



Universidad Autónoma del Estado de
Hidalgo

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Química

Licenciatura en Química

“Estudio de catalizadores NiW soportados en
MgO-Al₂O₃ en la hidrosulfuración de
dibenzotiofeno: Efecto de la cantidad de Ni y
del pH de impregnación”

TESIS

Que para obtener el título de
LICENCIADA EN QUÍMICA

PRESENTA

Liliana Salinas Palafox

Bajo la dirección de
Dr. Alfredo Guevara Lara
Dra. Acela López Benítez

Mineral de la Reforma, Hidalgo, abril de 2018.



Mineral de la Reforma, Hgo., a 15 de diciembre de 2017.

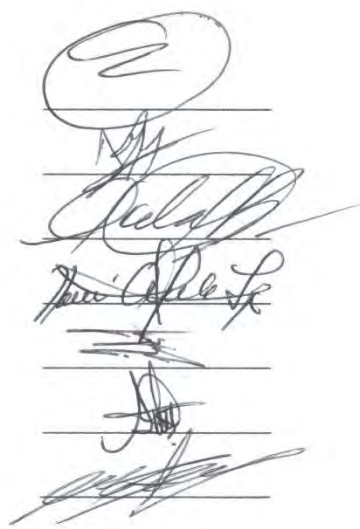
Número de control: ICBI-D/1584/2017.
 Asunto: Autorización de impresión.

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

Por este medio le comunico que el Jurado asignado a la Pasante de Licenciatura en Química **Liliana Salinas Palafox**, quien presenta el trabajo de titulación "**Estudio de catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno: Efecto de la cantidad de Ni y del pH de impregnación**" después de revisar el trabajo en reunión de Sinodales ha decidido autorizar la impresión del mismo, hechas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación firman de conformidad los integrantes del Jurado:

- | | |
|-------------------|------------------------------------|
| PRESIDENTE: | Dr. Antonio Rafael Tapia Benavides |
| PRIMER VOCAL: | Dr. Alfredo Guevara Lara |
| SEGUNDO VOCAL: | Dra. Acela López Benítez |
| TERCER VOCAL: | Dra. Noemí Andrade López |
| SECRETARIO: | Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa |
| PRIMER SUPLENTE: | Dra. Susana Rojas Lima |
| SEGUNDO SUPLENTE: | Dr. José Antonio Rodríguez Ávila |



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

Atentamente
 "Amor, Orden, Progreso"

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo
 Director del ICBI



Ciudad del Conocimiento
 Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5
 Colonia Carboneras
 Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184
 Tel. +52 771 7172000 exts 2231, Fax 2109
 direccion_icbi@uaeh.edu.mx



www.uaeh.edu.mx

Agradecimientos.

A Dios y San Judas Tadeo, por permitirme vivir las situaciones necesarias y encontrarme a las personas requeridas para llegar a este camino.

A Monse y Betito por su cariño, su confianza en mí y por animarme con sus bromas cuando me frustraba en mi trabajo.

A mis papás por aconsejarme y apoyarme durante toda mi vida.

A Viri por su apoyo cuando se lo pedí y cuando no se lo pedí. A Sandy por darme sus buenos consejos y su gran ayuda.

A Tita por sus buenos deseos y su fé en mí.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara por creer en mí y darme la oportunidad de trabajar en su línea de investigación.

A la Dra. Acela López Benítez por sus consejos, sus revisiones, porque sin ti habría sido más difícil redactar esta tesis, gracias por tu tiempo.

A Carlos, Isaf, Paty y Richard por su compañerismo en el laboratorio.

A mis compañeros del laboratorio 1 por su amabilidad.

A mis sinodales Dr. Rafael Tapia Benavides, Dra. Noemí Andrade López, Dr. Carlos Alberto Gómez Aldapa, Dra. Susana Rojas Lima y Dr. José Antonio Rodríguez Ávila porque ayudaron a mejorar y enriquecer este trabajo.

A los doctores del AAQ que me compartieron un poco de su conocimiento y me permitieron aprender en sus clases.

Esta tesis fue desarrollada gracias a los recursos económicos del proyecto CONACYT “Síntesis y elucidación estructural de nano-polioxometalatos de Ni-Mo y Ni-W soportados y su relación con la actividad catalítica” de la convocatoria Ciencia Básica 2015, con clave número 000000000256345.

Parte de este trabajo fue presentado los siguientes eventos.

XXX Congreso Nacional de Termodinámica
Celebrado del 7 al 11 de Septiembre de 2015 en CEVIDE-UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo; bajo el título
“Efecto de la concentración de Ni en catalizadores NiO-WO₃/MgO-Al₂O₃ y su evaluación en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”.

51° Congreso Mexicano de Química
Celebrado del 28 de septiembre al 1° de octubre de 2016 en Ciudad del Conocimiento-UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo; Obteniendo una mención honorífica bajo el título
“Estudio del efecto de la concentración de un promotor en catalizadores NiO-WO₃/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”.

Tercer Simposio de Investigación en Ciencia de Materiales del Capítulo Estudiantil UAEH-SMM.
Celebrado el 7 de abril de 2017 bajo el título
“Efecto del MgO en catalizadores NiO-WO₃/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”.

Índice de contenido.	
Resumen.....	1
Capítulo 1.....	2
1.1. Introducción.....	3
1.2. Marco teórico.....	4
1.2.1. Proceso de hidrotratamiento (HDT).	4
1.2.2. Proceso de hidrodesulfuración (HDS).....	4
1.2.3. Catalizadores heterogéneos.	5
1.2.4. Catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración (HDS).	6
1.2.4.1. Fase activa.	6
1.2.4.1.2. Modelo que explica la actividad de catalizadores de hidrodesulfuración.	6
1.2.4.2. Promotor.	10
1.2.4.3. Soporte.	11
1.3. Objetivos.	13
1.3.1. Objetivo general.	13
1.3.2. Objetivos específicos.	13
1.4. Justificación.....	14
Capítulo 2.....	15
2. Metodología.....	16
2.1. Síntesis de los soportes.	16
2.1.1. Soporte de Al ₂ O ₃	16
2.1.2. Síntesis del soporte MgO-Al ₂ O ₃	16
2.2. Caracterización de los soportes.	17
2.2.1. Fisisorción de N ₂	17
2.2.2. Potencial ζ.	17
2.3. Síntesis de los catalizadores de NiW/MgO-Al ₂ O ₃	17
2.4. Caracterización de los catalizadores en estado óxido.	18
2.4.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).	19
2.4.2. Espectroscopía Raman.....	19
2.5. Evaluación catalítica y análisis de los productos de reacción.	20

Capítulo 3.....	22
3. Caracterización de los soportes.....	23
3.1. Fisisorción de N ₂	23
3.1.1. Isotermas de adsorción-desorción de Al ₂ O ₃ y de MgO-Al ₂ O ₃	24
3.2. Potencial ζ.....	26
3.2.1. Potencial ζ de los soportes de Al ₂ O ₃ y de MgO-Al ₂ O ₃	27
3.3. Conclusiones.....	28
Capítulo 4.....	29
4. Efecto del pH de impregnación.....	30
4.1. Caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0.....	30
4.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).....	30
4.1.2. Espectroscopía Raman.....	34
4.2. Caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0.....	35
4.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).....	35
4.2.2. Espectroscopía Raman.....	39
4.3. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ , impregnados a pH=7.0 y pH=9.0.....	41
4.3.1. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ , ERD-UV-vis.....	41
4.3.2. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ , espectroscopía Raman.....	41
4.4. Conclusiones.....	41
Capítulo 5.....	43
5. Evaluación catalítica.....	44
5.1. Evaluación catalítica en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiWS soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0.....	44
5.2. Evaluación catalítica en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiWS soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0.....	45
5.3. Conclusiones.....	47
6. Referencias.....	49

Índice de abreviaturas y acrónimos.

BET	Brunauer–Emmett–Teller.
BJH	Barrett, Joyner y Halenda.
BP	bifenilo.
CHB	ciclohexilbenceno.
CUS	Coordinative Unsaturated Sites, sitios coordinativos insaturados.
DBT	dibenzotiofeno.
ERD	Espectroscopía de Reflectancia Difusa.
FID	Flame Ionization Detector, detector de ionización de flama.
HCR	hydrocracking.
HDN	hidrodesnitrogenación.
HDS	hidrodesulfuración.
HDT	hidrotratamiento.
HID	hidrogenación.
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry, (Unión Internacional de Química Pura y Aplicada).
pcc	punto de carga cero.
SO _x	óxidos de azufre.
STM	Scanning Tunneling Microscopy, microscopía de efecto túnel.

Índice de figuras.

Figura 1. Mecanismo de reacción propuesto para la HDS de dibenzotiofeno.	5
Figura 2. Esquema representativo de las distintas fases presentes en un catalizador soportado en alúmina.	7
Figura 3. Imágenes STM de Co–Mo–S (A), MoS ₂ (C), Ni–Mo–S (D) y un modelo con esferas de la monocapa Co–Mo–S (B), adaptado.	8
Figura 4. Modelos representativos de fases Ni(Co)Mo(W)S.	9
Figura 5. Tipos de isotermas de adsorción encontradas para adsorción de N ₂	23
Figura 6. Formas de histéresis de isotermas de adsorción encontradas por adsorción de N ₂	24
Figura 7. Isotherma de adsorción - desorción del soporte Al ₂ O ₃	25
Figura 8. Isotherma de adsorción - desorción del soporte MgO-Al ₂ O ₃	25
Figura 9. Potencial ζ del soporte de Al ₂ O ₃	27
Figura 10. Potencial ζ del soporte MgO-Al ₂ O ₃	27
Figura 11. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C.	31
Figura 12. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.	31
Figura 13. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C.	33
Figura 14. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.	33
Figura 15. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C.	34
Figura 16. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C.	35
Figura 17. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C.	36
Figura 18. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.	36

Figura 19. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C. 38

Figura 20. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C. Ampliación de 500 a 1100 nm. 38

Figura 21. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C. 39

Figura 22. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C. 40

Índice de tablas.

