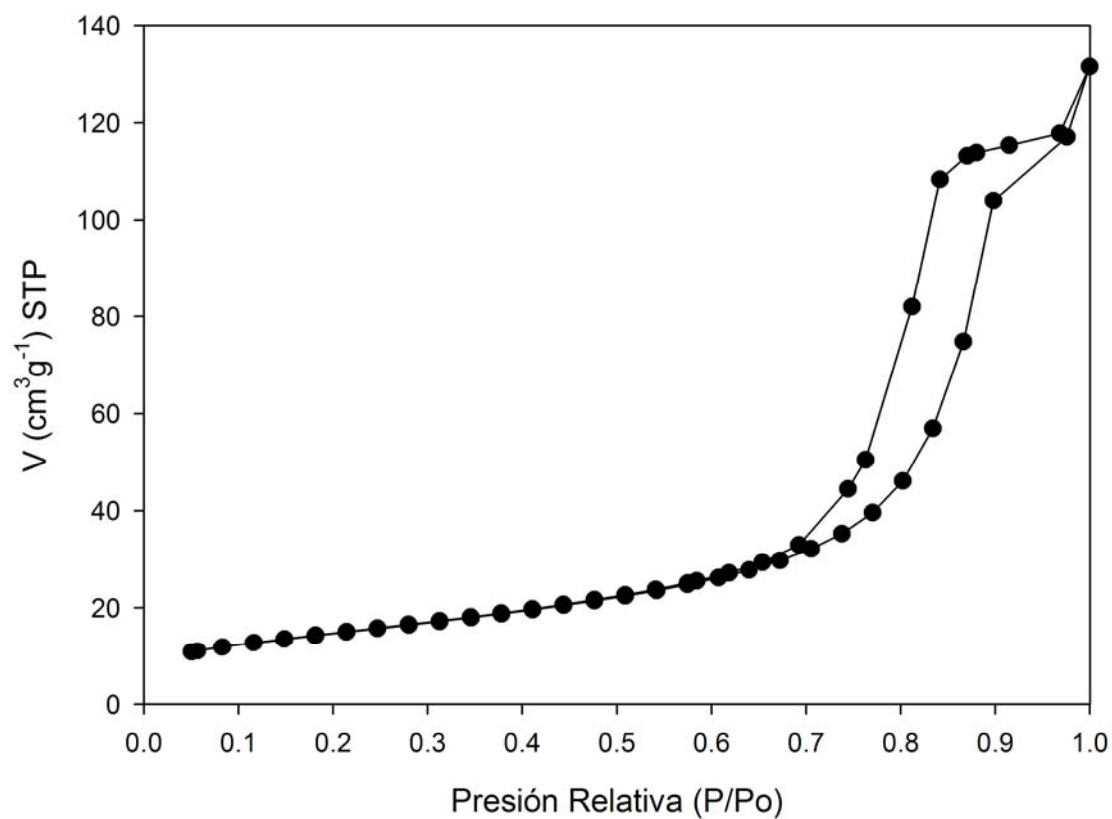
La nomenclatura empleada es la misma que se mostró en la tabla II.1:  $MgTi(90:10)$ -a, b, c y d para los sólidos con 90% en mol de  $MgO$  y  $MgTi(10:90)$  para el sólido con 10% en mol de  $MgO$ .

La figura III.5 muestra las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los sólidos MgTi(90:10). Los sólidos MgTi(90:10)-a, b y c presentan isothermas del tipo IV, asociadas con la formación de mesoporos, la isoterma del soporte MgTi(90:10)-d es de tipo III, característica de los sólidos microporosos. La histeresis formada entre las isothermas de adsorción y desorción permite identificar la forma de los poros, de acuerdo con la IUPAC los sólidos MgTi(90:10)-a y b presentan histeresis tipo H1 y el MgTi(90:10)-d del tipo H2 ambos tipos identifican a los sólidos con poros cilíndricos o conglomerados de partículas esféricas, el H1 con forma y tamaño uniforme, mientras que el H2 es no uniforme. El sólido MgTi(90:10)-c muestra histeresis tipo H4 que identifica a los sólidos formados por poros en forma de placas de tamaño y forma uniforme.



**Figura III.5.** Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los cuatro sólidos MgTi(90:10) calcinados a 500 °C.

La figura III.6 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del sólido MgTi(10:90), la cual es del tipo IV, que de acuerdo con la IUPAC es característica de los sólidos mesoporosos y presenta una histeresis del tipo H1, la cual es representativa de los sólidos con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.



**Figura III.6.** Isotherma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> del sólido MgTi (10:90) calcinado a 500 °C.

La tabla III.1 muestra los resultados obtenidos de la medición del área superficial BET, así como el tamaño y volumen de poro obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes de óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub>.

**Tabla III.1** Propiedades morfológicas y área superficial BET de los óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> calcinados a 500 °C.

| Sólidos       | Área <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> g <sup>-1</sup> ) | Volumen de poro (cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> ) | Tamaño promedio de poro (nm) |
|---------------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|------------------------------|
| MgTi(90:10)-a | 285                                                   | 0.6                                                | 9                            |
| MgTi(90:10)-b | 215                                                   | 0.4                                                | 8                            |
| MgTi(90:10)-c | 27                                                    | 0.1                                                | 16                           |
| MgTi(90:10)-d | 24                                                    | 0.1                                                | 2                            |
| MgTi(10:90)   | 53                                                    | 0.2                                                | 2                            |

Los sólidos MgTi(90:10)-a y MgTi(90:10)-b, sintetizados a partir étoxido de magnesio MgOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> como precursor presentaron mayor volumen de poro y por lo tanto mayor área superficial BET, que los sintetizados a partir de cloruro de magnesio MgCl<sub>2</sub>. De acuerdo con el tamaño promedio de poro, todos los sólidos presentan una superficie conformada por mesoporos.

### III.II. Efecto del contenido de TiO<sub>2</sub> sobre el pH neto superficial del MgO: potencial- $\xi$ .

Durante el proceso de impregnación de los soportes, éstos se ponen en contacto con una solución acuosa de (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> y Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, por lo que pueden ocurrir distintas interacciones entre los iones en solución y los óxidos metálicos, dependiendo de la distribución de la carga, la cual es formada por sitios activos ácidos o básicos, provistos sobre la superficie del soporte.

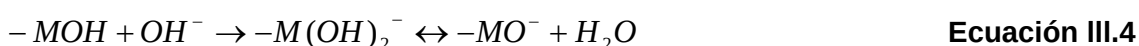
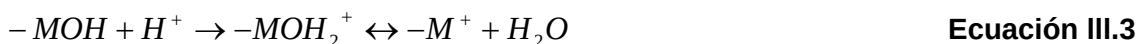
El método de potencial- $\xi$  se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución con pH igual al punto de carga cero (*pcc*), éste no causará cambios en el pH de la suspensión coloidal. De esta manera podemos asociar el *pcc* o punto isoeléctrico (*pie*) al pH neto superficial del óxido [3]. En una gráfica de potencial- $\xi$  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<sub>3</sub>, 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 (pH MoO<sub>3</sub>  $\approx$  2.3) [4]. 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<sub>2</sub> (*pcc*  $\approx$  6.0-6.4) son los responsables de los cambios estructurales de las especies de molibdeno de tetraédricas a octaédricas [4].

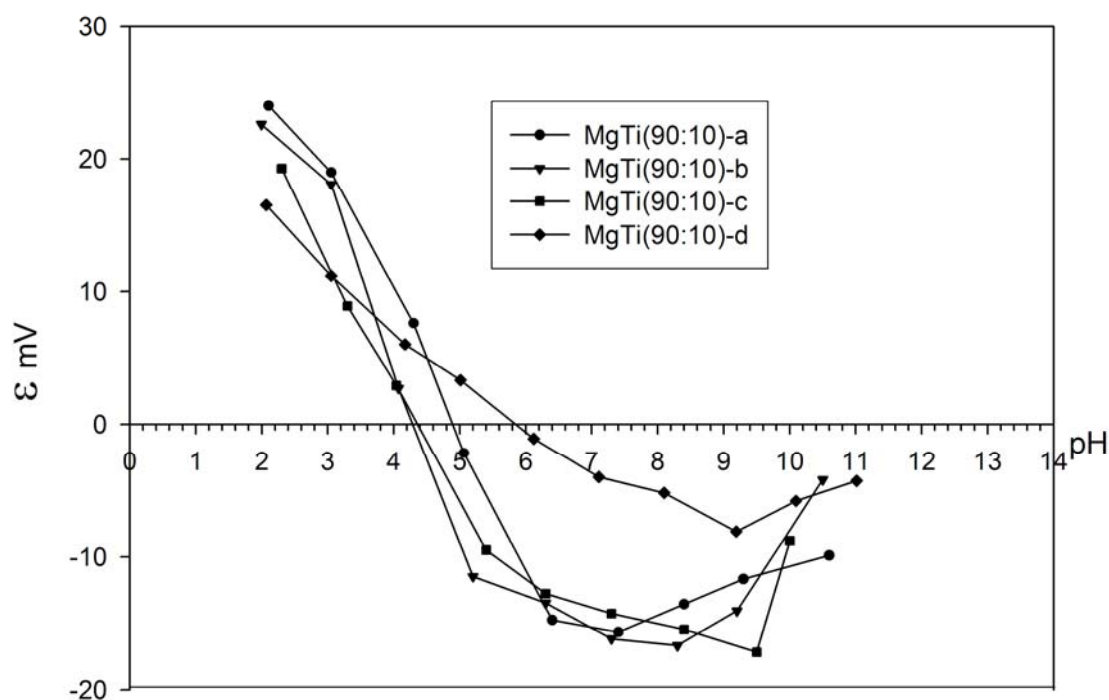
En este sentido, la técnica de potencial- $\xi$  permite analizar la carga superficial y los cambios que sufre la superficie debido al proceso de humectación que ocurre durante la impregnación.

En su revisión, Parks y colaboradores [5] reportan que las interacciones entre óxidos metálicos y los protones (H<sup>+</sup>) o los hidroxilos (OH<sup>-</sup>) del medio acuoso se pueden representar por las ecuaciones III.1 y III.2 si la interacción se cataloga como una adsorción física y por las ecuaciones III.3 y III.4 si es una adsorción química.



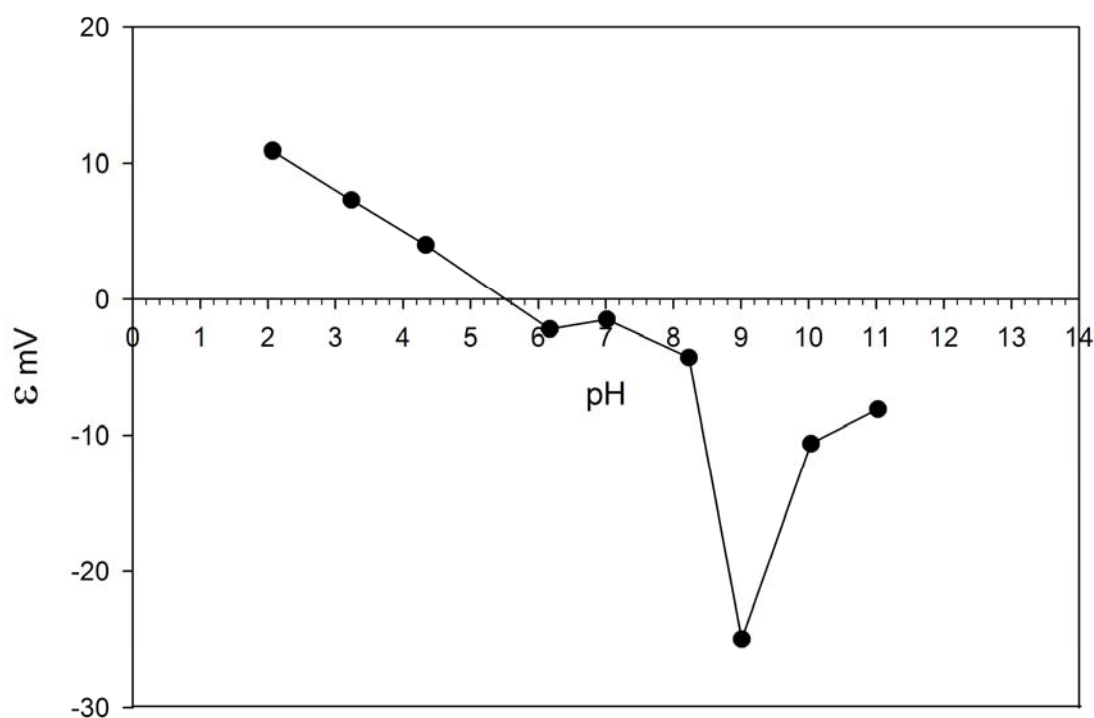
Donde M es el metal, ya sea Ti ó Mg.

En la figura III.7 se observan las intersecciones de las curvas a  $\xi = 0$  para los cuatro sólidos de concentración MgTi (90:10). Los pH netos superficiales son MgTi (90:10)-a=4.9, MgTi(90:10)-b=4.3, MgTi(90:10)-c=4.4, MgTi(90:10)-d=5.8. La curva del sólido MgTi(90:10)-a muestra un descenso hasta potenciales negativos alrededor de pH de 2–6, lo que significa un aumento en la cantidad de hidroxilos y una saturación de las cargas superficiales positivas, representada en la ecuación III.4, nuevamente el potencial- $\xi$  aumenta a pH 7–11, sugiriendo una saturación de OH<sup>-</sup> por fisisorción, ecuación III.2. Los sólidos MgTi (90:10)-b, c y d muestran un comportamiento similar a la gráfica descrita. También se observa que el sólido MgTi (90:10)-d, sintetizado a partir de MgCl<sub>2</sub> y Ti (OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>)<sub>4</sub> es el soporte con carácter más básico en comparación con los otros tres sólidos.



**Figura III.7.** Variación del potencial- $\xi$  en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g de los sólidos MgTi (90:10) en una solución 1 M de KNO<sub>3</sub>.

La figura III.8 muestra la variación de potencial- $\xi$  del sólido  $MgTi(10:90)$ . Se observa un aumento de hidroxilos alrededor de un pH de 2–6, luego, una adsorción física de  $OH^-$  en pH 6–7, seguida de una saturación de cargas positivas superficiales y finalmente una saturación de  $OH^-$  por fisisorción. La intersección de las curvas a  $\xi=0$  del sólido nos muestra un  $pcc=5.8$ .



**Figura III.8.** Variación del potencial- $\xi$  en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g del sólido  $MgTi(10:90)$  en una solución 1 M de  $KNO_3$ .

La tabla III.2 muestra los resultados del punto de carga cero que se obtuvieron por el método de potencial-  $\xi$  aplicado a las soluciones de los sólidos de MgO-TiO<sub>2</sub> dispersos en una disolución de KNO<sub>3</sub> 0.1M para la formación de una suspensión coloidal.

**Tabla III.2.** Punto de carga cero (*pcc*) obtenido por el método de potencial-  $\xi$  aplicado a los óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> calcinados a 500°C.

| Sólidos.      | Punto de carga cero ( <i>pcc</i> ) |
|---------------|------------------------------------|
| MgTi(90:10)-a | 4.9                                |
| MgTi(90:10)-b | 4.3                                |
| MgTi(90:10)-c | 4.4                                |
| MgTi(90:10)-d | 5.8                                |
| MgTi(10:90)   | 5.8                                |

De acuerdo con los resultados obtenidos, los sólidos MgTi(90:10)-d y MgTi(10:90) fueron los que presentaron mayor *pcc*, mostrando que son los que tienen mayor carácter básico. Lo cual fue considerado en el proceso de impregnación para conocer su influencia en las especies de Ni y Mo presentes en la fase activa, por lo que el pH de las soluciones de impregnación se ajustaron a un pH similar y mayor al del *pcc* de los soportes.