Tabla 1. Nomenclatura de los soportes sintetizados.	16
Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados en el soporte de MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0.	18
Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados en el soporte de MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0.	18
Tabla 4. Comparación de resultados del análisis por fisisorción de N ₂	26
Tabla 5. Especies depositadas en los catalizadores NiW/MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0 y pH=9.0, secos a 120°C y calcinados a 400°C. Determinados por ERD UV-vis.	41
Tabla 6. Especies depositadas en los catalizadores NiW/MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0 y pH=9.0, secos a 120°C y calcinados a 400°C. Determinados por espectroscopía Raman.	41
Tabla 7. Resumen de la evaluación de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=7.0 en la hidrodesulfuración de DBT.	45
Tabla 8. Resumen de la evaluación de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al ₂ O ₃ impregnados a pH=9.0 en la hidrodesulfuración de DBT.	47

Resumen.

En este trabajo de tesis se describe el estudio de la actividad de catalizadores de NiW soportados en Al_2O_3 modificada con MgO y se evalúan en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. La optimización de los catalizadores se realizó variando la relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})= 0.3, 0.4$ y 0.5 y el pH de impregnación con valores de $\text{pH}=7.0$ y 9.0 .

Un soporte de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ con 5 % mol de MgO se sintetizó por el método sol-gel y se caracterizó por fisisorción de N_2 y potencial ζ con el fin de evaluar el efecto de la adición de MgO a la Al_2O_3 . Las especies de Ni y W se depositaron en el soporte de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores obtenidos fueron caracterizados en estado óxido durante las etapas de secado y calcinación por espectroscopías de UV-vis y Raman. En los catalizadores, las especies identificadas de Ni fueron $\text{Ni}^{2+}_{(\text{Oh})}$, $\text{Ni}^{2+}_{(\text{Oh-d})}$ y $\text{Ni}^{2+}_{(\text{Td})}$, mientras que las especies observadas de W fueron WO_4^{2-} y $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

En el Capítulo 1 se presenta la introducción, el marco teórico, los objetivos y la justificación del trabajo.

En el Capítulo 2 se describe la metodología para la síntesis de los soportes de Al_2O_3 y de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ así como su caracterización. También se presenta el procedimiento para la síntesis de los catalizadores de NiW soportados en $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ y su caracterización.

En el Capítulo 3 se explican los resultados de la caracterización de los soportes de Al_2O_3 y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Los gráficos de las isothermas de adsorción-desorción y de potencial ζ se muestran con el fin de identificar las diferencias y similitudes cuando el MgO es adicionado a la Al_2O_3 y de esta manera relacionarlo con la distribución de las especies Ni y W que se colocan en la superficie del soporte para poder explicar los resultados de la evaluación catalítica.

En el Capítulo 4 se explican los resultados de los espectros de reflectancia difusa UV-vis y Raman de los catalizadores NiW soportados en $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ a un pH de impregnación de 7.0 y 9.0 variando la relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ en los catalizadores secos y en los calcinados. En este apartado, se discute sobre las especies presentes en la superficie del catalizador, sus geometrías locales así como la interacción entre el soporte y el promotor Ni denominada espinela.

Finalmente, en el Capítulo 5 se discuten los resultados de la evaluación catalítica comparando las velocidades de reacción con el catalizador industrial y se discute el efecto de la temperatura.

Capítulo 1.

- 1.1. Introducción.
- 1.2. Marco teórico.
- 1.3. Justificación.
- 1.4. Objetivos.

1.1. Introducción.

Durante la combustión de la gasolina y el diésel se producen óxidos de azufre SO_x ^[1], los cuales producen daño tanto a los materiales de construcción como a los seres vivos. Los óxidos de azufre interactúan con el agua del medio ambiente y producen H_2SO_4 . Esto origina la lluvia ácida, la cual ocasiona la corrosión de Fe, Zn y acero, y daña los materiales de construcción carbonatados como el mármol y las calizas ^[2]. La lluvia ácida contribuye a acidificar los ríos, lagos y mares modificando el desarrollo de la vida en esos ecosistemas. Además, la lluvia ácida, altera la cadena alimenticia y disminuye el pH de los suelos carentes de CaCO_3 . En los seres humanos, las emisiones de SO_x menores a 25 mg/Kg de aire afectan a los ojos y a la parte alta del sistema respiratorio. Mientras que una exposición prolongada pueden originar problemas respiratorios.

Esta problemática ambiental lleva a aplicar leyes sobre el contenido de azufre en los combustibles diésel y gasolina que deben cumplir con la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 ^[3]. Esta norma establece un máximo 15 mg/Kg de azufre en diésel y un máximo 80 mg/Kg de azufre en gasolinas en el año 2009. Sin embargo, el diésel y las gasolinas comerciales no lo cumplen.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) permite eliminar el azufre presente en los combustibles utilizando hidrógeno y un catalizador^[4]. Generalmente, los catalizadores empleados en la HDS son sulfuros de molibdeno (MoS_2) o de tungsteno (WS_2) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y promovidos por Ni.

Topsøe ^[5] explica que la actividad de catalizadores de MoS_2 o WS_2 promovidos por Ni depende de la formación de las fases activas NiMoS o NiWS. En donde los átomos del promotor Ni se encuentran localizados en las orillas de las láminas de MoS_2 ó WS_2 . El efecto promotor del Ni es importante debido a que este metal ocasiona un efecto sinérgico en la actividad de los catalizadores de HDS.

Diferentes especies activas NiWS pueden ser formadas dependiendo del soporte y de las interacciones con las especies de $\text{W}^{6+}/\text{Ni}^{2+}$. A su vez, el tipo de polioxoanión formado depende de la concentración de cada uno de los metales, del pH de impregnación y del soporte utilizado. Debido a lo anterior, una de las principales opciones para aumentar la actividad de catalizadores de HDS consiste en el uso de nuevos soportes que reemplacen el soporte tradicional de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ o con la modificación del soporte de Al_2O_3 agregando un aditivo u otros óxidos.

El objetivo de la presente tesis es evaluar la influencia de la adición de MgO al soporte de Al_2O_3 en la actividad de catalizadores NiW en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT). Para ello, en esta tesis se estudiaron el efecto de la cantidad de Ni y del pH de impregnación.

1.2. Marco teórico.

1.2.1. Proceso de hidrotratamiento (HDT).

El hidrotratamiento es un proceso que se utiliza para mejorar la calidad de los combustibles. Durante este proceso se realiza una hidrogenación catalítica, en la cual se isomerizan o se saturan los hidrocarburos insaturados y se remueven S, N, O y metales de diferentes corrientes de petróleo en una refinería.

1.2.2. Proceso de hidrodesulfuración (HDS).

Los destilados de petróleo contienen alrededor de 1 a 3% p/p contenido de azufre, el cual se encuentra formando compuestos organoazufrados, tales como el tiofeno, benzotiofeno, dibenzotiofeno, alquildibenzotiofenos, etc.

Los catalizadores comúnmente utilizados en HDS son los $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ y los $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ que bien pueden hidrogenar o hidrogenolizar y eliminar el azufre de las moléculas organoazufradas. La reactividad de estas moléculas en la hidrodesulfuración depende del tamaño molecular y de la estructura del compuesto que contenga el azufre. Así el orden de magnitud en velocidades de desulfuración ha sido reportado por Nag et al.^[6] de la siguiente manera: tiofeno > benzotiofeno > dibenzotiofeno. Esto sugiere que la molécula de dibenzotiofeno es más difícil de desulfurar y por esto, esta molécula se utiliza como molécula representativa para evaluar la actividad de catalizadores.

En el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno pueden ocurrir dos mecanismos^[4], como se muestra en la Figura 1:

1. En hidrogenólisis o de desulfuración directa, el dibenzotiofeno se desulfura para producir bifenilo (BP) y H_2S . Posteriormente, el bifenilo se hidrogena para producir ciclohexilbenceno (CHB) y en una hidrogenación consecutiva producir dicitclohexano.
2. En la hidrogenación, el DBT forma tetrahidrodibenzotiofeno, este se desulfura para obtener ciclohexilbenceno y dicitclohexano.

1.2.4. Catalizadores utilizados en la hidrodesulfuración (HDS).

Los catalizadores más utilizados para el hidrotreatmento ^[9] son los de CoMo, NiMo, NiW con concentraciones aproximadas de 1-4%p/p de Co y Ni, 8-16% p/p de Mo y de 12-25 % p/p de W. Los catalizadores de CoMo son buenos para HDS pero no para hidrogenación (HID), ni para reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN), por lo tanto, consumen poco hidrógeno. Los catalizadores de NiMo son más eficientes para reacciones de HDN e HID, por lo que su consumo de H₂ es alto. Los catalizadores de NiW presentan mayor actividad de hidrogenación aromática y procesos de hidrocracking (HCR) ^[9].

La cantidad de W que debe emplearse al sintetizar un catalizador debe ser la necesaria para optimizar el tamaño y la dispersión de las láminas de WS₂. Existe una relación óptima Ni/(Ni+W) que depende de la concentración total de los sitios del borde WS₂ que son necesarios para lograr la fase activa NiWS. Dependiendo del soporte, se pueden formar fases no activas como el Co₃O₄ y el NiAl₂O₄, cuando se usa Co o Ni como promotor, respectivamente. Por lo que es necesario estudiar la cantidad óptima de Ni. Es por ello que en este trabajo se estudia el efecto de la relación molar Ni/(Ni+W)= 0.3, 0.4 y 0.5.

Los catalizadores utilizados en procesos de HDS consisten de una fase activa, un promotor y un soporte ^[9].

1.2.4.1. Fase activa.

Los catalizadores para hidrodesulfuración están basados en sulfuros de metales de transición como fase activa. Con el fin de obtener la fase activa, los metales o polioxometalatos se sulfuran con una mezcla de H₂S/H₂ a alta temperatura. Entre los modelos que explican la actividad catalítica, el modelo de Topsøe ^[5] es el más aceptado.

1.2.4.1.2. Modelo que explica la actividad de catalizadores de hidrodesulfuración.

Topsøe ^[10,11] sugiere que después de la activación del catalizador por sulfuración, algunos átomos promotores pueden estar presentes en el soporte como sulfuros formando fases inactivas como el Co₉S₈, las cuales deben evitarse.

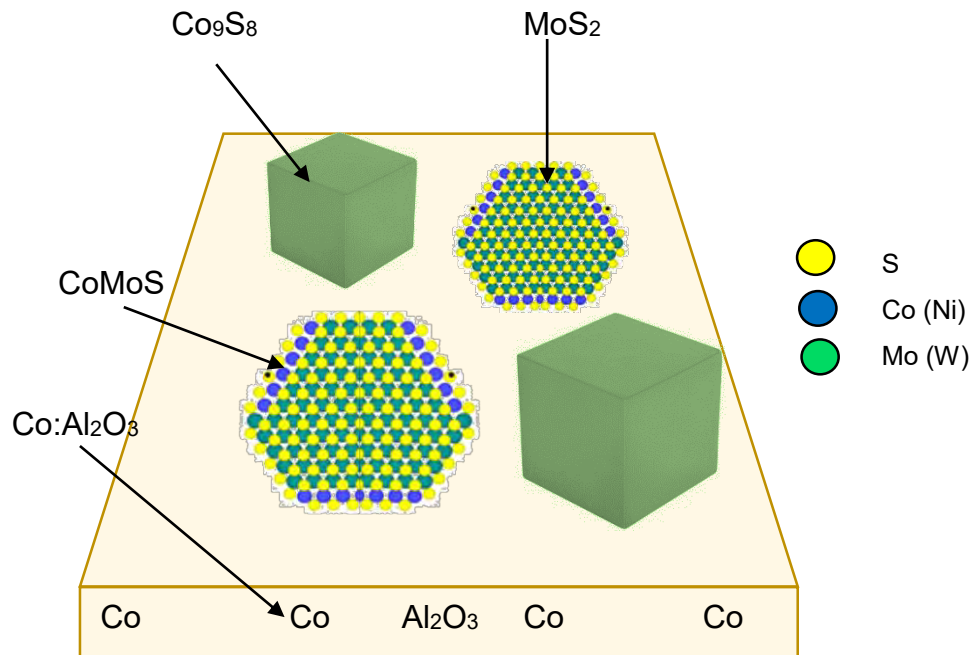


Figura 2. Esquema representativo de las distintas fases presentes en un catalizador soportado en alúmina. [12]

Al formar la fase CoMoS (NiWS), se involucran láminas simples o múltiples de los precursores sulfurados. Las láminas formadas poseen forma hexagonal con bordes intercalados, saturados de Mo(W) y de S . Cerca del borde saturado de S , se encuentran los sitios BRIM que contienen azufre y poseen carácter metálico, estos sitios fueron detectados por microscopía de efecto túnel (STM).

La formación de fases activas NiWS dependen de los parámetros de preparación y activación, la presencia de aditivos, el tipo de soporte y la concentración de los metales. Por lo tanto, las láminas pueden ser del tipo I o del tipo II. Las estructuras tipo I son monocapas de WS_2 que interactúan fuerte con el soporte generando enlaces W-O-Al , de ésta manera, el W interactúa con la alúmina a través de los grupos OH^- durante la preparación del catalizador, estas estructuras son menos activas que las tipo II^[13]. Las estructuras tipo II interactúan débilmente con el soporte, y están formadas por multicapas de MoS_2 . La lámina ubicada en la parte superior es la que posee más sitios BRIM disponibles, los cuales se muestran en la Figura 3.

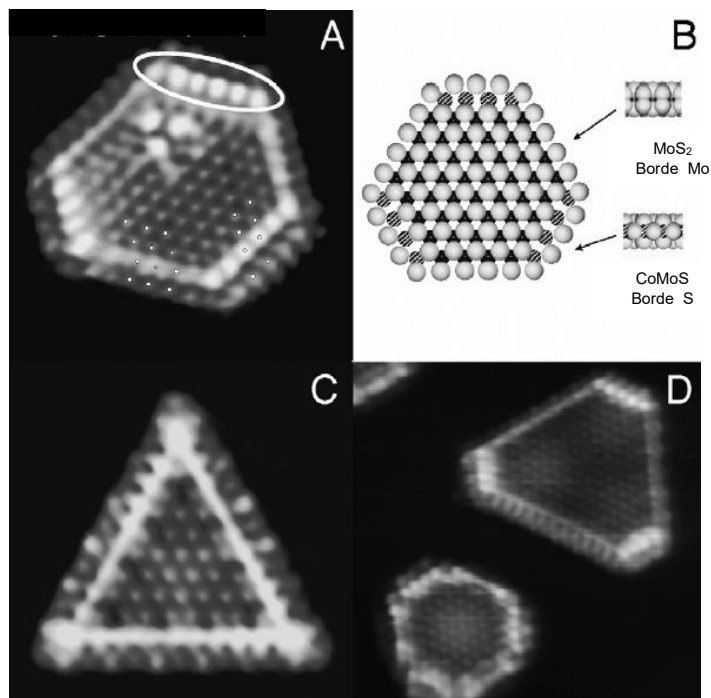


Figura 3. Imágenes STM de Co–Mo–S (A), MoS₂ (C), Ni–Mo–S (D) y un modelo con esferas de la monocapa Co–Mo–S (B), adaptado. [5,14,15,16]

Los sitios BRIM se pueden observar con apariencia brillante en la Figura 3. El Ni se localizan en las orillas vecinas a los sitios BRIM, dichos sitios, debido a su carácter metálico pueden enlazarse al azufre de los reactantes que pueden estar impedidos estéricamente. Debido a la composición de los sitios BRIM, no se pueden envenenar con H₂S. Sin embargo, los sitios vecinos con protones ácidos interactúan fuertemente con moléculas de nitrógeno, por ésta razón la hidrogenación puede ser inhibida por dichas moléculas.

El modelo CoMoS (NiWS) es el único modelo basado en estudios *in-situ* del estado activado de catalizadores promovidos, tiene la ventaja de relacionar la promoción con la cantidad de Co(Ni) en la estructura CoMoS (NiWS).

En este modelo, los átomos de molibdeno se comportan como ácidos de Lewis con un orbital *d* desocupado, estos átomos metálicos en el borde de MoS₂ (WS₂) pueden ser total o parcialmente sustituido por átomos de Ni o Co. En consecuencia, una gran cantidad de sitios potencialmente activos pueden existir en estos catalizadores. Puesto que la naturaleza del sitio activo aún no se ha determinado, se ha convenido que los sitios activos están localizados a lo largo de la periferia de las partículas de catalizador y pueden involucrar ambos bordes del metal y del azufre, esquinas y sitios BRIM de carácter metálico [9] como lo indica la Figura 4.

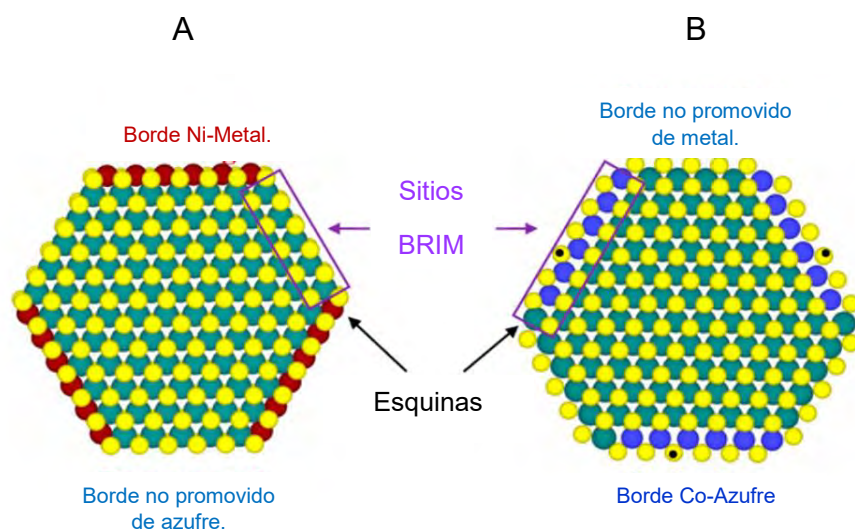


Figura 4. Modelos representativos de fases Ni(Co)Mo(W)S.

Colores del esquema: violeta, cobalto; rojo, níquel; verde, molibdeno (tungsteno); amarillo, azufre y negro, hidrógeno ^[17].

En la fase NiMoS (NiWS), los átomos de níquel reemplazan a los átomos de molibdeno (tungsteno) en el borde metálico (Figura 4 A). En la fase CoMoS, los átomos de cobalto reemplazan a los átomos de molibdeno en la orilla de MoS₂ (Figura 4 B).

De esta manera, la promoción puede suceder en el borde de azufre o el borde de molibdeno. Los bordes y las esquinas están en la categoría de sitios coordinativos insaturados (CUS en inglés, Coordinative Unsaturated Sites) formados por la remoción de azufre y sustituyendo con hidrógeno molecular. Los sitios BRIM no requieren insaturaciones y poseen características metálicas ^[17].

Cuando el hidrógeno se encuentra en los sitios de borde vecinos en forma de -SH, la transferencia de hidrógeno puede llevarse a cabo. La molécula se puede hidrogenar y en ese momento romper el anillo en los sitios BRIM.

Por lo tanto se puede proponer la manera en que ocurre la hidrodesulfuración en estos sitios; primero, el DBT se hidrogena por medio de los hidrógenos del borde NiMoS(NiWS rompiendo el enlace C-S y segundo, el anillo abierto reacciona con los sitios BRIM que poseen azufres de carácter metálico y se pueden enlazar al azufre de la molécula de reactante ^[9].