En esta tesis se busca conocer el efecto del soporte sobre la distribución de las especies y por lo tanto en la actividad y selectividad de los catalizadores, entonces, a partir de estos resultados, sólo se emplearan los sólidos MgTi(90:10)-d y MgTi(10:90) debido a que éstos presentaron el carácter más básico de la serie.

### III.III. Espectroscopía Raman de soportes con óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub>.

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



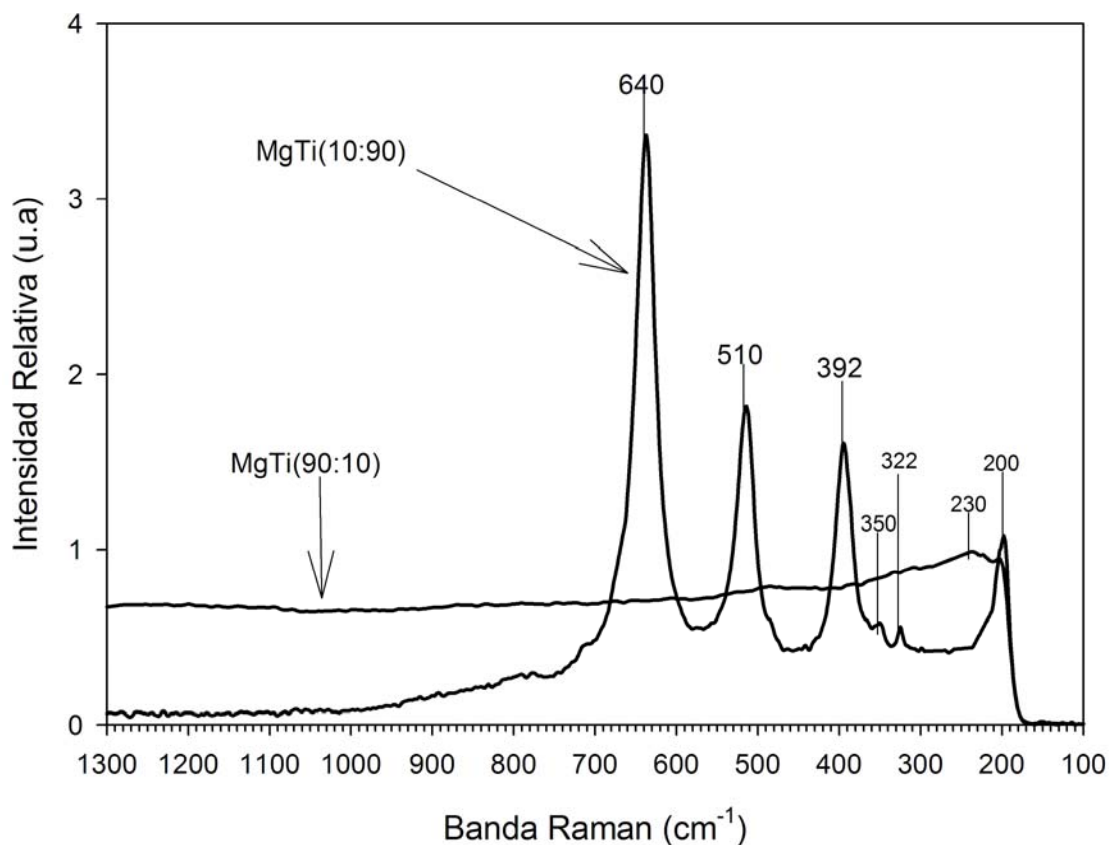
---

mixtos. Esto se debe a la baja intensidad relativa de las bandas presentadas en los soportes de óxidos mixtos tales como: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MgO [6]. De acuerdo con lo anterior, en este trabajo se hizo uso de la técnica de Raman para conocer y discutir la estructura de los soportes de los óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub>.

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, entonces, a partir de los resultados obtenidos por potencial  $\xi$ , sólo se emplearán los sólidos MgTi(90:10)-d y MgTi(10:90) debido a que éstos presentaron el carácter más básico de la serie, de acuerdo con esto, en los resultados presentados a partir de esta sección el sólido MgTi(90:10)-d se mencionará únicamente como MgTi(90:10).

En este apartado se mostrarán y discutirán los resultados obtenidos por espectroscopía Raman de los sólidos MgTi(90:10) y MgTi(10:90) calcinados a 500 °C.

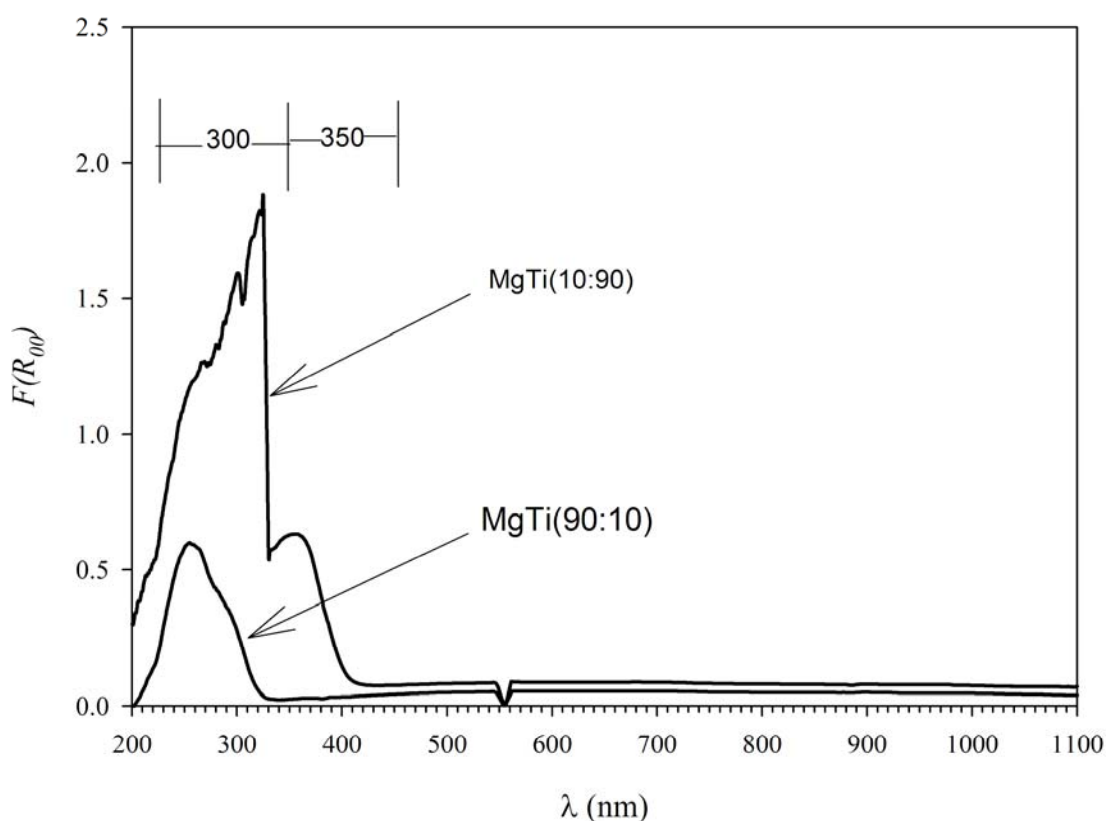
La figura III.9 muestra los espectros Raman de los sólidos MgTi (90:10) y MgTi (10:90). Las bandas en 640, 510, 392, 350, 322 y 200 cm<sup>-1</sup> del MgTi (10:90), son características del TiO<sub>2</sub> en fase anatasa [6], mientras que el MgTi (90:10) solo presenta una banda visible en 230 cm<sup>-1</sup>, con la que puede identificarse al MgO [7].



**Figura III.9.** Espectros Raman de los sólidos MgTi(90:10) y MgTi(10:90) secados a 500 °C.

### III.IV. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis) de soportes con óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub>.

En la figura III.10 se muestran los espectros de EDR-UV-Vis de los soportes MgTi(90:10) y MgTi(10:90), el espectro del sólido MgTi(10:90) muestra dos bandas, a 300 y 350 nm, las cuales son características de las transiciones  $Ti \rightarrow O^{2-}$  [7]. En el espectro del soporte MgTi (90:10) se observa sólo una banda aproximadamente a 300 nm de menor intensidad con respecto al MgTi (10:90) correspondiente al TiO<sub>2</sub>, desplazada un poco hacia la izquierda probablemente por la presencia del MgO en mayor concentración.



**Figura III.10.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los sólidos MgTi(90:10) y MgTi(10:90) calcinados a 500 °C.

**III.V. Conclusiones parciales.**

- Mediante la técnica sol-gel se obtuvieron sólidos  $MgTi(90:10)$  con áreas superficiales elevadas.
- Las características morfológicas como volumen, tamaño y forma de poro, y por consiguiente el área superficial de los sólidos de óxidos mixtos de  $MgO-TiO_2$  están controladas por los factores que intervienen en su síntesis, principalmente por los precursores empleados.
- El sólido  $MgTi(90:10)$ -a sintetizado a partir de alcóxidos, presentó el mayor área superficial en comparación con los demás sólidos
- El uso de alcóxidos como precursores favorece la formación de sólidos mesoporosos, con mayor volumen de poro y área superficial BET elevada.
- Los sólidos  $MgTi(90:10)$ -d y  $MgTi(10:90)$  sintetizados a partir de  $MgCl_2$  como precursor presentaron el pH neto superficial más básico en comparación con los otros sólidos.
- El uso de  $MgCl_2$  como precursor, favorece a la síntesis de sólidos con un pH más básico aunque con muy baja área superficial BET.
- El pH neto superficial de los óxidos mixtos de  $MgO-TiO_2$  está en función de los precursores empleados durante su síntesis.
- En todos los sólidos obtenidos se identificó por espectroscopía Raman la presencia de  $TiO_2$  en fase anatasa.

**III.VI. Bibliografía.**

- [1] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, p.647.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
- [3] R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid science: Principles and applications", Ed. R.H. Ottewill, R.L. Rowell London, 1981.
- [4] H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 10897.
- [5] A.G. Parks, *Chem. Rev*, 65, 1965, 177.
- [6] S. Cheng, M. Leuges, S. Bare, *The J. Phys. Chemistry*, 96, 1992, 25.
- [7] H. Chang, P. J. Huang. *J. Raman Spectroscopy*, 29, 1998, 97.

---

---

**CAPÍTULO IV**  
**Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales**

---

---

## CAPÍTULO IV

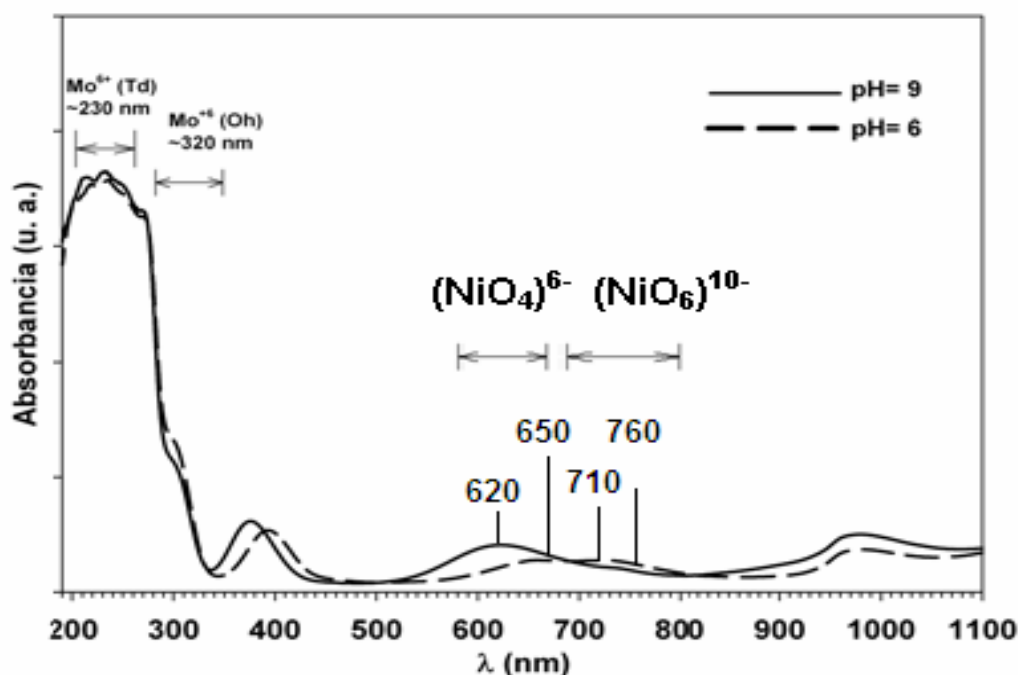
### IV. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales.

Las estructuras superficiales que se encuentran en los catalizadores de óxidos de níquel-molibdeno soportados dependen de la estructura y composición del soporte, las sales precursoras, el pH de la solución de impregnación, la cantidad depositada sobre el soporte y la temperatura de calcinación. Estas estructuras pueden tener simetría local tetraédrica como el ión  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; octaédrica como los iones heptamolibdato  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y octamolibdato  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ ; o bien, como cristales de molibdeno  $\text{MoO}_3$ . Los óxidos de níquel pueden encontrarse como complejos de  $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$  y  $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$  con simetrías locales octaédrica y tetraédrica respectivamente. Algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular son: la espectroscopía Raman [2, 4-5, 6-9] y la espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (ERD-UV-Vis) [6, 10-14].

#### IV.1. Caracterización por espectroscopía de absorbancia UV-Visible de las soluciones de impregnación.

Los catalizadores de óxido de níquel molibdeno soportados poseen una gran cantidad de humedad en condiciones ambientales. Por tal motivo, las especies hidratadas de óxido de níquel o molibdeno superficiales pueden ser similares a aquellas encontradas en disoluciones acuosas.

Los espectros de absorbancia UV-Vis de las soluciones de impregnación fueron obtenidos en la región comprendida entre 200-1100 nm (figuras IV.1 y IV.2). En la región situada entre 200-400 nm podrían observarse las especies de molibdeno con simetría tetraédrica (260-280 nm) y octaédrica (300-320 nm)[6], figura IV.1. Sin embargo, estas bandas pueden traslaparse con las originadas por las transferencias de carga de  $\text{O}_2 \rightarrow \text{Ti}^{4+}$  [15, 16], las cuales generan bandas en la región entre 200 y 400 nm.



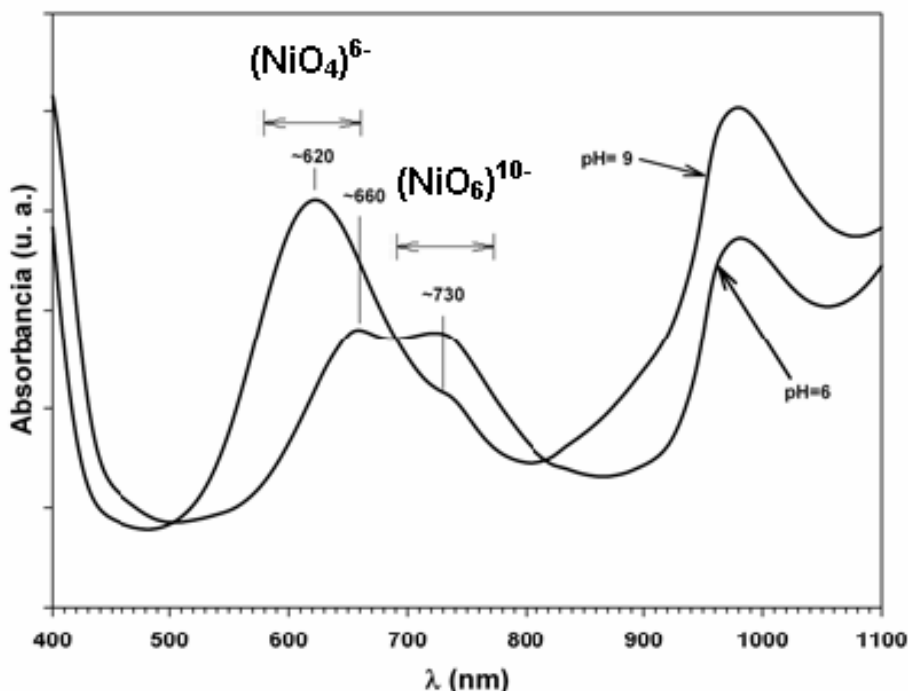
**Figura IV.1.** Espectros de absorción UV-vis de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Por este motivo, los espectros de los catalizadores se presentan en la región entre 400-1100 nm. En esta región se distinguen más las bandas y por lo tanto se pueden asignar las simetrías locales de los iones níquel en solución y sobre el soporte. Las bandas alrededor de 620 y 650 nm se asignan al complejo  $(\text{NiO}_4)^{6-}$ , ión  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 710–760 nm pueden ser asignadas al ión  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría en coordinación octaédrica  $(\text{NiO}_6)^{10-}$  [17].

La figura IV.2 muestra una ampliación de la figura IV.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 revisión de Lever [18]. Las bandas alrededor de 620 y 660 nm se asignan al complejo  $(\text{NiO}_4)^{6-}$ , ión  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 730 y 740 nm se asignan al complejo  $(\text{NiO}_6)^{10-}$ , ión  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría en coordinación octaédrica. La solución de impregnación a  $\text{pH} = 9$  muestra una banda de absorción intensa alrededor de 620 nm, lo que sugiere que a pH básicos, los complejos  $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$  predominan en la disolución de impregnación. En la solución de impregnación a  $\text{pH} = 6$ , las bandas de absorción



aproximadamente a 620 y 660 nm son similares y se atribuyen a los complejos  $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$  y  $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ , respectivamente.



**Figura IV.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  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

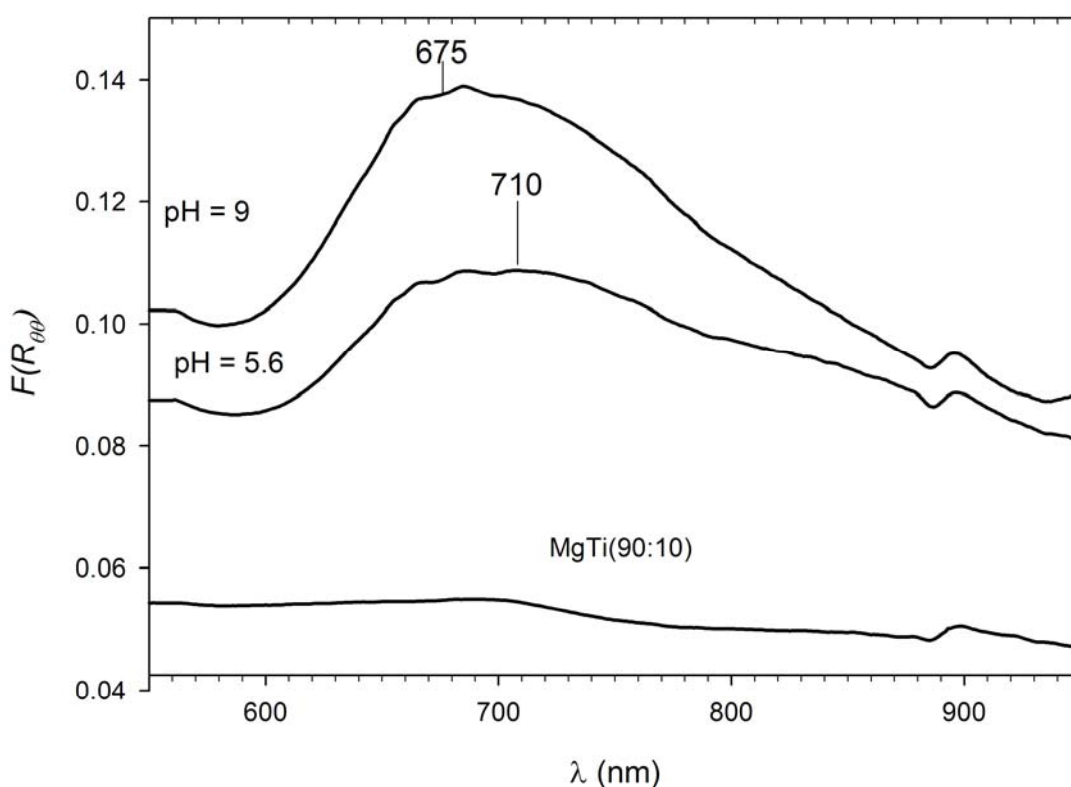
#### IV.II. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{MgO-TiO}_2$ .

A fin de estudiar el efecto del pH neto superficial del soporte sobre la distribución de especies de Ni superficiales durante el proceso de impregnación, los sólidos de  $\text{MgO-TiO}_2$  obtenidos se impregnaron con soluciones a  $\text{pH}=5.6$ , en donde se encuentran mayoritariamente las especies  $(\text{NiO}_6)^{10-}$  y a  $\text{pH}=9$ , donde predominan las especies  $(\text{NiO}_4)^{6-}$ .

#### IV.II.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10).

##### IV.II.1.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10) secos.

La figura IV. Muestra los espectros ERD-UV-Vis del soporte MgTi (90:10) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secos a 120 °C. Ambos espectros presentan bandas a 675 y 710 nm, la primera se asocia al  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría tetraédrica, y la segunda al  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría octaédrica, esto quiere decir que las especies presentes en las soluciones acuosas se conservan en la superficie del catalizador.



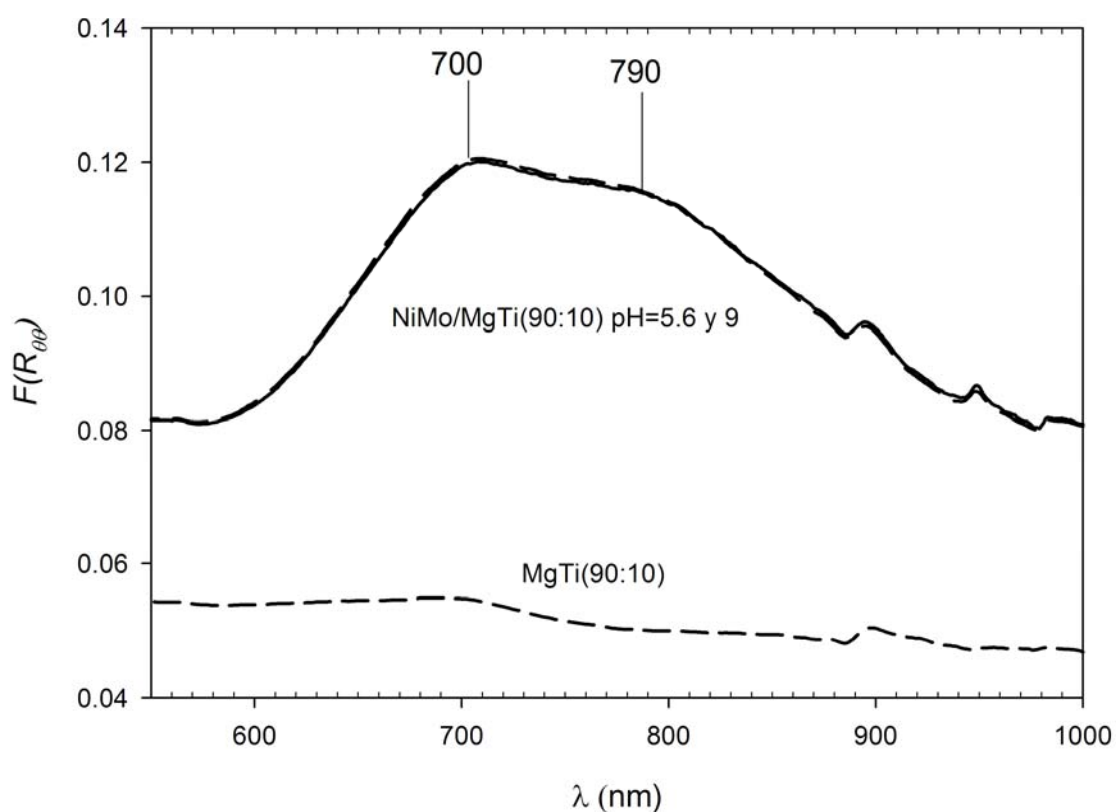
**Figura IV.3.** Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi(90:10) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

Durante el proceso de preparación de catalizadores es necesaria la calcinación, con el fin de anclar las especies de óxidos de níquel al soporte y además de favorecer las especies óxidos precursores de las fases sulfuro.

#### **IV.II.1.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(90:10) calcinados.**

En la figura IV.4 se muestran los espectros de ERD-UV-Vis de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(90:10) impregnados a pH=5.6 y 9 y calcinados a 400 °C, así como del soporte MgTi(90:10). Los espectros de los catalizadores impregnados a ambos pH están sobrepuestos ya que presentan exactamente las mismas bandas en la región de 500 a 1100 nm. En ambos, se observan dos bandas a 700 y 790 nm.

La banda a 700 nm se asocia a la simetría del  $\text{Ni}^{2+}$  octaédrica y ésta se presenta con una mayor intensidad. Considerando que en el catalizador seco a pH=9 se encuentra impregnada la especie  $[\text{Ni}^{2+} 4\text{O}^{2-}]$  y el mismo catalizador calcinado presenta la especie  $[\text{Ni}^{2+} 6\text{O}^{2-}]$  se supone un cambio de simetría ocasionado por el proceso de calcinación. La banda alrededor de 790 nm puede asociarse a la formación de molibdato de níquel  $\text{NiMoO}_4$  [18].



**Figura IV.4.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte  $\text{MgTi}(90:10)$  y de los catalizadores  $\text{NiMo}$  soportados en  $\text{MgTi}(90:10)$  impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

De acuerdo con los resultados presentados, se puede concluir que la distribución de las especies en los catalizadores soportados en  $\text{MgTi}(90:10)$  está controlada por el pH neto superficial del soporte y el proceso de calcinación.

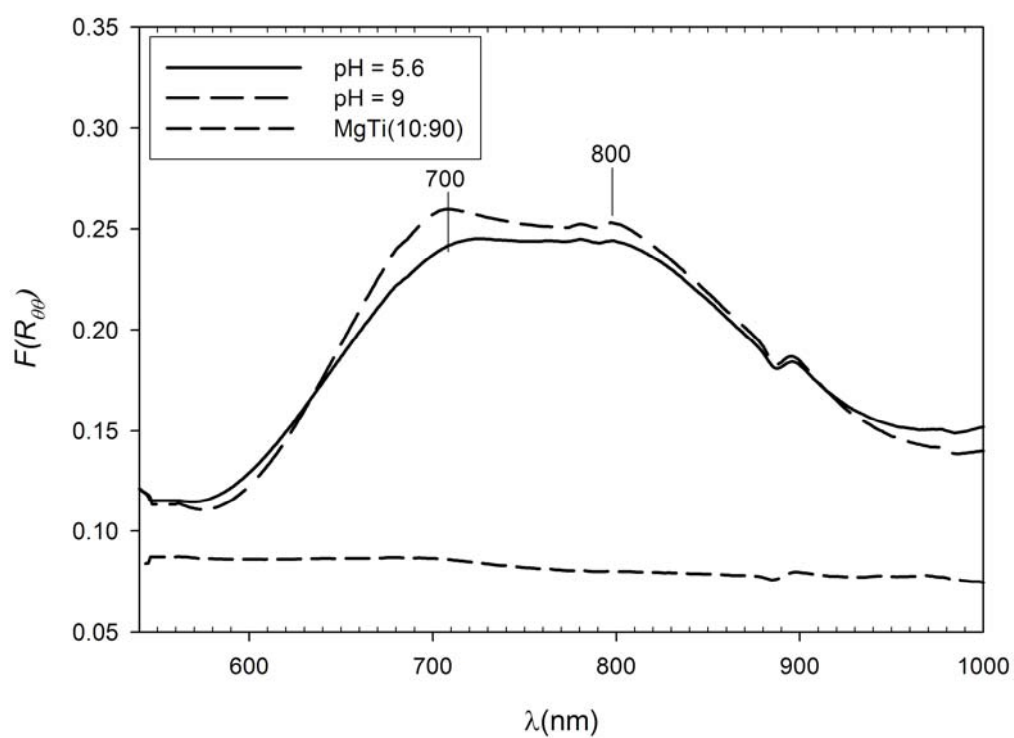
## **IV.II.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(10:90).**

### **IV.II.2.1 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi(10:90) secos.**

En la figura IV.5 se muestran los espectros de ERD-UV-Vis del soporte MgTi(10:90), así como de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

En ambos espectros se observan bandas a 700 y 800 nm. La banda a 700 nm se asocia al  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría local octaédrica, y ya que en la solución acuosa de impregnación a pH=9 se encuentra la especie de  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría tetraédrica se sugiere que existe un cambio de simetría ocasionado por el pH neto superficial del soporte. La banda a 800 nm corresponde a la fase molibdato de níquel,  $\text{NiMoO}_4$ .

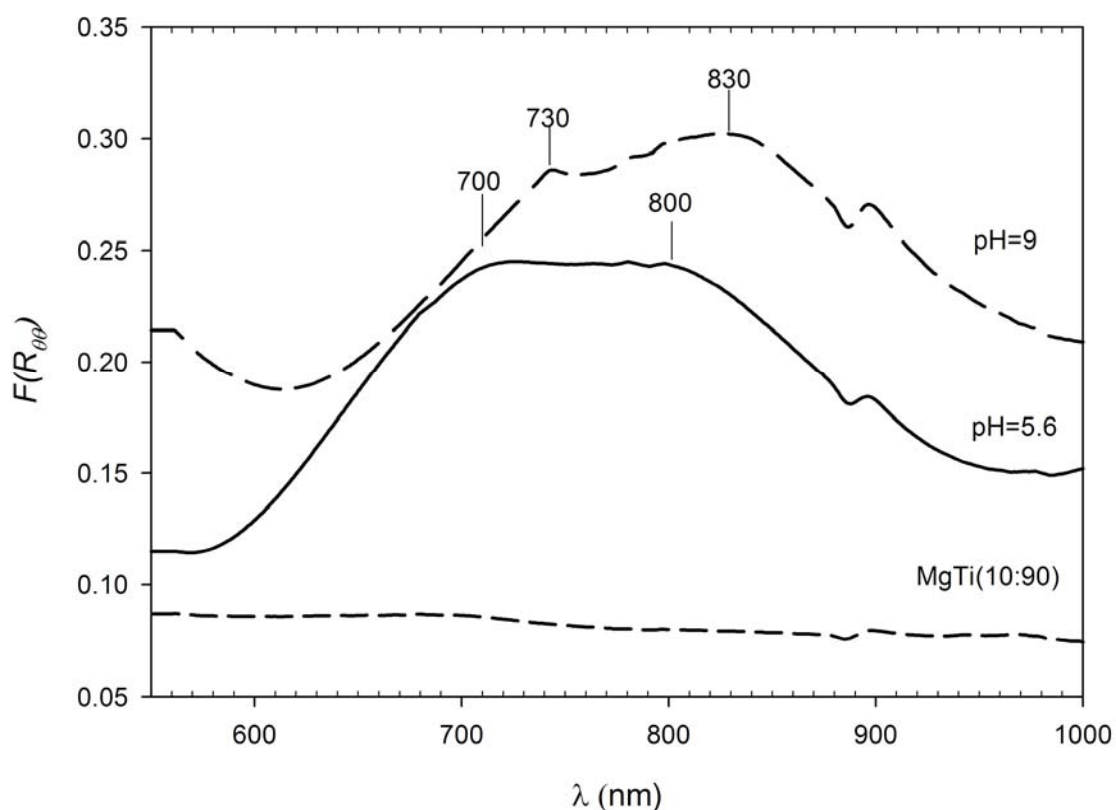
Las bandas son similares a las presentes en la solución acuosa a pH=6, (figura IV.2) y a las que se observan en los catalizadores NiMo/MgTi (90:10) calcinados (figura IV.3), sin embargo, existe un aumento en la intensidad con respecto a éstas, esto concuerda con los colores de los catalizadores: verde intenso para los soportados sobre MgTi (10:90) y verde claro para los soportados en MgTi (90:10).