Efecto del pH.

La modificación del pH de la solución de impregnación permite cambios en las estructuras de las especies de W soportadas en estado óxido.

Las especies de W dependen del pH de la solución de impregnación y de la concentración [18,19].

En solución, se pueden formar 12 especies de W en función al pH: WO_4^{2-} , HWO_4 , $\text{W}_2\text{O}_4(\text{OH})^{3-}$, $\text{W}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{4-}$, $\text{HW}_4\text{O}_{12}(\text{OH})_4^{3-}$, $\text{W}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{6-}$, $\text{HW}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{5-}$, $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{10-}$, $\text{H}_3\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{9-}$, $\text{H}_4\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{8-}$, $\text{H}_5\text{W}_{12}\text{O}_{42}^{7-}$ y $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ [20].

En este trabajo se utilizó un pH de impregnación $\text{pH}=7.0$ y un $\text{pH}=9.0$, con los cuales predominan las especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ y WO_4^{2-} , respectivamente [20]. Por otro lado, durante la impregnación de las especies de W, el soporte posee un punto de carga cero que modifica las especies depositadas.

1.2.4.2. Promotor.

Un promotor es un metal que se le agrega al catalizador para promover o estabilizar una estructura activa que permite aumentar la velocidad de reacción, la actividad, la selectividad o la resistencia a la desactivación.

Efecto del promotor Ni.

El níquel es un promotor en catalizadores que contiene tungsteno. El efecto del Ni es incrementar la velocidad de reacción. En catalizadores de hidrodesulfuración, el Ni se encuentra localizado en las orillas de las láminas WS_2 para formar fases activas de NiWS. En catalizadores $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ para HDS de tiofeno, el efecto sinérgico del Ni permite aumentar alrededor de 30 veces la velocidad de HDS en tiofeno en comparación a un catalizador $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, la adición de Ni favorece la dispersión de especies de WS_2 [21]. Generalmente, la relación molar entre el promotor (Co o Ni) y el metal (W o Mo) es menor a 0.4 [4]. Al incrementar la concentración de los átomos promotores, la actividad catalítica incrementa significativamente y típicamente pasa a un máximo de relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ de 0.3 a 0.5 [9]. En el sistema $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, la mejor relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})$ ha sido de 0.4 en la hidrodesulfuración de tiofeno [21].

El comportamiento del promotor depende de la influencia de distintas variables tales como método de preparación, procedimiento de activación, modificaciones al soporte, modificación de pH y esto puede llevar a la presencia de diversas estructuras NiWS. Además de otras estructuras no deseadas producto de la interacción del promotor con el soporte como las espinelas NiAl_2O_4 o NiMgO_2 .

En esta tesis se estudiará el efecto de distintas concentraciones molares de Ni/(Ni+W) de 0.3, 0.4 y 0.5, con el fin de determinar la mejor relación para la reacción de HDS de DBT.

1.2.4.3. Soporte.

El soporte es un material poroso cuya función principal es dispersar la fase activa, proporcionar estabilidad térmica y mecánica. El soporte presenta relevancia en catalizadores heterogéneos ya que en él se deposita la fase activa y le proporciona la resistencia mecánica al catalizador [22]. Los soportes generalmente utilizados en procesos de hidrotreatmento son de Al₂O₃, sílica- Al₂O₃, sílica, zeolitas; con áreas superficiales entre 100 a 300 m²/g. Las velocidades de reacción de hidrotreatmento dependen de la difusión en los poros del catalizador [9]. El tamaño y la forma del poro son muy importantes de considerar ya que puede haber deposición de metales o formación de coque en los poros.

El soporte de Al₂O₃.

La alúmina es el soporte más utilizado en catalizadores industriales debido a sus propiedades texturales, mecánicas y su costo [22]. La γ -alúmina industrial tiene de área superficial 270 m²/g [21].

El soporte de Al₂O₃ modificado con MgO.

Los soportes ácidos como los de SiO₂-Al₂O₃ presentan la desventaja de que son propensos a la desactivación por coque [4]. Brunn et al [23] han reportado que la tendencia a la formación de coque depende de las propiedades ácidas del catalizador más que de su distribución de poros. El soporte de MgO o Al₂O₃-MgO contiene un gran número de sitios básicos que pueden inhibir la formación de coque.

Los catalizadores de NiMo soportados en MgO-Al₂O₃ con concentraciones de 5, 10 y 20 % mol de MgO han sido reportados activos en la HDS. El catalizador que contiene 5%mol de MgO es el más activo en la HDS de dibenzotiofeno [24]. El uso de este soporte requiere analizar la concentración atómica óptima de Ni ya que las propiedades básicas del soporte pueden disminuir el mecanismo de HID que ocurre al mismo tiempo que la HDS [24].

El soporte Al₂O₃-MgO [28] ha sido anteriormente preparado por el método de coprecipitación con NH₄OH obteniendo áreas superficiales del catalizador en estado óxido desde 151 hasta 212 m²/g. Por lo que el método de precipitación no proporciona áreas superficiales óptimas comparadas con catalizadores industriales.

El método sol-gel es una técnica que permite obtener sólidos con alta pureza y homogeneidad a escala molecular ^[29]. El método sol-gel se utilizó para la síntesis de los soportes. Este método es una ruta coloidal donde las partículas se unen ordenadamente como un gel y no desordenadamente como un precipitado ^[30]. De ésta manera, por su homogeneidad y debido a que permite la síntesis de soportes con mayor área superficial el método sol-gel fue utilizado en la presente tesis.

Se ha reportado que los catalizadores NiMo soportados en MgO-Al₂O₃ con concentraciones de 5 y 20% mol de Al₂O₃ mostraron una fuerte interacción Ni-Soporte y Mo- Soporte durante la impregnación ^[25] así que en catalizadores NiW conviene analizar si existen interacciones entre los precursores y el soporte.

El soporte con MgO permite una alta dispersión de W y de Ni. Sin embargo, el MgO forma una estructura de NiMgO₂ denominada espinela ^[26]. La cual disminuye la formación de las fases activas NiWS de las cuales depende la actividad ^[27]. Debido a lo anterior, en ésta tesis se estudiará el efecto de la modificación de un soporte de Al₂O₃ con MgO en catalizadores NiW.

1.3. Objetivos.

1.3.1. Objetivo general.

Estudiar los catalizadores NiW en reacciones de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno por medio de la modificación del soporte de Al_2O_3 agregando MgO, la variación de la relación molar de Ni/(Ni+W) y la modificación del pH de impregnación.

1.3.2. Objetivos específicos.

1.3.2.1. Sintetizar un soporte de MgO- Al_2O_3 con propiedades adecuadas para el proceso de HDS.

1.3.2.2. Estudiar las interacciones Ni-W en estado óxido de los catalizadores NiW/MgO- Al_2O_3 .

1.3.2.3. Evaluar el efecto del pH de impregnación sobre la distribución de las especies y su contribución a la formación de las fases activas NiWS.

1.3.2.4. Estudiar el efecto del aumento de relación molar de Ni/(Ni+W) sobre las especies depositadas en la superficie.

1.3.2.5. Evaluar los catalizadores en la HDS de dibenzotiofeno y comparar su actividad con la obtenida para un catalizador industrial.

1.4. Justificación.

La investigación que se presenta en este trabajo de tesis se realiza para estudiar un catalizador de NiW soportado en MgO-Al₂O₃ a fin de aumentar la dispersión y la formación de fases activas NIWS de las que depende la actividad de hidrodesulfuración.

En este trabajo se estudia la interacción entre el soporte de óxidos mixtos de MgO-Al₂O₃ y las diferentes relaciones molares entre los precursores Ni y W a distintas condiciones de pH, aplicándolo en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno como un compuesto modelo azufrado y refractario.

Los beneficiarios directos son los seres vivos ya que contar con un catalizador que cumpla con la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 y se aplique industrialmente mejoraría la calidad del aire, se evitaría el deterioro de las construcciones y de los cultivos, se reduciría la acidez de los cuerpos de agua y su consiguiente daño a su flora y fauna.

La propuesta es factible porque se ha mencionado en el marco teórico que las propiedades superficiales del soporte comercial γ -Al₂O₃ se modifican con la adición de óxido de magnesio de carácter alcalino, esto lleva a que las interacciones Ni-W-soporte cambien por el aumento de dispersión de los precursores y a que se modifique la hidrogenación de los productos de reacción, por lo que debe encontrarse la relación molar óptima Ni/(Ni+W) y el pH donde la formación de los polioxoaniones de tungsteno permitan mejorar la actividad.

Capítulo 2.

2. Metodología.

2. Metodología.

En este capítulo se mencionan los procedimientos para la síntesis y caracterización de los soportes de MgO-Al₂O₃. Así como la síntesis y caracterización en estado óxido de los catalizadores. Finalmente, se mencionan las condiciones de reacción de la evaluación catalítica y el análisis de los productos de reacción.

2.1. Síntesis de los soportes.

2.1.1. Soporte de Al₂O₃.

El soporte se preparó por el método sol-gel, 20 g de isopropóxido de aluminio (Al (OC₃H₇)₃) se disolvieron en 200 mL de 1-propanol. La disolución se colocó a reflujo durante 6 horas. Posteriormente, se dejó enfriar y se adicionó agua desionizada por goteo para obtener el gel por hidrólisis. El gel se secó a 100°C y se molió en un mortero. El sólido se secó de nuevo a 120°C por 4 horas y finalmente se calcinó a 550°C por 4 horas, utilizando rampas de temperatura de 5°C/min.