**Figura IV.5.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi (10:90) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

#### IV.II.2.2 Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90) calcinados.

La figura IV.6 muestra los espectros ERD-UV-Vis del soporte MgTi (10:90) y de los catalizadores NiMo/MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C durante 4h. En el catalizador impregnado a pH=5.6 se observan las mismas bandas que en el seco, 700 y 800 nm, esto quiere decir que el proceso de calcinación no produjo algún cambio en la simetría octaédrica del ión  $\text{Ni}^{2+}$ . En cambio, el espectro del catalizador impregnado a pH=9 muestra un desplazamiento de las bandas hacia la derecha, la banda observada 730 nm se asigna al  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría octaédrica. Esto sugiere que la calcinación de los catalizadores soportados en MgTi(10:90) favorece la formación de  $\text{Ni}^{2+}$  con simetría octaédrica, en específico a la especie  $\text{NiMoO}_4$ . Lo que permite concluir que la distribución de las especies en la superficie del catalizadores soportados en MgTi(10:90), está controlada por el pH neto superficial más que por el proceso de calcinación.



**Figura IV.6.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte MgTi(10:90) y de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(10:90) impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

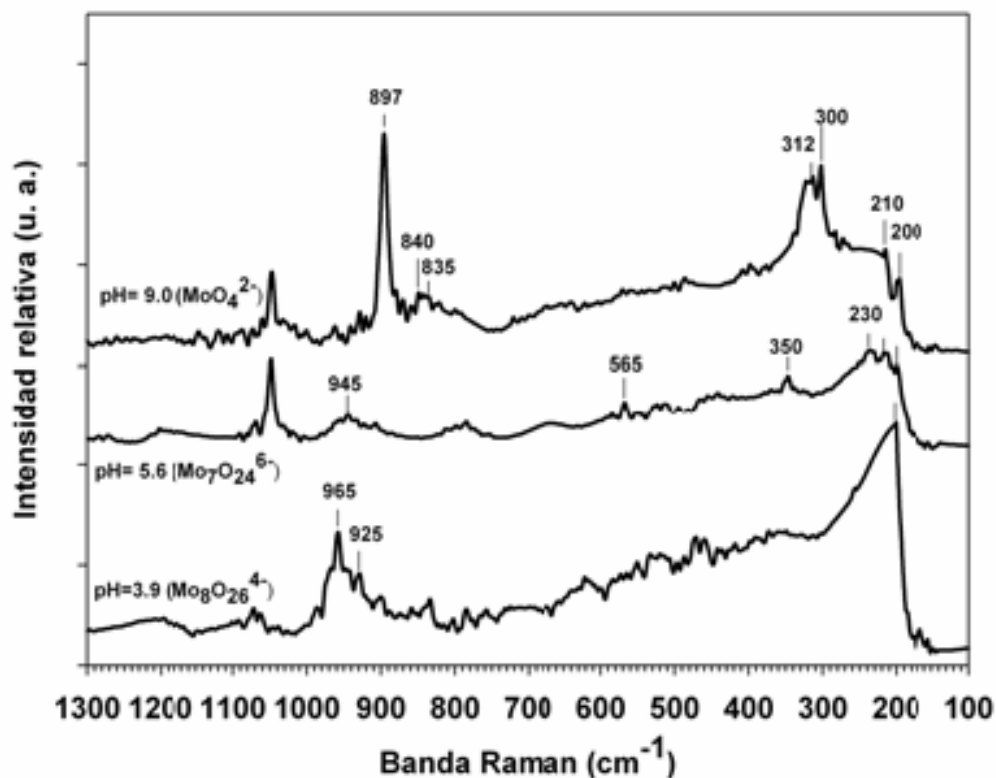
---

---

#### IV.III. Caracterización por espectroscopía Raman de las soluciones acuosas de impregnación.

La concentración de especies  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  en solución depende del pH. La figura IV.7 muestra los espectros de las soluciones en función de pH de la solución. Los tres espectros muestran una banda a  $1045\text{ cm}^{-1}$ , que corresponde a los iones  $\text{NO}_3^-$  provenientes de la sal de níquel [18]. El espectro Raman a  $\text{pH} = 9$  muestra bandas Raman, en orden descendente de intensidad, a  $897$ ,  $300$  y  $312\text{ cm}^{-1}$ , las cuales se asocian a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica (Td):  $\text{MoO}_4^{2-}$ . La solución de impregnación con  $\text{pH} = 5.6$  muestra bandas a  $230$ ,  $210$  y  $945\text{ cm}^{-1}$ , las cuales pueden atribuirse al ión  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (Oh). La solución a  $\text{pH} = 3.9$  presenta bandas a  $200$  y  $965\text{ cm}^{-1}$ , que se asocian a la especie  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ , también octaédrica [19]. Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas 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  $\text{Mo}=\text{O}$ , respectivamente. Las bandas a  $\sim 560$  y  $210\text{ cm}^{-1}$  son asignadas los modos de estiramiento simétrico  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$  y deformación de  $\text{Mo}-\text{O}-\text{Mo}$ , respectivamente [20].





**Figura IV.7.** Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a  $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

#### IV.IV. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub>.

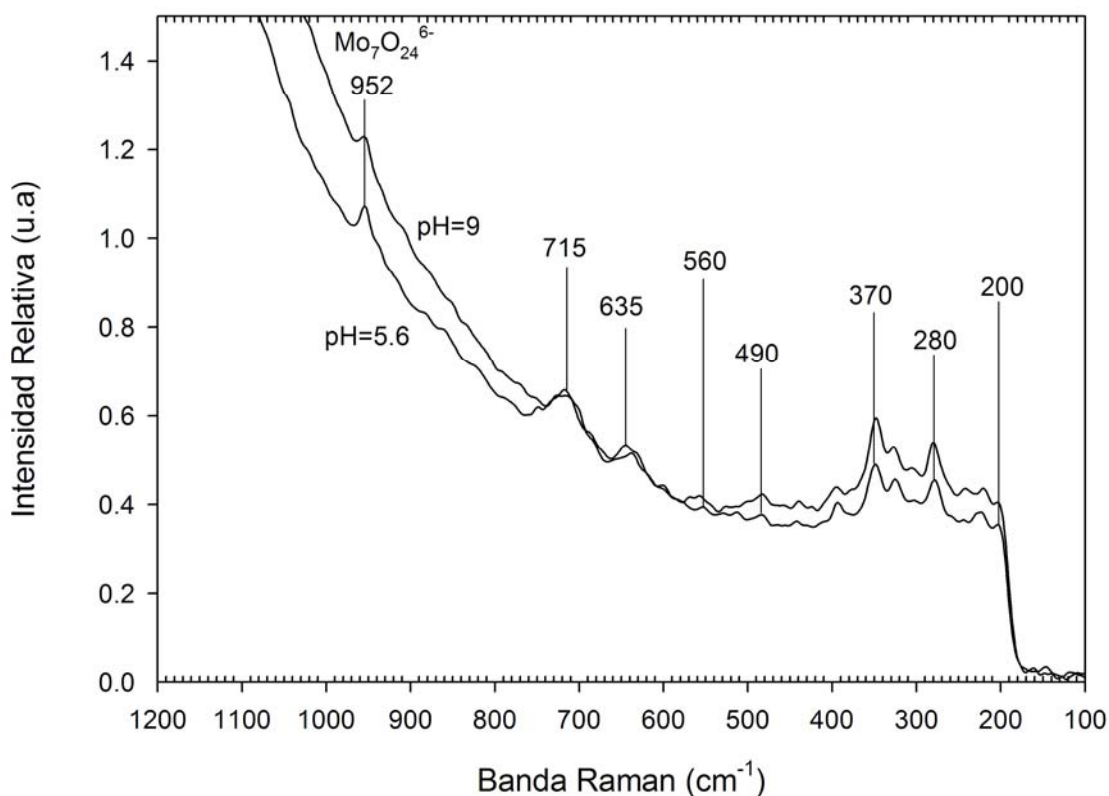
A fin de estudiar el efecto del pH neto superficial del soporte sobre la distribución de especies de Mo superficiales durante el proceso de impregnación, los sólidos de MgO-TiO<sub>2</sub> obtenidos se impregnaron con soluciones a pH=5.6, en donde se encuentran mayoritariamente las especies  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  con simetría local octaédrica y a pH=9 en donde predomina la especie tetraédrica  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

#### IV.IV.1. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (90:10).

##### IV.IV.1.1. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (90:10) secos.

En la figura IV.8 se muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C. En ambos catalizadores se observan bandas a 715, 635, 490, 370, 280 y 200  $\text{cm}^{-1}$  características del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. La banda a 952  $\text{cm}^{-1}$  que se asignan a la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . También se pueden observar bandas a 560  $\text{cm}^{-1}$ , asociadas con el estiramiento simétrico del enlace Mo-O-Mo.

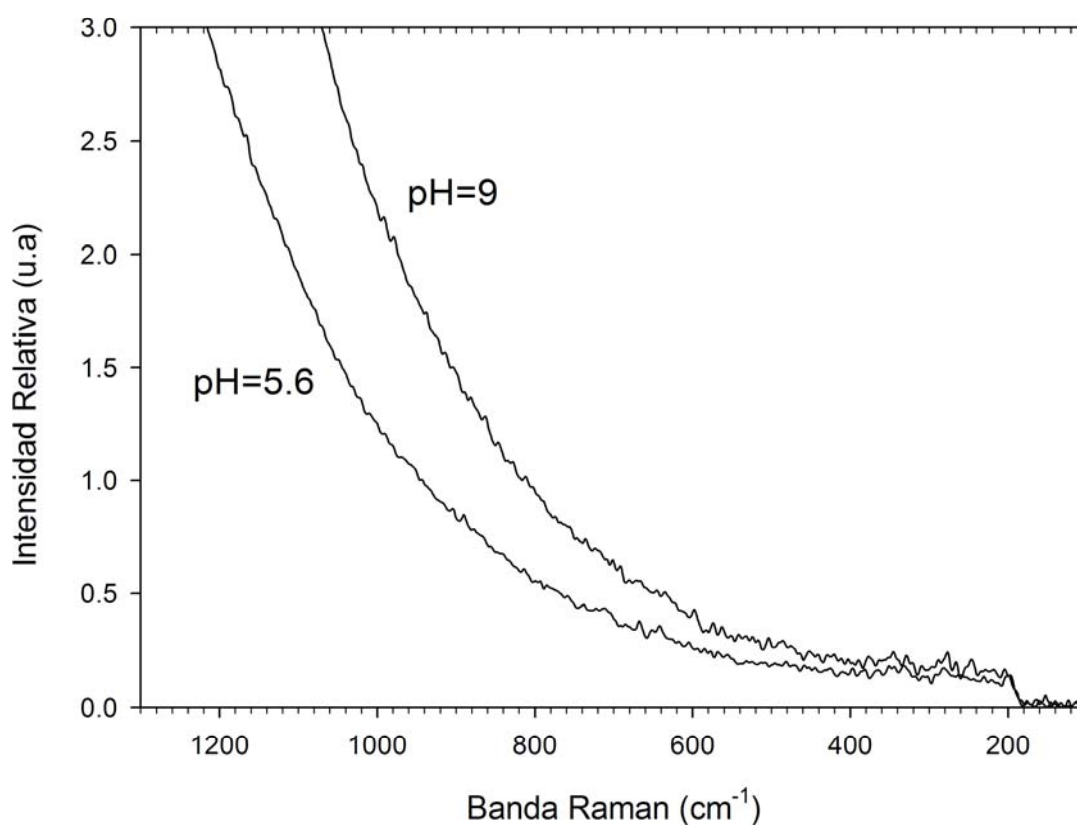
En el catalizador impregnado a pH=5.6 se conservó la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , sin embargo, en el catalizador impregnado a pH=9, se produjo una polimerización ocasionada por el pH neto del soporte de la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  de la solución de impregnación a la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  presente en el catalizador.



**Figura IV.8.** Espectros Raman de catalizadores Mo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

#### IV.IV.1.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi (90:10) calcinados.

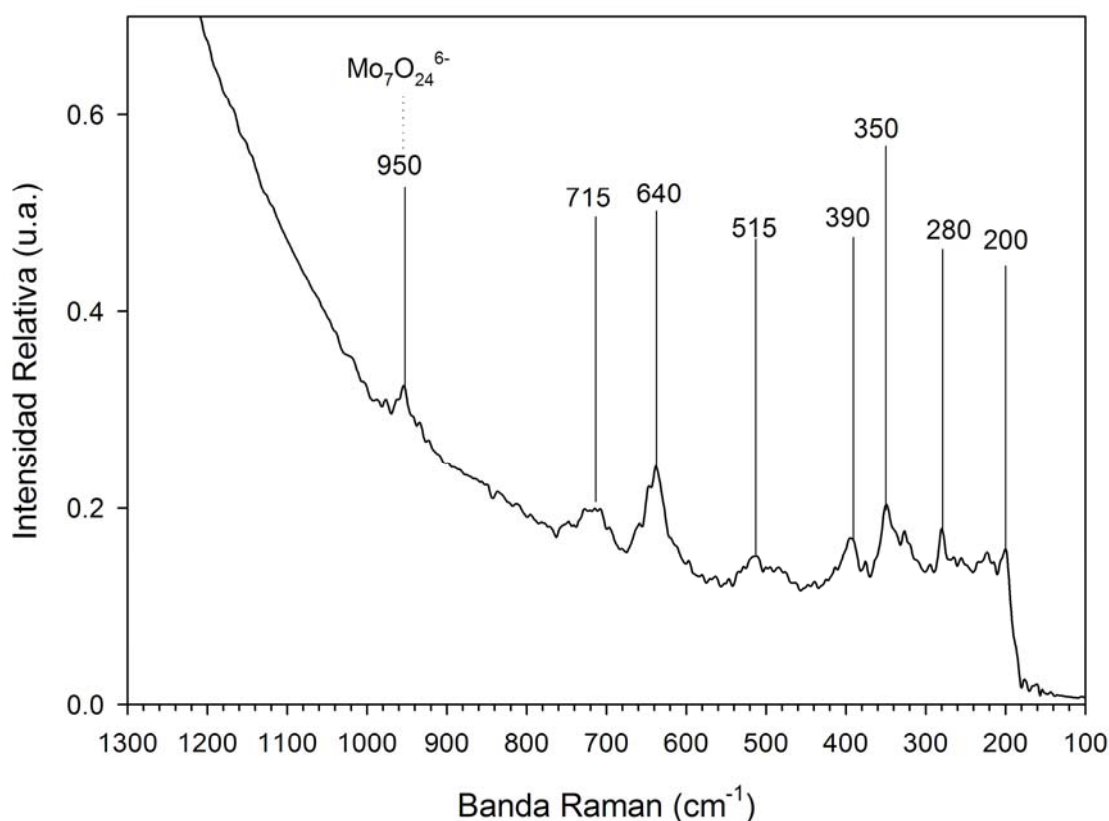
En la figura IV.9 se muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C. No se observaron bandas. Esto es probablemente debido a una reestructuración del soporte durante el proceso de calcinación.



**Figura IV.9.** Espectros Raman de catalizadores Mo soportados en MgTi(90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

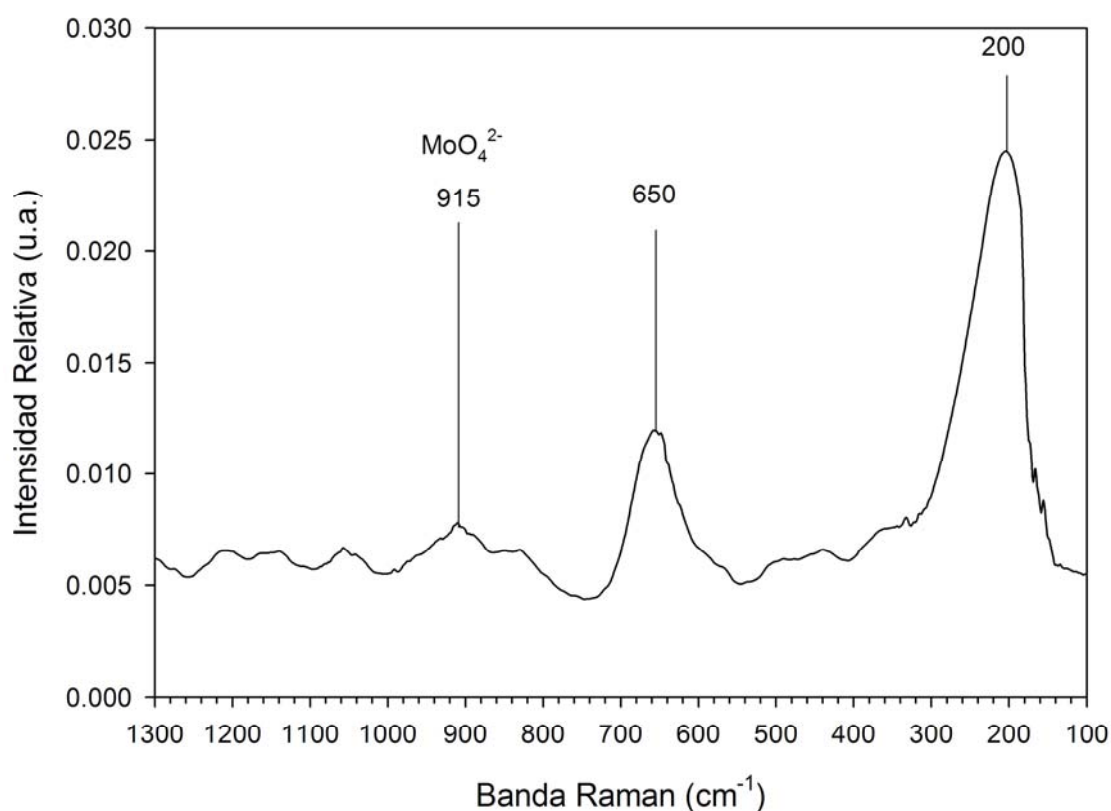
#### IV.IV.1.3. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (90:10) secos.

En la figura IV.10 se observa el espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi(90:10), impregnado a pH=5.6 y secado a 120 °C. Las bandas a 715, 640, 515, 390, 350, 280 y 200  $\text{cm}^{-1}$  características del  $\text{TiO}_2$ . La banda a 950  $\text{cm}^{-1}$  indica la presencia de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Lo que demuestra que se conserva la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , por lo que el pH neto superficial del soporte no modifica las especies presentes en la solución de impregnación.



**Figura IV.10.** Espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi (90:10), impregnado a pH=5.6, secado a 120 °C.

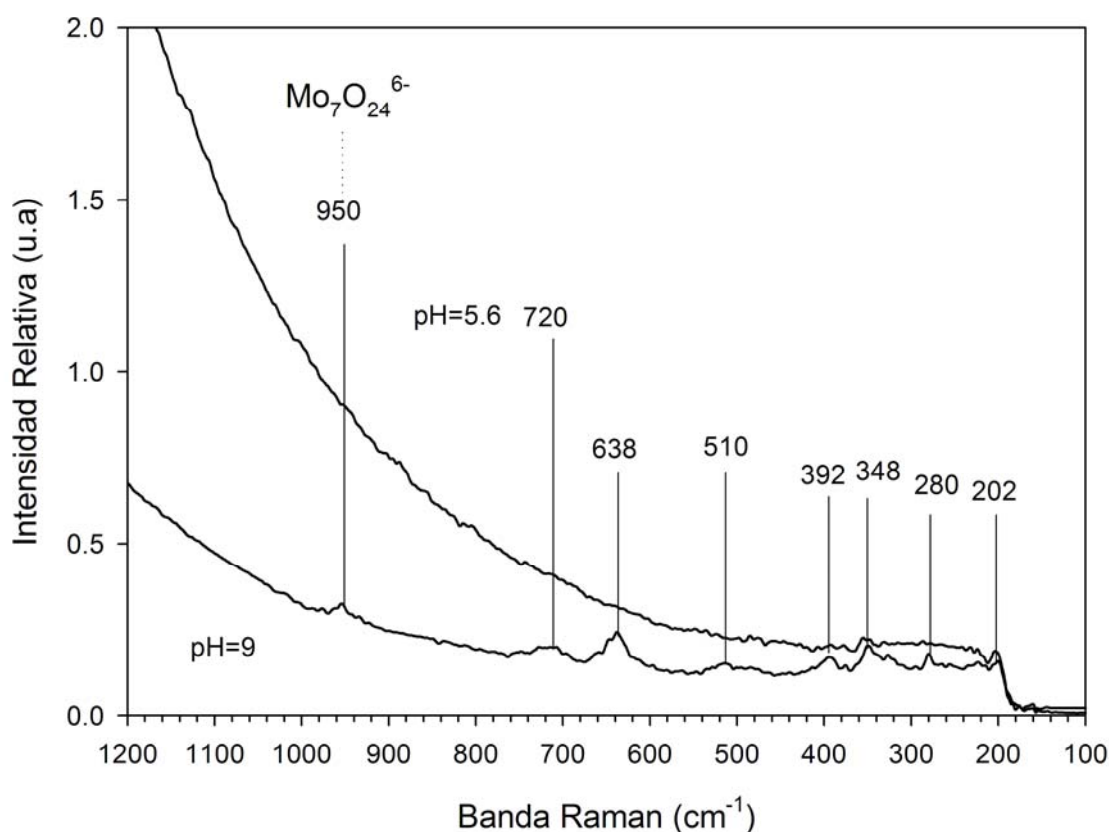
La figura IV.11 muestra el espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi(90:10), impregnado a pH=9, secado a 120 °C. Las bandas a 650 y 200  $\text{cm}^{-1}$  son características del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa. La banda a 915  $\text{cm}^{-1}$ , que aunque se observa a muy baja intensidad, demuestra la presencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$ , lo que indica que la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  presente en la solución acuosa a pH=9 no se modificó durante el proceso de impregnación.



**Figura IV.11.** Espectro Raman del catalizador NiMo soportado en MgTi(90:10), impregnado a pH=9, secado a 120 °C.

#### IV.IV.1.4. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (90:10) calcinados.

En la figura IV.12 se muestran los espectros de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(90:10) impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C. En el espectro del catalizador impregnado a pH=9 se observa una banda a 950  $\text{cm}^{-1}$  que indica la polimerización ocasionada por el proceso de calcinación de la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  del catalizador seco a la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  presente en el catalizador calcinado. En cambio, en el espectro del catalizador impregnado a pH=5.6 no se observan bandas aparentes, lo que sugiere que durante el proceso de calcinación la naturaleza del soporte se modificó y afectó a la distribución de las especies en la superficie del catalizador.



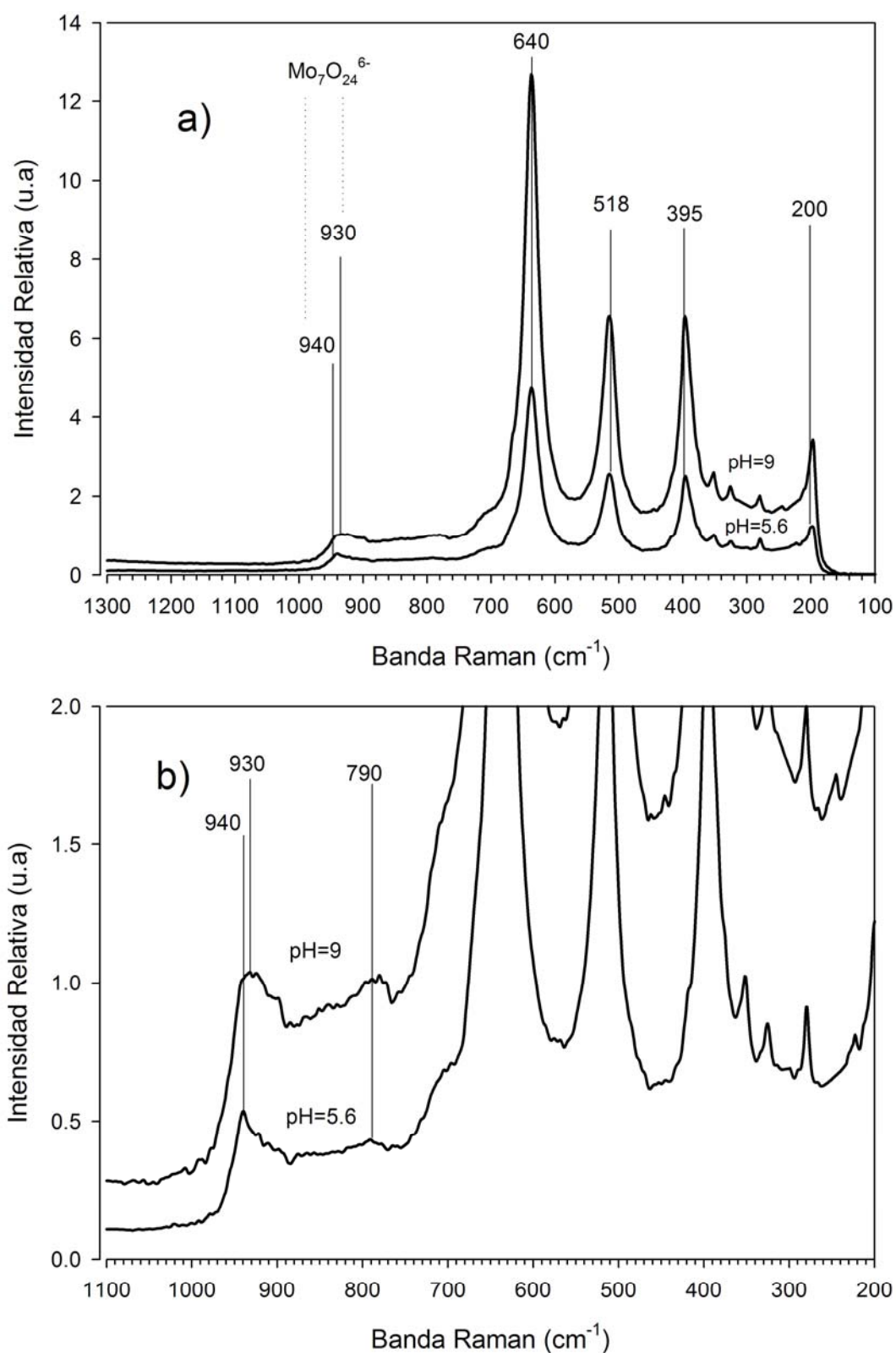
**Figura IV.12.** Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

#### **IV.IV.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo y NiMo soportados en MgTi(10:90).**

##### **IV.IV.2.1 Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi(10:90) secos.**

La figura IV.13 a y b muestran los espectros Raman de los catalizadores Mo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9 y secados a 120 °C. Las bandas a 640, 518, 395 y 200  $\text{cm}^{-1}$  son características del  $\text{TiO}_2$  en fase anatasa, lo que indica que el soporte es estable durante el proceso de impregnación.

La figura IV.13b muestra una ampliación de la figura IV.13a. Los espectros muestran bandas 940 y 930  $\text{cm}^{-1}$  para catalizadores impregnados a pH=5.6 y 9 respectivamente, que indican la presencia de la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ . Esto demuestra que el pH neto superficial favorece la polimerización de la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$  presente en la solución de impregnación a pH= 9 a  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  impregnada en el catalizador con el mismo pH.



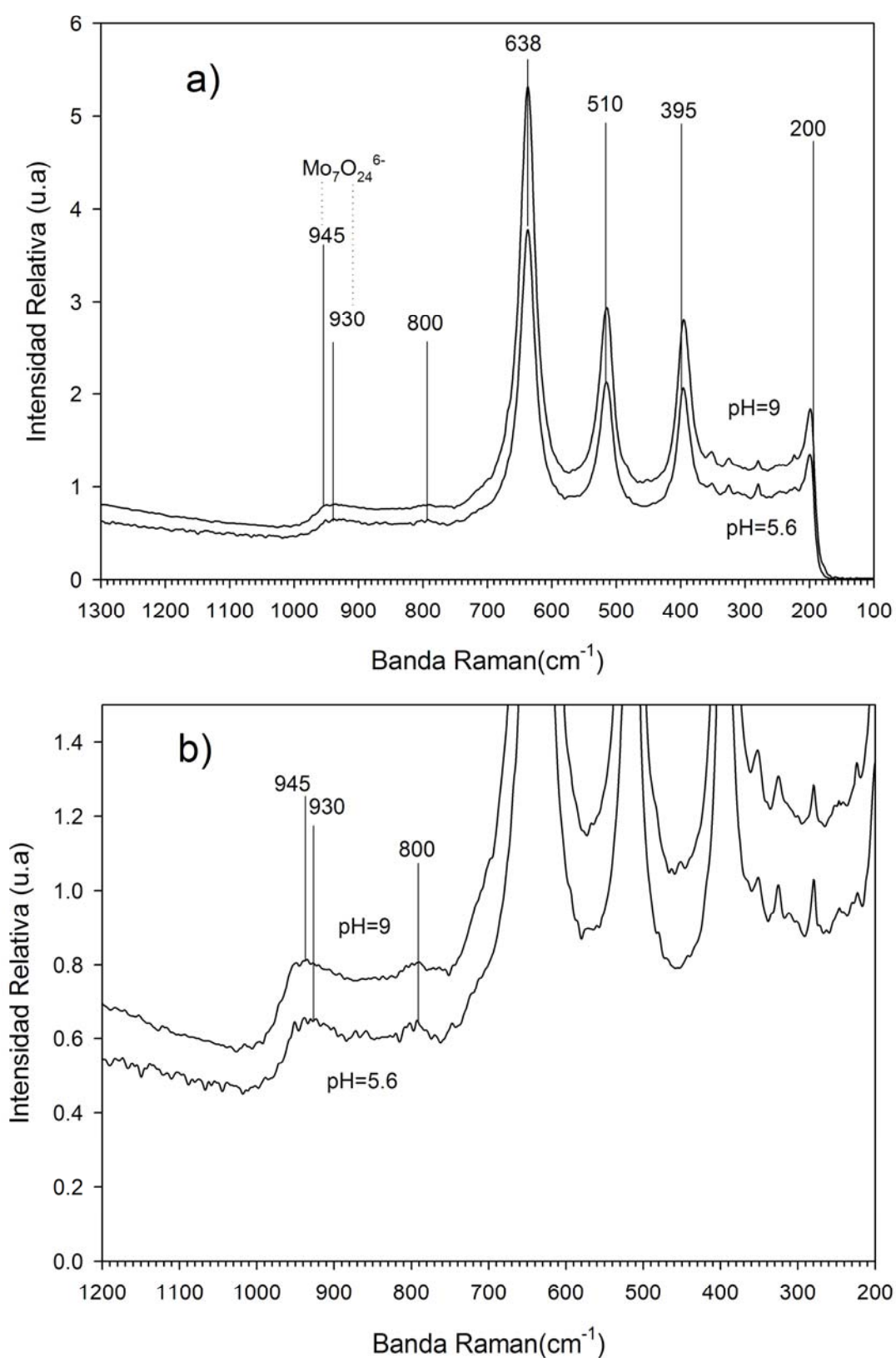
**Figura IV.13a)** Espectros Raman y **13b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de Mo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.