2.1.2. Síntesis del soporte MgO-Al₂O₃.

El óxido mixto de 5% mol MgO-95% mol Al₂O₃ se sintetizó por el método sol-gel, 0.6 g de etóxido de magnesio (MgOC₂H₅) se disolvieron en 6 mL de metanol. Al mismo tiempo, 40 g de isopropóxido de aluminio (Al(OC₃H₇)₃) se disolvieron en 400 mL de isopropanol. Ambas disoluciones se colocaron por separado a reflujo durante 4.5 horas. Cuando estas fueron homogéneas se mezclaron y se continuó el reflujo 4 horas más. Luego, se dejó enfriar y se adicionó agua desionizada por goteo para obtener el gel por hidrólisis. El gel se secó a 100°C y se molió en un mortero. Este se secó de nuevo a 120°C por 4 horas y finalmente se calcinó a 550°C por 4 horas, utilizando rampas de temperatura de 5°C/min. La nomenclatura de los soportes sintetizados se presenta en la Tabla 1.

Tabla 1. Nomenclatura de los soportes sintetizados.

Nomenclatura	Composición del soporte
Al ₂ O ₃	100% mol Al ₂ O ₃
MgO-Al ₂ O ₃	5% mol MgO, 95% mol Al ₂ O ₃

2.2. Caracterización de los soportes.

2.2.1. Fisisorción de N₂.

La adsorción de N₂ a 77 K se utiliza para determinar el área superficial del soporte, así como para caracterizar su estructura porosa. Los soportes se caracterizaron en un equipo Micromeritics ASAP 2020. Antes del análisis, la muestra seca y calcinada se pulverizó. Posteriormente, 0.100 g de muestra se desgasificó a 300°C por 4h y una P=30µmHg. El área superficial específica se obtuvo usando la ecuación Brunauer-Emmet-Teller (BET). El volumen promedio de poro se obtuvo por el método BJH a partir de la isoterma de adsorción por medio de una extrapolación.

2.2.2. Potencial ζ.

El potencial ζ permite conocer el pH de la superficie del soporte conocido como pcc. o punto de carga cero. Las mediciones de potencial ζ se realizaron usando un equipo Malvern ZetaSizer Nano ZS90. Para ello, 0.0025 g de soporte se dispersaron en 25 mL de una solución electrolítica de NaNO₃ 0.01 M a 25°C. El pH se ajustó con soluciones acuosas de NH₃ 0.01M y HNO₃ 0.01M, respectivamente. Los resultados se analizaron graficando potencial ζ en función del pH.

2.3. Síntesis de los catalizadores de NiW/MgO-Al₂O₃.

Dos series de catalizadores impregnados a pH=7.0 y 9.0 fueron preparadas por co-impregnación húmeda con 25% p/p de WO₃ y relaciones molares de Ni/(Ni+W)= 0.3, 0.4 y 0.5.

Para impregnar 1 g de catalizador con 25% p/p de WO₃ se pesaron 0.3671 g de (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀•XH₂O. Para la variación molar de Ni/(Ni+W), se pesaron los siguientes gramos de Ni(NO₃)₂•6H₂O.

Ni/(Ni+W) =0.3 0.18 g de Ni(NO₃)₂•6H₂O.

Ni/(Ni+W) =0.4 0.28 g de Ni(NO₃)₂•6H₂O

Ni/(Ni+W) =0.5 0.42 g de Ni(NO₃)₂•6H₂O.

La solución de impregnación fue preparada disolviendo las sales de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y de metatungstato de amonio (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀•XH₂O en agua desionizada a pH=7.0 y con el pH ajustado a 9.0 con NH₃ en solución

acuosa (0.01M). Después de la impregnación, los catalizadores se secaron a 120°C por 12 h y se calcinaron a 400°C por 4 h, con rampas de temperatura de 5°C/min. Las Tablas 2 y 3 presentan la nomenclatura de los catalizadores sintetizados. Las letras S y C indican que el catalizador se encuentra seco o calcinado, respectivamente.

Tabla 2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados en el soporte de MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0.

Nomenclatura	Composición del catalizador
0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.3, seco
0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.4, seco
0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.5, seco
0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.3, calcinado
0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.4, calcinado
0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=7 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.5, calcinado

Tabla 3. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados en el soporte de MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0.

Nomenclatura	Composición del catalizador
0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.3, seco
0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.4, seco
0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -S	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.5, seco
0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.3, calcinado
0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.4, calcinado
0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃ pH=9 -C	Relación molar Ni/(Ni+W) =0.5, calcinado

2.4. Caracterización de los catalizadores en estado óxido.

Existen dificultades para definir la relación entre estructura y actividad debido a los problemas que existen con la caracterización de los catalizadores. Con ayuda de la espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis) y Raman se estudiaron las especies superficiales de Ni y W formadas durante la impregnación y la calcinación.

2.4.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).

En un análisis por espectrometría de reflectancia difusa existen dos formas de la radiación reflejada de una muestra, la radiación especular reflejada y radiación reflejada de manera difusa. La radiación reflejada de manera difusa, llega al detector y es convertida en un espectro similar al espectro de absorbancia en la espectrometría de transmitancia ^[31].

El modelo propuesto por Kubelka y Munk ^[32] describe la radiación reflejada de manera difusa. La reflectancia de la muestra es análoga a la transmitancia en la ecuación de Beer-Lambert.

Cuando la profundidad de la muestra es infinita, la reflectancia de la muestra a profundidad infinita (R_{∞}) es:

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

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se obtuvieron en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 35 equipado con una esfera de integración. La referencia utilizada es un Spectralon SRS-99-010 (99% de reflectancia). Los espectros se obtuvieron a longitudes de onda entre 200 y 1100 nm con 1 nm de resolución, slit de 1 y velocidad de 960 nm/min. Los datos se muestran usando la función de Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$.

2.4.2. Espectroscopía Raman.

Un espectro Raman se obtiene irradiando una muestra con un láser que puede ser de radiación monocromática dentro de la región visible o con radiación infrarroja. Durante la radiación, el equipo registra la radiación dispersada cuando el campo eléctrico de la radiación interacciona con la nube electrónica de un enlace de analito induciendo un momento dipolar ^[33]. Las ventajas de la espectroscopía Raman son que informa sobre la estructura de compuestos inorgánicos como los enlaces, metal-oxígeno M-O, que son las especies que se forman con los precursores en estado óxido en los catalizadores.

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. Los sólidos fueron pulverizados y homogeneizados. Posteriormente, una muestra de aproximadamente 0.05 g. se compactó dentro del contenedor de la muestra del equipo hasta obtener una superficie plana. El barrido de las muestras se realizó con

10 escaneos, con una potencia láser entre 100-200 mW, en un intervalo entre 1200-100 cm^{-1} y una resolución de 16-2 cm^{-1} .

2.5. Evaluación catalítica y análisis de los productos de reacción.

Los catalizadores calcinados se activaron por sulfuración con un flujo de al 10% v/v $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a 400°C, P= 1 bar.

La evaluación catalítica por HDS de dibenzotiofeno se realizó en un micro reactor de flujo continuo utilizando 0.0500 g de catalizador con una alimentación de una gasolina sintética con flujo de 0.3 cm^3/min con una concentración de 500 ppm de azufre en forma de DBT disueltas en heptano, un flujo de H_2 de 35 cm^3/min a una P=30 bar. Las muestras se tomaron a diferentes temperaturas de 280, 300, 320 y 340°C cada dos horas. Los productos de reacción se analizaron utilizando un cromatógrafo de gases Perkin Elmer AutoSystem XL equipado con una columna capilar ULTRA2 de longitud de 24 m y diámetro interno de 0.32 mm con un detector de ionización de flama, FID, utilizando dodecano como estándar interno.

La constante de velocidad y la velocidad de reacción, se estimaron considerando una cinética de reacción de primer orden que depende de la concentración de dibenzotiofeno (DBT) [9]:

$$\frac{-dC_{DBT}}{dt} = kC_{DBT} \quad (2)$$

La expresión de la conversión de DBT:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} \quad (3)$$

Al sustituir la C_{DBT} de (3) en (2) se obtiene que:

$$k = \frac{-\ln(1 - X_{DBT})}{t} \quad (4)$$

Conociendo la igualdad de t:

$$t = \frac{(V)(C_{DBT_0})}{(F_{DBT_0})} \quad (5)$$

Donde F_{DBT} = flujo molar inicial de DBT en $\frac{\text{mol}}{\text{s}}$

De ésta manera, al sustituir la ecuación (5) en la (4), reordenando los términos:

$$k = \frac{-(F_{DBT_0}) \ln(1 - X_{DBT})}{(V)(C_{DBT_0})} \quad (6)$$

Sustituyendo el volumen (V) por la masa del catalizador (m_c), con el supuesto de la densidad del catalizador es 1g/cm^3 , se obtiene la expresión de la constante de velocidad para HDS de dibenzotiofeno (7):

$$k = \frac{-(F_{DBT_0}) \ln(1 - X_{DBT})}{(m_c)(C_{DBT_0})} \quad (7)$$

Para deducir la expresión de velocidad de reacción se tomó en cuenta la expresión de la constante de velocidad (ecuación 7).

Considerando:

$$\frac{-dC_{DBT_0}}{dt} = kC_{DBT_0} \quad (8)$$

$$r_0 = kC_{DBT_0} \quad (9)$$

Sustituyendo la ecuación (7) en (9) y eliminando términos iguales, se obtiene la expresión para la velocidad de reacción en la ecuación (10):

$$r_0 = \frac{-(F_{DBT_0}) \ln(1 - X_{DBT})}{(m_c)} \quad (10)$$

El cálculo de la energía de activación utilizó la ecuación de Arrhenius:

$$k = Ae^{\frac{-Ea}{RT}} \quad (11)$$

Donde:

R es la constante de los gases ideales igual a $1.987 \frac{\text{cal}}{\text{mol K}}$ y Ea es la energía de activación.

De acuerdo a la ecuación (11), aplicándole logaritmo natural a ambos lados de la reacción, se obtiene

$$\ln K = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (12)$$

Al graficar $\ln K$ en función de $1/T$ se obtendrá una línea recta cuya pendiente es igual a $-Ea/R$, despejando del valor de la pendiente se puede obtener la energía de activación.