#### **IV.IV.2.2. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de Mo soportados en MgTi(10:90) calcinados.**

La figura IV.14 muestra los espectros Raman de los catalizadores Mo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH= 5.6 y 9, calcinados a 400 °C , en ellos se observan las bandas características del TiO<sub>2</sub>. La figura IV.14b muestra una ampliación de la figura IV.14a.

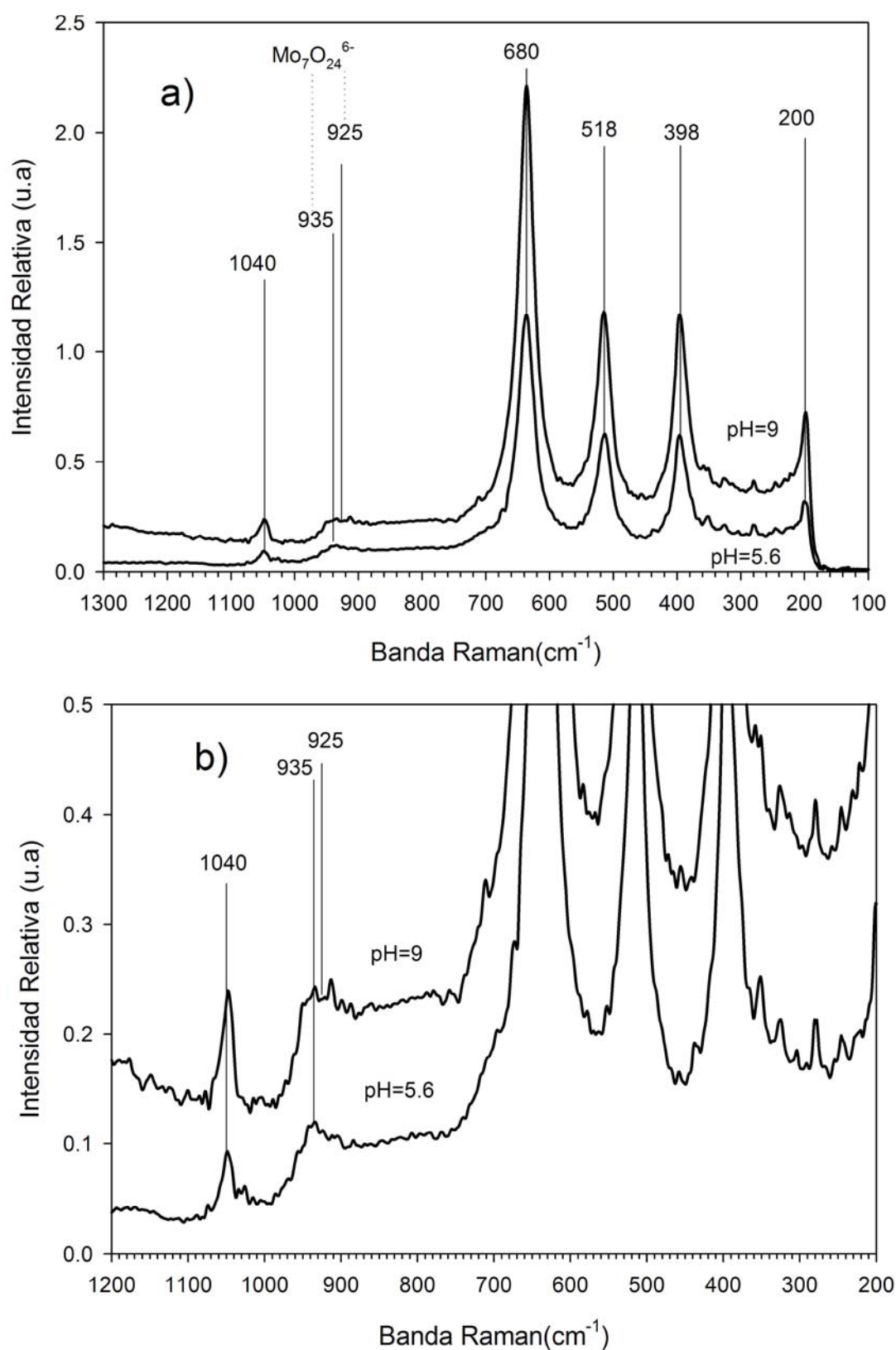
Los catalizadores impregnados a pH=5.6 y 9 presentan bandas a 930 y 945 cm<sup>-1</sup> asociadas a la presencia de la especie Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>, estas bandas muestran un desplazamiento con respecto a las observadas en los espectros de los catalizadores secos (figura IV.13). Lo que permite sugerir que la adición de TiO<sub>2</sub> ayuda a que las especies de Mo se conserven aún después del proceso de calcinación.



**Figura IV.14a)** Espectros Raman y **14b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de Mo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

**IV.IV.2.3. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90) secos.**

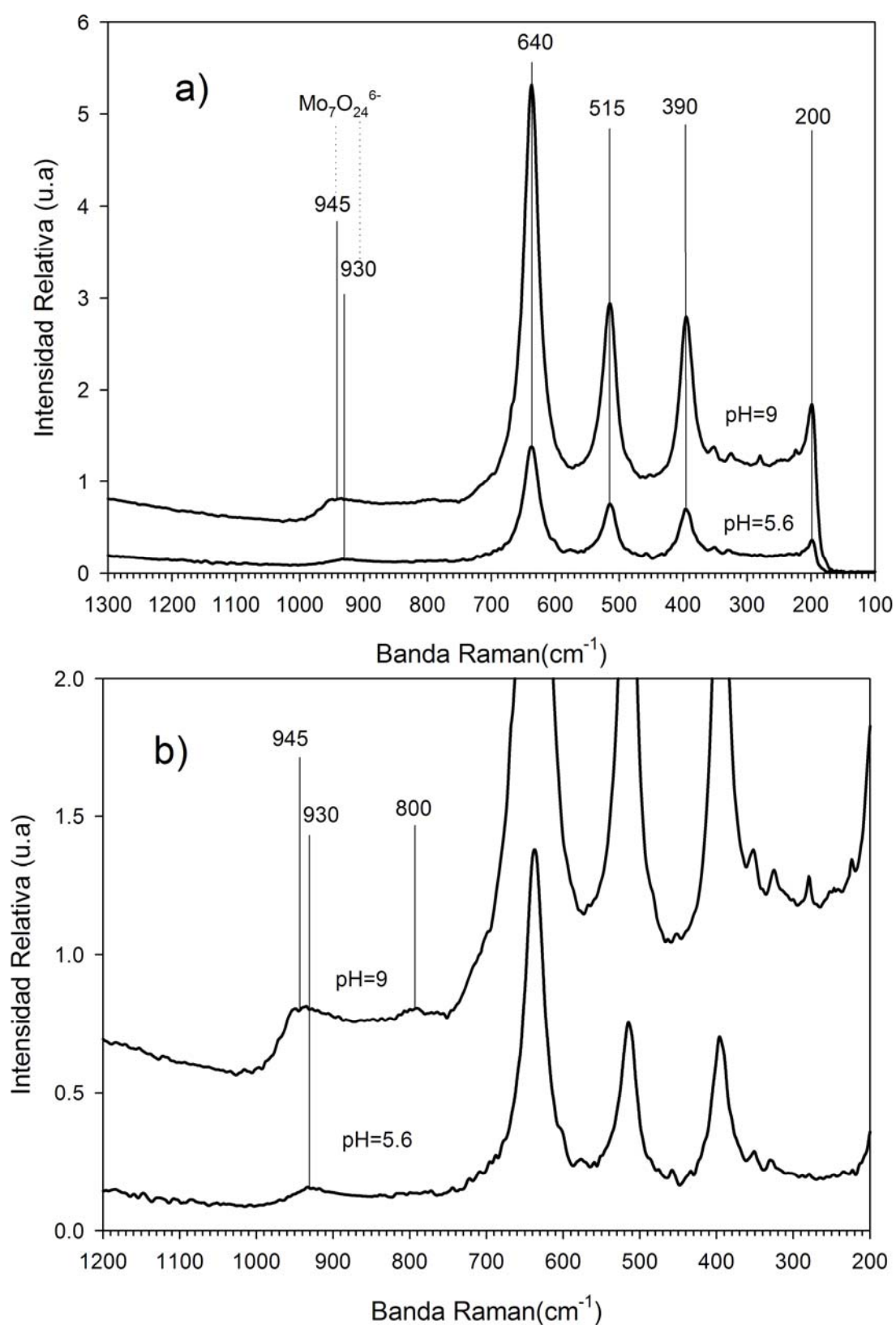
La figura IV.15a muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C. Ambos presentan las bandas características del TiO<sub>2</sub>. La figura IV.15b muestra una ampliación de la figura IV.15a, las bandas a 935 y 925 cm<sup>-1</sup> de ambos catalizadores muestran la presencia de la especie Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. Lo que indica que se llevó a cabo una polimerización ocasionada por pH del soporte de la especie MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> presente en la solución de impregnación a pH=9 a Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> en el catalizador impregnado al mismo pH. En ambos espectros se observa una banda a 1040 cm<sup>-1</sup>, característica del ión NO<sub>3</sub><sup>2-</sup> proveniente de las sales precursoras de la solución de impregnación.



**Figura IV.15a)** Espectros Raman y **15b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, secados a 120 °C.

#### **IV.IV.2.4. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores de óxidos de NiMo soportados en MgTi (10:90) calcinados.**

La figura IV.16a muestra los espectros de los catalizadores NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C. La figura IV.16b, ampliación de la figura IV.16a, muestra que los catalizadores presentan bandas a 930 y 945  $\text{cm}^{-1}$  que se asocian con la presencia de la especie  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ , lo que indica que durante el proceso de calcinación las especies de Mo no se afectan. El catalizador impregnado a pH=9 presenta una pequeña banda a 210  $\text{cm}^{-1}$  asignada a la deformación del enlace Mo-O-Mo, así como una banda a muy baja intensidad a 300  $\text{cm}^{-1}$  asociada con la presencia de la especie  $\text{MoO}_4^{2-}$ .



**Figura IV.16a)** Espectros Raman y **16b)** ampliación de los espectros de los catalizadores de NiMo soportados en MgTi(10:90), impregnados a pH=5.6 y 9, calcinados a 400 °C.

La tabla IV.1 muestra un resumen de los resultados obtenidos a partir de las espectroscopías Raman y de reflectancia difusa UV-Visible. La ERD-UV-Vis permitió conocer las especies de Ni presentes en los catalizadores, así como su simetría; mientras que las especies de Mo y su simetría fueron identificadas por medio de espectroscopía Raman.

**Tabla IV.1.** Principales resultados de espectroscopías Raman y reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub>.

| Catalizador                                                        | Raman                                         |          | UV-Visible                                                |          |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------|-----------------------------------------------------------|----------|
|                                                                    | Especies Mo                                   | Simetría | Especies Ni                                               | Simetría |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(90:10) secados a 120 °C</b>    |                                               |          |                                                           |          |
| Mo pH=5.6                                                          | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| Mo pH=9                                                            | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| NiMo pH=5.6                                                        | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ]                      | Oh       |
| NiMo pH=9                                                          | MoO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>                | Td       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ]                      | Oh       |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(90:10) calcinados a 400 °C</b> |                                               |          |                                                           |          |
| Mo pH=5.6                                                          | NPB                                           | NPB      | NRA                                                       | NRA      |
| Mo pH=9                                                            | NPB                                           | NPB      | NRA                                                       | NRA      |
| NiMo pH=5.6                                                        | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | NPB      | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ]                      | Oh       |
| NiMo pH=9                                                          | NPB                                           | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 4O <sup>2-</sup> ] y NiMoO <sub>4</sub> | Td y Oh  |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(10:90) secados a 120 °C</b>    |                                               |          |                                                           |          |
| Mo pH=5.6                                                          | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| Mo pH=9                                                            | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| NiMo pH=5.6                                                        | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ] y NiMoO <sub>4</sub> | Oh       |
| NiMo pH=9                                                          | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ] y NiMoO <sub>4</sub> | Oh       |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(10:90) calcinados a 400 °C</b> |                                               |          |                                                           |          |
| Mo pH=5.6                                                          | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| Mo pH=9                                                            | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | NRA                                                       | NRA      |
| NiMo pH=5.6                                                        | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ] y NiMoO <sub>4</sub> | Oh       |
| NiMo pH=9                                                          | Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> <sup>6-</sup> | Oh       | [Ni <sup>2+</sup> 6O <sup>2-</sup> ] y NiMoO <sub>4</sub> | Oh       |

NRA = No se realizó el análisis, ya que estos catalizadores solo se impregnaron con sales precursoras de molibdeno.

NPB = No presentaron bandas que demostraran su presencia en la superficie del catalizador.

En la tabla IV.1, se puede observar que se favorece la formación de especies octaédricas tanto de Mo como de Ni sobre la superficie de los catalizadores, además de que durante el proceso de calcinación se formó la especie  $\text{NiMoO}_4$  en los catalizadores soportados en ambos óxidos, por lo que se puede concluir que la distribución de especies en la superficie del catalizador está controlada en gran parte por la naturaleza del soporte y por el proceso de calcinación.

#### IV.V. Conclusiones parciales.

- Después de la impregnación existe una polimerización de las especies  $\text{MoO}_4^{2-}$  y un cambio de simetría de los iones  $(\text{NiO}_4)^{6-}$  presentes en la solución acuosa de impregnación a  $\text{pH}=9$ , ya que en la superficie de los catalizadores impregnados al mismo  $\text{pH}$  se encontraron las especies  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$  con simetría local octaédrica.
- La distribución de las especies se ve afectada principalmente por el proceso de calcinación en los catalizadores soportados en  $\text{MgTi}$  (90:10) y por el  $\text{pH}$  neto superficial del soporte en los catalizadores impregnados en  $\text{MgTi}$  (10:90).
- La calcinación de los catalizadores soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90) no afecta la distribución de las especies en su superficie y favorece la formación de la especie  $\text{NiMoO}_4$ .
- En general, se favorece la generación de especies octaédricas de Ni y Mo, y considerando que ambos soportes tienen el mismo  $pcc$ , se concluye que la distribución de especies está controlada por el  $\text{pH}$  neto superficial de soporte y no por el  $\text{pH}$  de las soluciones de impregnación.
- La adición de  $\text{TiO}_2$  estabiliza al  $\text{MgO}$  durante los procesos de impregnación acuosa y calcinación durante la preparación de los catalizadores Mo y NiMo soportados en los óxidos mixtos  $\text{MgO-TiO}_2$ .