Capítulo 3.

3. Caracterización de los soportes.

3.1. Fisisorción de N₂.

3.2. Potencial ζ .

3. Caracterización de los soportes.

En este capítulo se mencionan los resultados obtenidos al caracterizar el soporte de referencia de alúmina 100% y el de alúmina modificada con MgO, mediante fisorción de N₂ y potencial ζ .

3.1. Fisorción de N₂.

La superficie total es un criterio que determina la accesibilidad de los sitios activos. La forma de los poros de un catalizador heterogéneo controla los fenómenos de transporte [34].

La caracterización de los soportes por fisorción de N₂ tiene como fin el de estudiar la morfología de los sólidos, donde los precursores serán depositados para su posterior sulfuración. La técnica consiste en determinar una isoterma de adsorción-desorción, que es el volumen de N₂ adsorbido a una presión relativa. La forma de la isoterma de adsorción permite clasificar a los poros y la histéresis formada en la desorción permite conocer la forma del poro del sólido.

La forma de la isoterma de adsorción depende de la textura porosa del sólido. De acuerdo a la IUPAC, la clasificación tiene 6 tipos de isotermas pero sólo 4 son encontradas usualmente para caracterización de catalizadores, Figura 5.

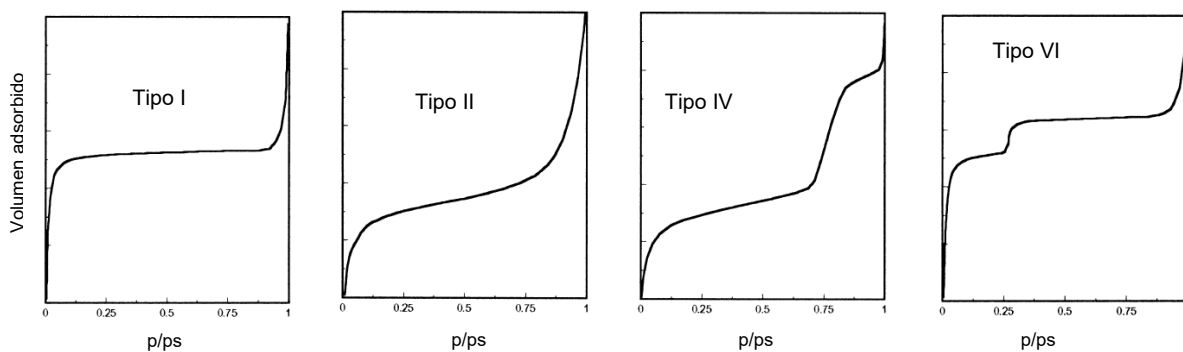


Figura 5. Tipos de isotermas de adsorción encontradas para adsorción de N₂. [35]

La isoterma tipo I corresponde a sólidos microporosos, la tipo II corresponde a sólidos macroporosos, la tipo IV está relacionada a sólidos mesoporosos mientras que la isoterma tipo VI corresponde a ultramicroporos uniformes.

Después de que finaliza la adsorción, el proceso contrario de desorción permite obtener información de la forma del poro que contiene el soporte. Esto es debido al fenómeno de capilaridad que ocurre en el vaciado de los poros. Este fenómeno produce una histéresis. Es decir, la energía para llenar los poros es menor que la energía para vaciar los poros. Cuatro tipos de histéresis reconocidas por la IUPAC se pueden generar, Figura 6.

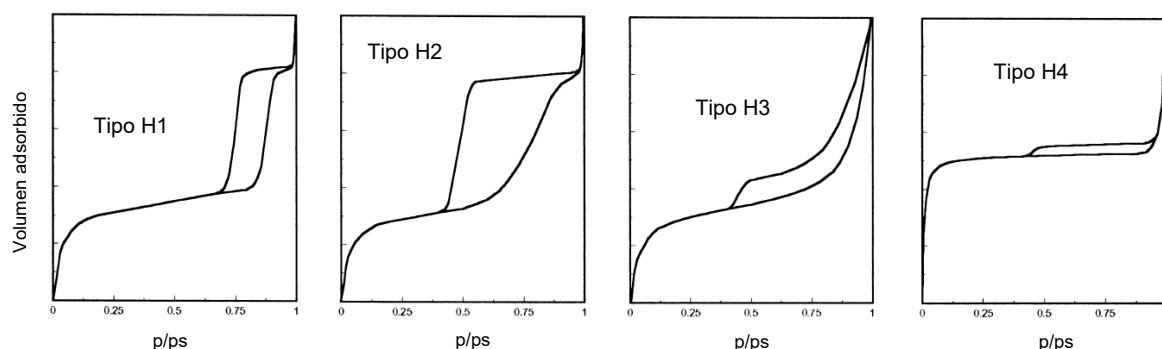


Figura 6. Formas de histéresis de isothermas de adsorción encontradas por adsorción de N_2 . [35]

La histéresis tipo 1 y 2 son características de sólidos con poros cilíndricos. La histéresis tipo 1 se relaciona a poros que tienen una forma y tamaño uniforme. Mientras que en la histéresis 2 se relaciona a poros cilíndricos con tamaño y forma no uniformes.

Las histéresis tipo 3 y 4 son encontradas en sólidos laminados. La histéresis tipo 4 tiene poros de tamaño y forma uniforme. Mientras que la histéresis tipo 3 tiene forma y tamaño no uniforme.

3.1.1. Isothermas de adsorción-desorción de Al_2O_3 y de $MgO-Al_2O_3$.

Las isothermas de adsorción-desorción de Al_2O_3 y de $MgO-Al_2O_3$ se muestran en las Figura 7 y 8, respectivamente:

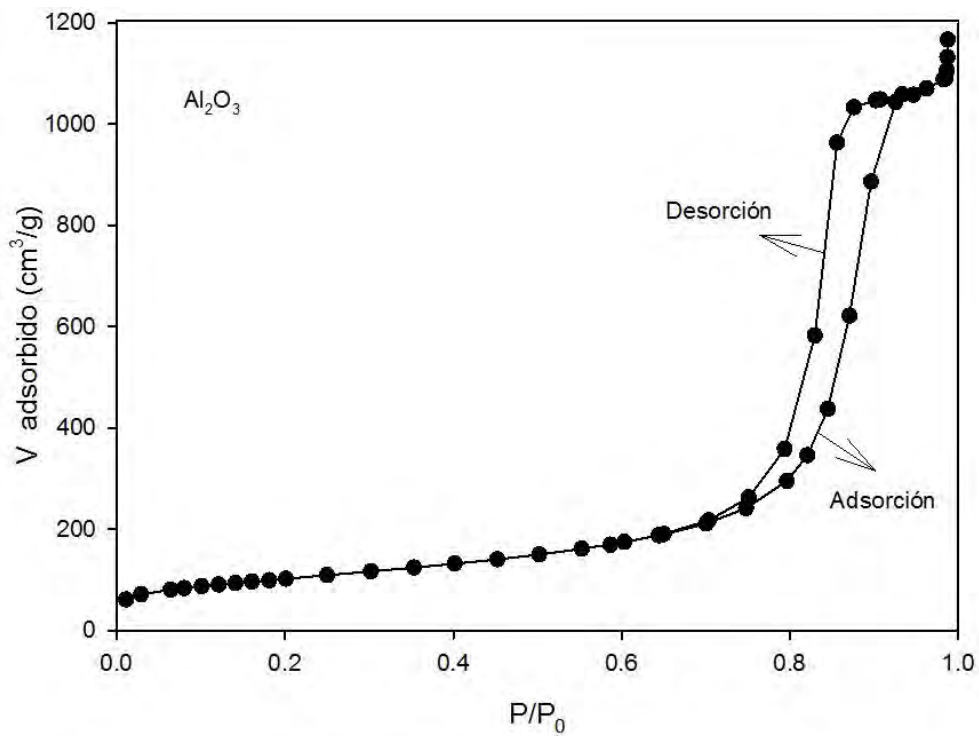


Figura 7. Isotherma de adsorción - desorción del soporte Al_2O_3 . [36]

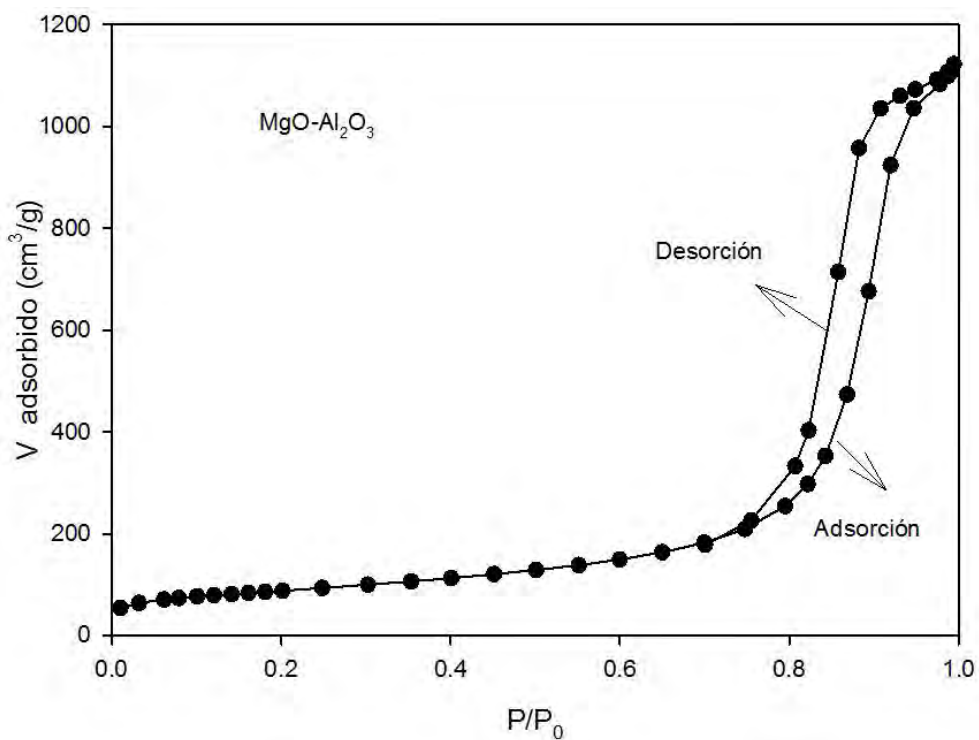


Figura 8. Isotherma de adsorción - desorción del soporte $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Las Figuras 7 y 8 muestran isotermas de adsorción tipo IV que corresponden a sólidos mesoporosos. A presión relativa baja se va formando la monocapa adsorbida con un volumen adsorbido de N₂ bajo. A presión relativa alta la adsorción permite la formación de multicapas aumentando el volumen adsorbido. En el proceso de desorción, los dos soportes forman una histéresis tipo H1 que corresponde a poros cilíndricos uniformes porque el volumen adsorbido va disminuyendo gradualmente.