---

---

**IV.VI. 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] J. Ramírez, L. Ruíz, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse, *Appl. Catálisis. A: General*, 93, 1993, 163.
- [16] J. Ramírez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat, M. Breysse, *J. Catalysis* 71, 1991.
- [17] J. Ramírez, L. Ruiz, , L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat y M. Breysse. *Applied Catal. A: General* 93, 1993 163.
- [18] A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys". Theoretical Chem. 33; 2<sup>nd</sup> edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984, p.507.
- [19] C.J. Carter, P. K. Khulbe., J. Gray., J. W. VanZeec, *Analytica Chimica Acta* 514 2004, 241–245.
- [20] H. Hu, S. R. Bare, y I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 10897-10910. 1995, 10897.
- [21] H. Jeziorowski y H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 83, 1979, 1166.

---

---

**CAPÍTULO V**  
**Evaluación catalítica**

---

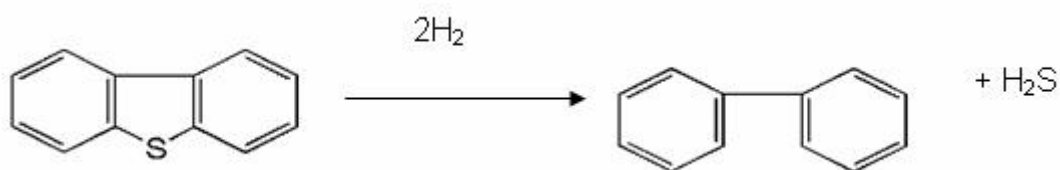
---

## CAPÍTULO V.

### V. Evaluación Catalítica.

#### V.1. Reacción general.

De acuerdo con el principio de Sabatier “existe una óptima interacción reactivo-catalizador, por la cual la velocidad de reacción es máxima”. La interacción no será débil para que no ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción. Así, un catalizador aumenta la velocidad de aproximación a una posición de equilibrio la cual es química y termodinámicamente posible en su ausencia [1]. Por lo tanto al considerar que la reacción general es de primer grado se calculará la velocidad de reacción con respecto al consumo de dibenzotiofeno.



**Figura V.1.** Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) [2].

Se considera que la reacción es de primer orden en función de la concentración del DBT, la velocidad de transformación se calculó a partir de la siguiente ecuación [ ].

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

**Ecuación V.1.**

---

Donde:

-r = velocidad de transformación

$F_{DBT0}$  = flujo molar inicial de DBT a la entrada del reactor (mol/s)

m = masa del catalizador (g)

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

La ecuación V.1 considera un reactor diferencial y una velocidad de pseudo-primer orden con respecto al DBT, además del flujo de reactivo y masa del catalizador. Los catalizadores Mo y NiMo/MgO-TiO<sub>2</sub>, secos y calcinados, fueron previamente sulfurados.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo T= 300 °C, P= 30 bar y 0.1 g de catalizador. El reactor se alimentó con flujo de líquido de 0.12 cm<sup>3</sup>/min a 0.037 mol DBT/n-hexadecano y flujo de gas de 35 cm<sup>3</sup>/min de H<sub>2</sub>. Las muestras líquidas de la reacción se analizaron en un cromatografo PE equipado con un detector FID y columna capilar ULTRA2 (L= 24m, D.I.=0.32 mm).

## **V.II. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS/MgO-TiO<sub>2</sub>.**

La reacción de HDS de DBT sugiere, según las propiedades del catalizador, dos vías de reacción: a) la desulfuración directa que consume poco H<sub>2</sub> y produce principalmente bifenilo y b) la hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexilo y ciclohexilfenilo, esta última consume valioso H<sub>2</sub>.

En esta sección se discuten los resultados obtenidos de la evaluación catalítica de los catalizadores Mo y NiMo soportados en MgO – TiO<sub>2</sub> secos y calcinados a partir de una reacción modelo de HDS de DBT.

---

**V.II.1. Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10) secados a 120 °C.**

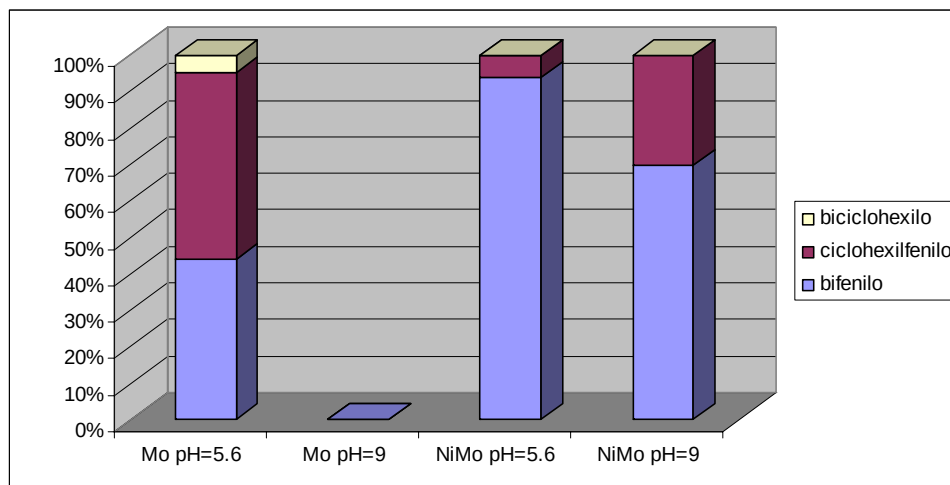
En la tabla V.1 se muestran las velocidades de transformación del dibenzotiofeno en presencia de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10), impregnados a pH=5.6 y 9 y secados a 120 °C. Las muestras se tomaron cada hora durante un lapso de 10 horas de reacción.

**Tabla V.1.** Velocidades de reacción después de 10h de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10) secados a 120 °C.

| Catalizador             | r (r E-8 mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ) 10 h |
|-------------------------|-----------------------------------------------------|
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6 | 2                                                   |
| MoS <sub>2</sub> pH= 9  | -                                                   |
| NiMoS pH=5.6            | 4                                                   |
| NiMoS pH=9              | 3                                                   |

En la tabla V.1 se observa que el catalizador MoS<sub>2</sub> impregnado a pH=9 no presentó actividad. Por otro lado, el catalizador NiMoS impregnado a pH=5.6, presenta mayor actividad comparada con la del MoS<sub>2</sub> impregnado al mismo pH. Esto probablemente se deba al efecto promotor del Ni sobre los catalizadores MoS<sub>2</sub>.

La figura V.2 muestra la gráfica de barras de las selectividades de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10) impregnados a pH=5.6 y 9 y secados a 120 °C.



**Figura V.2.** Gráfica de barras que muestra las selectividades de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10) secados a 120 °C.

Se observa que la capacidad de desulfuración de los catalizadores NiMoS aumentó por el efecto promotor del níquel, por otro lado, el catalizador MoS<sub>2</sub> impregnado a pH=5.6 muestra mayor porcentaje de ciclohexilfenilo y biciclohexilo, esto indica que tiene mayor capacidad de hidrogenación que los demás catalizadores.

De acuerdo con los resultados presentados en la tabla IV.1, sólo el catalizador NiMo impregnado a pH=5.6 presenta la especie tetraédrica MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, y los demás presentan especies octaédricas Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> y [Ni<sup>2+</sup>6O<sup>2-</sup>], y según las velocidades de reacción de la tabla V.1, la reactividad se vio favorecida por la presencia de MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>.

#### V.II.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10) calcinados a 400 °C.

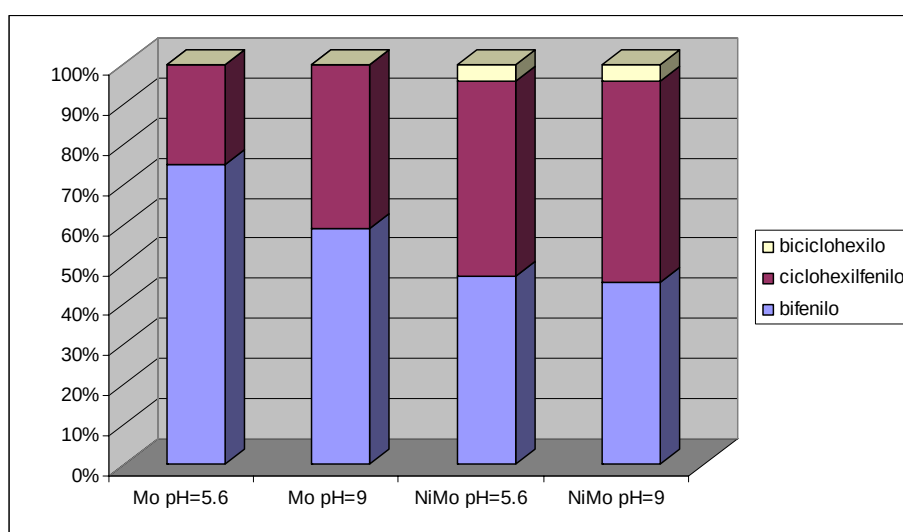
La tabla V.2 muestra las velocidades de transformación del dibenzotiofeno en presencia de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10), impregnados a pH=5.6 y 9 y calcinados a 400 °C.

**Tabla V.2.** Velocidades de reacción después de 10h de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10), calcinados a 400 °C.

| Catalizador             | r (1E-8 mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ) 10 h |
|-------------------------|----------------------------------------------------|
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6 | 1                                                  |
| MoS <sub>2</sub> pH= 9  | 4                                                  |
| NiMoS pH=5.6            | 9                                                  |
| NiMoS pH=9              | 13                                                 |

Se puede observar en la tabla V.2 que el catalizador NiMoS impregnado a pH=9 fue el más activo de la serie, seguido por el catalizador NiMoS impregnado a pH=5.6. Además es notorio que los catalizadores NiMoS aumentaron considerablemente su actividad con respecto a los MoS<sub>2</sub>, debido al efecto promotor del Ni sobre ellos. Por otro lado, considerando que el catalizador NiMoS impregnado a pH=5.6 presenta mayoritariamente la especie [Ni<sup>2+</sup>6O<sup>2-</sup>] con simetría octaédrica (tabla IV.1) y el impregnado a pH=9 presenta la especie tetraédrica [Ni<sup>2+</sup>4O<sup>2-</sup>], se puede sugerir que la reactividad se favorece por la presencia de especies octaédricas de Ni y Mo.

La figura V.3 muestra la gráfica de barras de las selectividades de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10), impregnados a pH=5.6 y 9 y calcinados a 400 °C después de 10 horas de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.



**Figura V.3.** Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(90:10), calcinados a 400 °C.

Se observa que los catalizadores  $\text{MoS}_2$  tienen mayor capacidad para la desulfuración del DBT, y los  $\text{NiMoS}$  para la hidrogenación. De acuerdo con los resultados de la tabla IV.1, los catalizadores  $\text{MoS}_2$  impregnados a ambos pH no presentaron especies de Mo en su superficie, por lo que su selectividad y actividad pueden ser atribuidas a la naturaleza del soporte, el aumento en la actividad mostrado por los catalizadores  $\text{NiMoS}$  sugiere que existió un efecto promotor del Ni sobre las especies de Mo. También se observa que a pesar del cambio de pH de impregnación, el número de sitios hidrogenantes se vio favorecida por la formación de la especie  $\text{NiMoO}_4$  formada durante la calcinación.

### V.II.3. Evaluación de actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores $\text{MoS}_2$ y $\text{NiMoS}$ soportados en $\text{MgTi}$ (10:90) secados a 120 °C.

La tabla V.3 muestra las velocidades de transformación del DBT en presencia de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90), impregnados a pH=5.6 y 9 y secados a 120 °C, después de 10 horas de reacción.

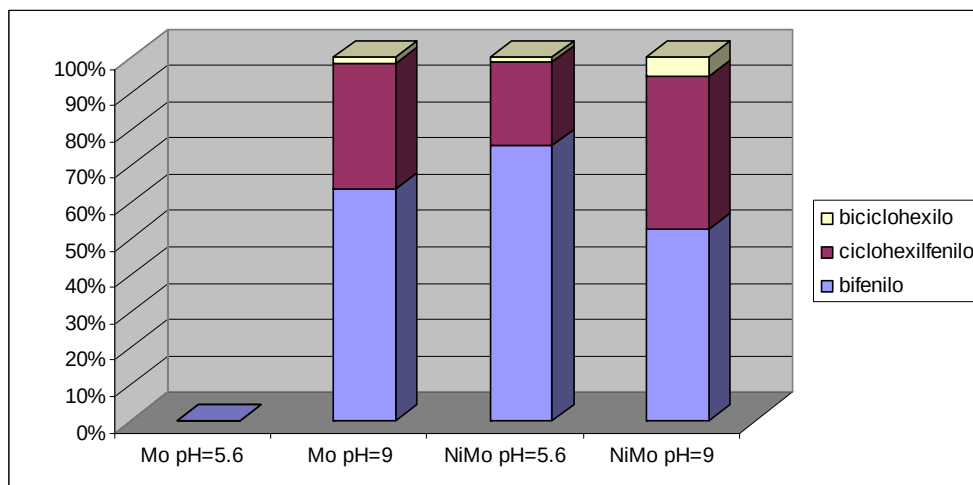
**Tabla V.3.** Velocidades de reacción de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}$  (10:90), secados a 120 °C.

| Catalizador           | r ( $1\text{E-}8 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ ) 10 h |
|-----------------------|------------------------------------------------------------|
| $\text{MoS}_2$ pH=5.6 | -                                                          |
| $\text{MoS}_2$ pH= 9  | 9                                                          |
| $\text{NiMoS}$ pH=5.6 | 13                                                         |
| $\text{NiMoS}$ pH=9   | 5                                                          |

De acuerdo con los resultados obtenidos, el catalizador  $\text{MoS}_2$  impregnado a pH=5.6 no presentó actividad catalítica, sin embargo el catalizador  $\text{NiMoS}$  impregnado al mismo pH resultó ser el más activo de la serie. Contrario a esto, el catalizador  $\text{MoS}_2$  impregnado a pH=9 fue más activo que el  $\text{NiMoS}$  impregnado al mismo pH. Todos los catalizadores de esta serie presentan especies de Ni y Mo con simetría octaédrica, sin embargo. Esto indica que la velocidad de reacción está controlada por la distribución de las especies en la superficie del catalizador.



La figura V.4 muestra la gráfica de barras de las selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}(10:90)$ , impregnados a  $\text{pH}=5.6$  y  $9$  y secados a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , después de 10 horas de reacción.



**Figura V.4.** Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}(10:90)$ , secados a  $120\text{ }^\circ\text{C}$ .

En la figura V.4 se observa que el catalizador  $\text{NiMoS}$  impregnado a  $\text{pH}=9$  muestra mayor selectividad por la hidrogenación, ya que presenta a los productos biciclohexilo y ciclohexilfenilo, en mayor porcentaje. Ya que el catalizador  $\text{NiMoS}$  impregnado a  $\text{pH}=9$ , presenta la especie de  $\text{NiMoO}_4$  (figura IV.5), se puede sugerir que esta especie favorece a la formación de sitios hidrogenantes.

#### V.II.4. Evaluación de la actividad y selectividad catalíticas de los catalizadores $\text{MoS}_2$ y $\text{NiMoS}$ soportados en $\text{MgTi}(10:90)$ calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ .

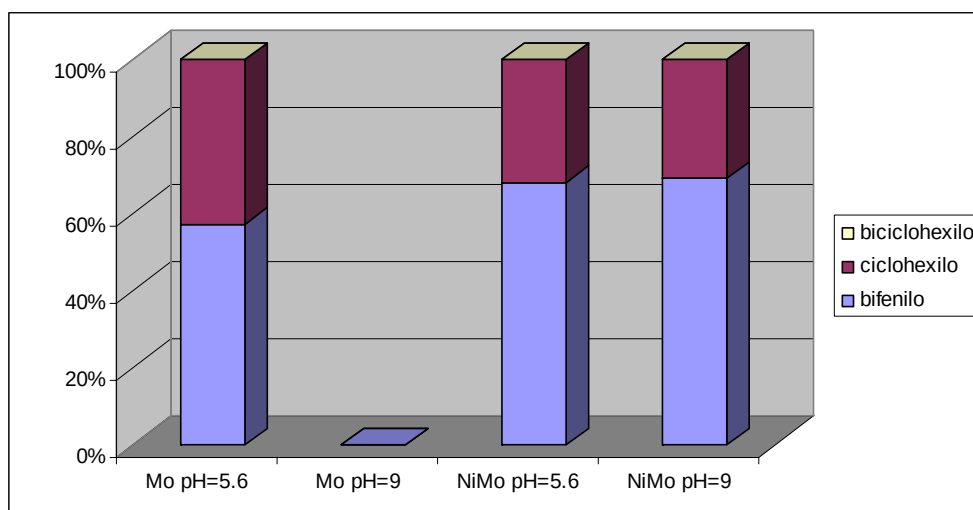
La tabla V.4 muestra las velocidades de transformación del dibenzotiofeno, después de 10 h de reacción, en presencia de los catalizadores  $\text{MoS}_2$  y  $\text{NiMoS}$  soportados en  $\text{MgTi}(10:90)$ , impregnados a  $\text{pH}=5.6$  y  $9$  y calcinados a  $400\text{ }^\circ\text{C}$

**Tabla V.4.** Velocidades de reacción de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (10:90), calcinados a 400 °C.

| Catalizador             | r (1E-8 mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ) 10 h |
|-------------------------|----------------------------------------------------|
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6 | 4                                                  |
| MoS <sub>2</sub> pH= 9  | -                                                  |
| NiMoS pH=5.6            | 7                                                  |
| NiMoS pH=9              | 16                                                 |

Se observa que el catalizador NiMoS impregnado a pH=9 fue el más activo de la serie, seguido por el impregnado a pH=5.6. Por lo que es notorio el aumento de la velocidad de reacción causada por el efecto promotor del Ni sobre las especies de Mo, ya que el catalizador MoS<sub>2</sub> impregnado a pH=5.6 presentó actividad muy baja y el impregnado pH=9 presentó actividad nula.

La figura V.5 muestra la gráfica de barras de las selectividades de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (10:90) impregnados a pH=5.6 y 9 y calcinados a 400 °C.



**Figura V.5.** Gráfica de barras que muestra la selectividad de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi(10:90), calcinados a 400 °C.

En la gráfica se observa que el catalizador MoS<sub>2</sub> impregnado a pH=5.6 tiene mayor capacidad para la hidrogenación que los NiMoS, los cuales no presentan entre sí gran diferencia en sus selectividades. La vía de reacción favorecida por los catalizadores

NiMoS es la desulfuración directa probablemente por la presencia de la especie NiMoO<sub>4</sub>.

La tabla V.5 resume las especies de Ni y Mo presentes en los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgO-TiO<sub>2</sub>, así como las velocidades a las que transforman el dibenzotiofeno.

**Tabla V.5.** Velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS.

| Catalizador                                                        | r (1E-8 mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ) | Vía de reacción favorecida |
|--------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(90:10) secados a 120 °C</b>    |                                               |                            |
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6                                            | 2                                             | H                          |
| MoS <sub>2</sub> pH=9                                              | ---                                           | ---                        |
| NiMoS pH=5.6                                                       | 4                                             | DD                         |
| NiMoS pH=9                                                         | 3                                             | DD                         |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(90:10) calcinados a 400 °C</b> |                                               |                            |
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6                                            | 1                                             | DD                         |
| MoS <sub>2</sub> pH=9                                              | 4                                             | DD                         |
| NiMoS pH=5.6                                                       | 9                                             | H                          |
| NiMoS pH=9                                                         | 13                                            | H                          |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(10:90) secados a 120 °C</b>    |                                               |                            |
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6                                            | ---                                           | ---                        |
| MoS <sub>2</sub> pH=9                                              | 9                                             | DD                         |
| NiMoS pH=5.6                                                       | 13                                            | DD                         |
| NiMoS pH=9                                                         | 5                                             | DD                         |
| <b>Catalizadores soportados en MgTi(10:90) calcinados a 400 °C</b> |                                               |                            |
| MoS <sub>2</sub> pH=5.6                                            | 4                                             | DD                         |
| MoS <sub>2</sub> pH=9                                              | ---                                           | ---                        |
| NiMoS pH=5.6                                                       | 7                                             | DD                         |
| NiMoS pH=9                                                         | 16                                            | DD                         |

**H** = Hidrogenación.

**DD** = Desulfuración directa

--- = No presentaron actividad catalítica.

De acuerdo con los resultados mostrados en la tabla, los catalizadores más activos son los NiMoS impregnados a pH=9 y calcinados a 400 °C y en ambos se favorece la desulfuración directa.

### V.III. Actividad del catalizador de referencia.

**Tabla V.6.** Velocidades de reacción y selectividad del catalizador más activo de la serie y el catalizador de referencia.

| Catalizador                                     | r (1E-20 mol s/átomos de Mo) | r (1E-8 mol s <sup>-1</sup> g <sup>-1</sup> ) | Vía de reacción favorecida. |
|-------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------|-----------------------------|
| NiMoS/MgTi(10:90)<br>pH=9 400 °C                | 6                            | 16                                            | Desulfuración directa       |
| NiMoS/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> industrial | 6                            | 20                                            | Desulfuración directa       |

Los resultados muestran que el catalizador industrial tiene mayor actividad por gramo de catalizador, sin embargo ambos catalizadores presentan la misma velocidad de reacción por átomo de Mo, esto quiere decir que la actividad del catalizador industrial se atribuye a su elevada área superficial. Además de que en ambos catalizadores se favorece la vía de reacción por desulfuración directa.

### V.IV. Conclusiones parciales.

- Los catalizadores MoS<sub>2</sub> y NiMoS soportados en MgTi (90:10) secos no son muy activos.
- En general, los catalizadores NiMoS son más activos que los MoS<sub>2</sub>, debido al efecto promotor del Ni sobre los óxidos de Mo.
- Los catalizadores NiMoS soportados en MgTi (90:10) calcinados tienen velocidades de reacción elevadas y presentan mayor rendimiento de productos de la desulfuración directa. Sin embargo el proceso de calcinación favorece la formación de sitios hidrogenantes. Por otro lado, al no presentar especies de Mo en su superficie, la actividad y selectividad de los catalizadores MoS<sub>2</sub> de la misma serie se atribuyen sólo a la naturaleza del soporte.

- 
- 
- El catalizador NiMoS soportado en MgTi (10:90) impregnado a pH=9 y calcinado, es el más activo de toda la serie, esto puede atribuirse a la presencia de NiMoO<sub>4</sub>, además produce un mayor porcentaje de bifenilo, lo cual significa que tiene mayor capacidad desulfurante.
  - Los catalizadores MoS<sub>2</sub> secos sobre: MgTi(90:10), pH=9; MgTi(10:90), pH=5.6 y el MgTi(10:90), pH=9 calcinado, no presentaron actividad catalítica.
  - El proceso de calcinación favorece a la formación de sitios desulfurantes en los catalizadores NiMoS soportados en MgTi(90:10) calcinados. Es por eso que los catalizadores NiMoS soportados en MgTi(10:90) calcinados presentan mayor capacidad desulfurante que los soportados en MgTi(90:10).
  - El proceso de calcinación favorece la vía de hidrogenación en los catalizadores soportados en MgTi(90:10) y a la vía por desulfuración directa en los soportados MgTi(10:90).
  - La actividad catalítica es mayor en los catalizadores soportados en MgTi(10:90). Por lo tanto, la actividad y selectividad catalítica son controladas por la naturaleza del soporte y por el proceso de calcinación
  - La actividad del catalizador industrial se atribuye a su elevada área superficial, por lo que la actividad de los catalizadores presentados en esta tesis puede mejorarse al elevar el área superficial de los soportes empleados.

#### V.V. Bibliografía.

- [1] P. Sabatier "Catalysis in Organic Chemistry", Ed. The Library Press, 1923.
- [2] H. Topsoe, B. S. Clausen, F. E. Massot "Hidrotreating Catalysis science and technology", Ed. Springer, 1996, p.112.

---

---

**CAPÍTULO VI**  
**Conclusiones generales**

---

---

## CAPÍTULO VI

### VI. Conclusiones generales.

- 1) Las características morfológicas y el pH neto superficial de los óxidos mixtos MgO-TiO<sub>2</sub> son controlados por los factores que intervienen en su síntesis, principalmente por los precursores empleados.
- 2) La distribución de especies en la superficie de los catalizadores está controlada por el pH neto superficial del soporte y no por el pH de las soluciones de impregnación.
- 3) La vía de reacción favorecida en los catalizadores calcinados NiMoS soportados en MgTi (90:10) fue la hidrogenación, mientras que para los soportados en MgTi (10:90) fue la desulfuración directa.
- 4) El efecto estabilizador del TiO<sub>2</sub> sobre el MgO disminuye la pérdida del efecto promotor del Ni sobre las especies de Mo durante el proceso de impregnación acuosa.
- 5) La actividad y selectividad catalítica están controladas por la concentración de TiO<sub>2</sub> del soporte y por el proceso de calcinación.

## VII. Perspectivas.

- Realizar la síntesis de óxidos mixtos de  $\text{MgO-TiO}_2$  con mayor área superficial empleando alcóxidos como precursores.
- Caracterizar los catalizadores en fase sulfuro.
- Llevar a cabo la evaluación catalítica con cargas reales de gasolina y diesel.



---

|               |
|---------------|
| <b>Anexos</b> |
|---------------|

---

## Anexo I. Glosario.

### 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

$$\frac{V}{F_A} = \frac{V}{C_{Af}Q_f} \quad \text{I}$$

O bien

$$\frac{V}{F_A} = C_{Af} \left( \frac{V}{F_A} \right) \quad \text{II}$$

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 temperaturas, presión y número de moles (para una reacción gaseosa)

En muchos casos, en especial en la industria petrolera, la alimentación es 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.

J.M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México, Octava edición, 1993, p. 151.

### Reactor diferencial.

El punto de partida para la evaluación de la velocidad de reacción de un *reactor de flujo tubular* son las ecuaciones siguientes:

$$\frac{d(QC_i)}{dV} = r_i \quad \text{III}$$

Donde

$C_i$  = concentración de la especie i en cualquier momento

$Q$  = velocidad volumétrica total del flujo

$r_i$  = velocidad intrínseca de producción

$V$  = volumen total del contenido

O bien:

$$\frac{dX_A}{dV} = -\frac{r_A}{Q_f C_{Af}} = -\frac{r_A}{F_A} \quad \text{IV}$$

Donde

$X_A$  = conversión

$V$  = volumen total del contenido

$Q_f C_{Af} = F_A$  = velocidad molar de alimentación constante

$r_A$  = velocidad de producción de A

Si el reactor es lo suficientemente pequeño, el cambio de composición del fluido a medida que recorre el volumen será poco considerable. Además, supóngase que las condiciones de transferencia de calor son tales, que la temperatura tampoco sufre cambios de consideración. Puesto que la composición y la temperatura determinan la velocidad,  $r$  también será casi constante en todo el reactor. Expresado de otra forma, se mide una *velocidad punto*, que corresponde al promedio de composición y

---

temperatura en el reactor. Un aparato de este tipo recibe el nombre de *reactor diferencial*. Puesto que  $r_i$  es una constante, la integración de la ecuación III da:

$$\frac{\Delta(QC_i)}{\Delta V} = r_i \quad \text{V}$$

Donde

$\Delta V$  = volumen del reactor diferencial

La cantidad  $\Delta(QC_i)$  es la variación de la velocidad molal del componente  $i$  debida al flujo a través del reactor, si se usa la ecuación IV, la ecuación del reactor diferencial en términos del reactante A es:

$$\frac{F_A(\Delta X_A)}{\Delta V} = -r_A \quad \text{VI}$$

J.M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México, Octava edición, 1993, p. 175.

## Anexo II.

Cálculos para las concentraciones de los óxidos mixtos de MgO-TiO<sub>2</sub>.

X = moles MgO

Y = moles TiO<sub>2</sub>

XPM = peso molecular del MgO (g/mol)

YPM = peso molecular del TiO<sub>2</sub> (g/mol)

m = masa

mT = masa total

z = gramos totales de sólido MgO-TiO<sub>2</sub>

a = moles totales de MgO-TiO<sub>2</sub> en gramos

g MgO = gramos de MgO

g TiO<sub>2</sub> = gramos de TiO<sub>2</sub>

mMgO = (X)(XPM) I

mTiO<sub>2</sub> = (Y)(YPM) I

Sumando I y II tenemos:

mMgO + mTiO<sub>2</sub> = mT MgO-TiO<sub>2</sub> III

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

1 mol -----mT MgO-TiO<sub>2</sub>  
a-----z IV

Multiplicando X y Y por "a" tenemos:

(X) (a) = b moles MgO V

(Y) (a) = c moles TiO<sub>2</sub> VI

---

Multiplicando V y VI por XPM y YPM tenemos:

$$gMgO = (b \text{ moles } MgO) (XPM)$$

$$gTiO_2 = (c \text{ moles } TiO_2) (YPM)$$

Tomando en cuenta el peso molecular de 1 aluminio y el peso del óxido mixto  $TiO_2$   
 $47.9 \text{ g mol}^{-1} Ti / 79.9 \text{ g mol}^{-1} TiO_2 = \text{moles totales.}$

Multiplicando a IX y VII tenemos:

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

Tomando en cuenta el peso molecular del isopropóxido de titanio y del titanio tenemos:  
 $284.26 \text{ g mol}^{-1} IsoTi / 47.9 \text{ g mol}^{-1} Ti = f \text{ g IsoTi}$

Para obtener los gramos totales del isopropóxido de titanio, multiplicamos X y XI.

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

Los gramos totales de cloruro de magnesio se calculan de la misma manera que para los gramos de isopropóxido de titanio.

## Anexo II.

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

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

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

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

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

Impregnación con 12% m/m de  $MoO_3$

$$0.12 = gMoO_3 / gMoO_3 + g\text{soporte}$$

I

---

Despejando para obtener los gramos de  $\text{MoO}_3$  ( $\text{gMoO}_3$ ) tenemos:

$$\text{gMoO}_3 = 0.12 (\text{gMoO}_3) + 0.12 (\text{gsoporte}) \quad \text{II}$$

Tomando en cuenta que necesitamos los gramos de Mo sustituimos II en III

$$\text{gMo} = \text{gMoO}_3 (\text{PM Mo} / \text{PM MoO}_3) \quad \text{III}$$

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

$$\text{Ghep} = \text{gMo} (\text{PM hep} / \text{PM Mo} * 7) \quad \text{IV}$$

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

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

$\text{gNi}$  = gramos de níquel

$\text{nNi}$  = moles de níquel

$\text{nMo}$  = moles de molibdeno

Para el níquel tenemos una relación molar de 0.3 tenemos:

$$0.3 = \text{nNi} / \text{nNi} + \text{nMo} (\text{relación molar}) \quad \text{I}$$

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$\text{nNi} = 0.3 (\text{nNi}) + 0.3 (\text{nMo}) \quad \text{II}$$

Sustituyendo I en III para obtener los gramos de níquel

$$\text{gNi} = \text{nNi} (\text{PM Ni}) \quad \text{III}$$

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

$$\text{g Ni} (\text{NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O} = \text{gNi} (\text{PM Ni} (\text{NO}_3)_2 \bullet 6\text{H}_2\text{O} / \text{PM Ni}) \quad \text{IV}$$