A partir de las isotermas se estimaron el área superficial BET, el diámetro y el volumen de poro de ambos soportes. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4. Comparación de resultados del análisis por fisisorción de N₂.

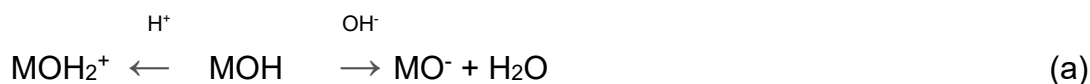
Parámetro a analizar	Soporte Al ₂ O ₃ ^[36]	Soporte MgO-Al ₂ O ₃
A_{BET}	366 m ² /g	310 m ² /g
Diámetro de poro	18 nm	22 nm
Volumen de poro	1.7 cm ³ /g	1.7 cm ³ /g

El valor de área superficial de ambos soportes es mayor al de una alúmina industrial de 270 m²/g ^[21], lo que indica mayor superficie disponible para localizarse la fase activa. El área superficial del soporte de Al₂O₃ es mayor al de MgO-Al₂O₃, esto coincide con un diámetro de poro más pequeño. El diámetro de poro confirma la presencia de mesoporos (entre 2 y 50 nm según la IUPAC) de la isoterma de adsorción tipo IV. El volumen de poro se mantiene igual en ambos soportes y permite conocer la cantidad necesaria de disolución para realizar la impregnación del catalizador.

3.2. Potencial ζ.

Esta técnica de caracterización de coloides se basa en que si el pH de la suspensión coloidal disminuye, la concentración de protones aumenta, así el potencial ζ es positivo. Contrariamente, si el pH aumenta también lo hace la cantidad de hidróxidos, por lo que el potencial ζ es negativo. Como lo muestran las siguientes reacciones ^[37]:

1. Por la adsorción de protones o hidroxilos en un sitio anfotérico:



3.2.1. Potencial ζ de los soportes de Al_2O_3 y de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

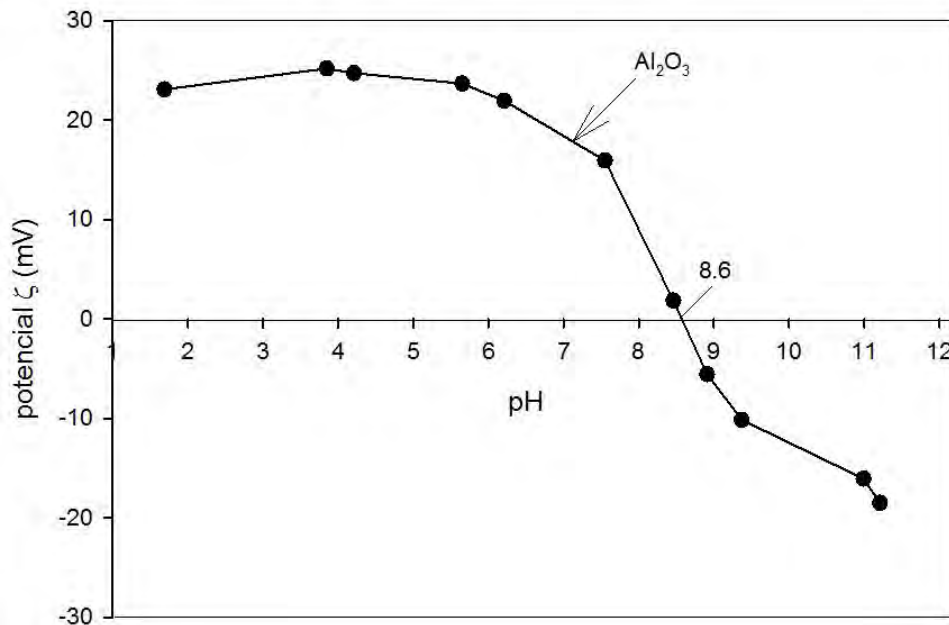


Figura 9. Potencial ζ del soporte de Al_2O_3 .

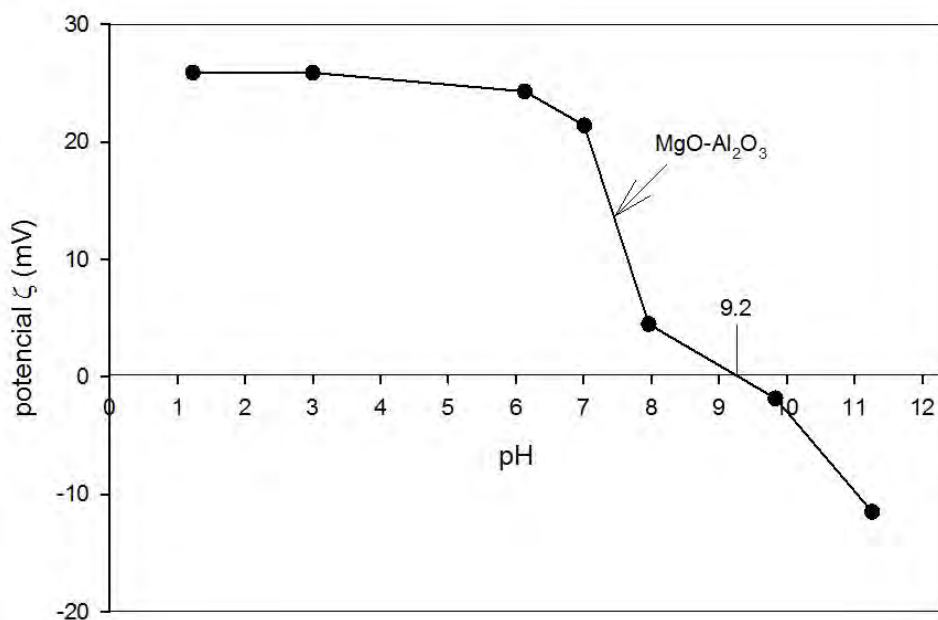


Figura 10. Potencial ζ del soporte $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$.

Las Figuras 9 y 10 muestran las curvas de potencial ζ en función del pH de las soluciones coloidales de Al_2O_3 y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$. Las curvas de potencial son similares en ambos soportes. Sin embargo, el efecto del MgO se hace evidente al modificar el punto de carga cero. El pH neto superficial de la Al_2O_3 es de 8.6. Mientras que el sólido $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ presenta un valor de 9.2. Este aumento en el pH neto superficial se explica por la adición del MgO. Esto afectará la dispersión de las especies W^{6+} y Ni^{2+} durante la impregnación y la calcinación.

3.3. Conclusiones.

Los sólidos de Al_2O_3 y $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ presentaron isoterma de adsorción tipo IV e histéresis tipo H1, indicando presencia de mesoporos de forma cilíndrica uniforme.

Al adicionar el MgO se disminuye el área superficial de la Al_2O_3 pero con un valor adecuado para reacciones de HDS. Las propiedades texturales del soporte de $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ son óptimas para impregnarlo y sintetizar los catalizadores.

La modificación del soporte de Al_2O_3 con MgO cambia el punto de carga cero, la diferencia en los valores de pH neto superficial permitirá comparar el efecto del pH de impregnación al depositar las especies de Ni y de W.

Capítulo 4.

4. Efecto del pH de impregnación.

4. Efecto del pH de impregnación.

En este capítulo se analizará el efecto que surge al impregnar un catalizador a pH=7.0 y pH=9.0 con diferentes relaciones molares de Ni/(Ni+W) de 0.3, 0.4 y 0.5 en los catalizadores soportados en MgO-Al₂O₃.

4.1. Caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0.

4.1.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).

Las Figuras 11 y 12 muestran los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C. Las bandas correspondientes a la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺ del anión metatungstato W₁₂O₄₀⁸⁻ a 281 nm ^[26] pueden observarse en todos los catalizadores de la serie 0.3, 0.4 y 0.5, Figura 11.

Los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-S, 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-S y 0.5NiW/Al₂O₃ pH=7-S presentan además una banda a 378 nm la cual puede asociarse a la espinela NiMgO₂ ^[39] formada desde la impregnación, Figura 11.

Por otro lado, en la Figura 12 puede observarse que las especies de Ni en el soporte MgO-Al₂O₃ generan en todos los catalizadores de la serie, dos contribuciones a 650 ^[22] y 977 nm ^[38], las cuales corresponden a Ni octaédrico y tetraédrico, respectivamente. La similitud entre los espectros de los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-S y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-S sugiere una proporción similar de especies de Ni tetraédricas y octaédricas.

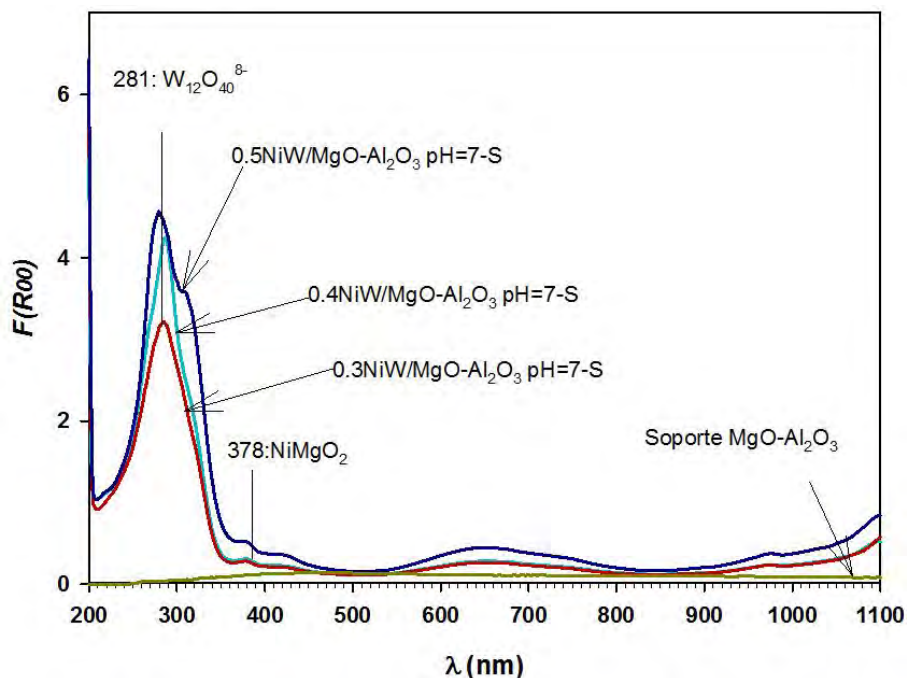


Figura 11. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C.

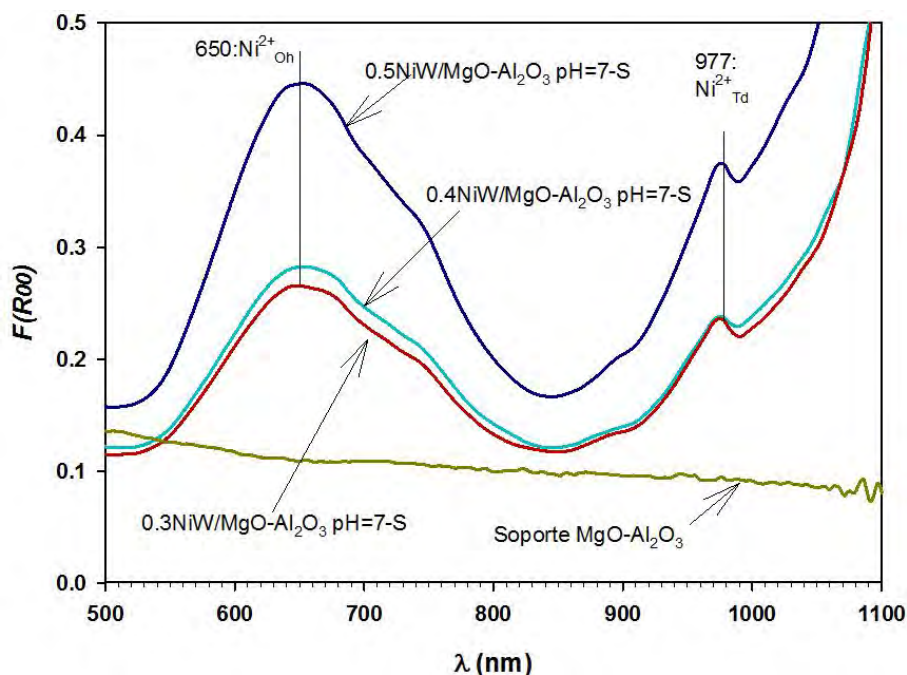


Figura 12. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.

El efecto de la calcinación fue también estudiado, Figuras 13 y 14.

En los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C, la calcinación produce un incremento en la intensidad de las bandas a 281 nm asociadas a la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺, Figura 13. Además, el desplazamiento de las bandas asociadas a la transferencia de carga de W (hasta 310 nm) sugiere una transformación de las especies de W tetraédricas a especies de W octaédricas. El catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C presenta un perfil de UV-vis diferente al de los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C. El catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C presenta un desplazamiento de la banda asociada a la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺ a mayores longitudes de onda, lo anterior sugiere una mayor polimerización de las especies de W en este caso y fuertes interacciones con el soporte. Además, a diferencia de los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C, en el catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C no se observa la banda de baja intensidad a 230 nm característica de monotungstato, WO₄²⁻ [26]. Este monotungstato se favorece a pH=9.0 pero el soporte lo puede promover, sin embargo, la cantidad de Ni inhibe su formación.

La banda a 378 nm asociada a la espinela NiMgO₂ [39] aumenta de intensidad después de la calcinación, lo que sugiere una fuerte interacción entre el Ni y el MgO.

En el caso de níquel, Figura 14, la banda a 977 nm asociada a Ni²⁺ tetraédrico [38] se mantiene después de la calcinación, en todos los catalizadores de la serie. Además, los catalizadores calcinados presentan una banda a 426 [22], 660 [22] y 725 [41] nm la cual puede asociarse a Ni²⁺ octaédrico. A diferencia de los catalizadores secos, los catalizadores calcinados muestran una banda a 760 nm la cual es asociada a una distorsión del níquel, Ni²⁺ oh-d, por interacción con el tungsteno [40].

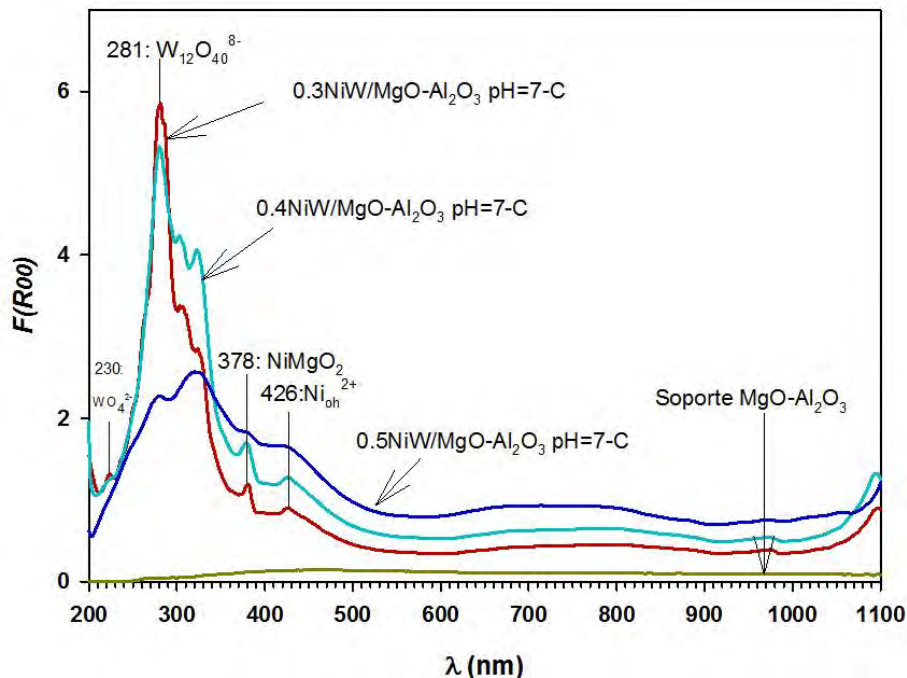


Figura 13. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C.

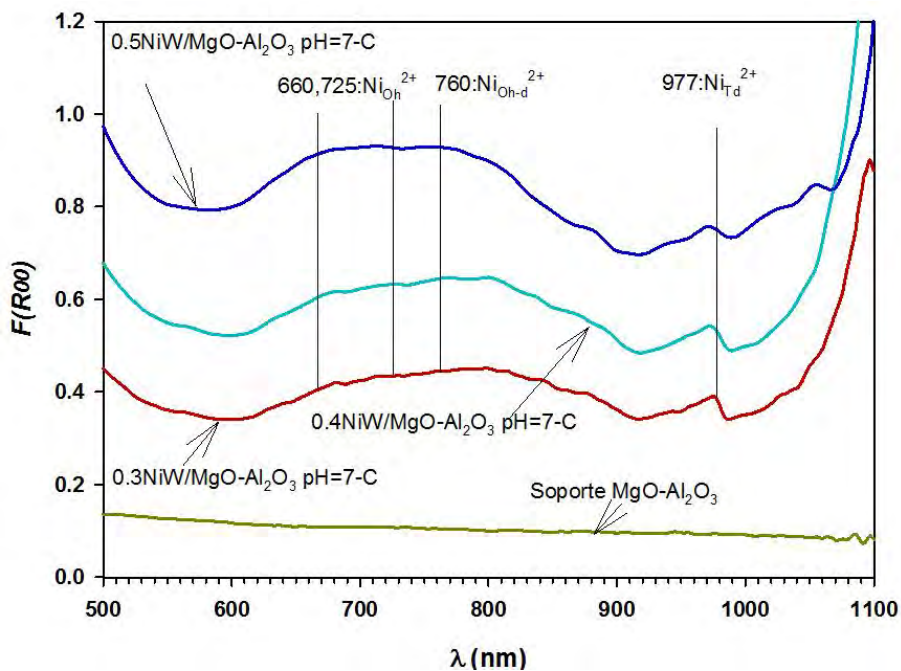


Figura 14. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.

4.1.2. Espectroscopía Raman.

Las especies de polioxotungstatos presentes en los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ fueron analizadas por espectroscopía Raman, Figura 15. La presencia de fluorescencia y la alta dispersión debida al magnesio en el soporte disminuye la intensidad de las bandas complicando su detección.

En todos los catalizadores secos se observa una banda a 1046 cm⁻¹ correspondiente al ión NO₃⁻ que proviene de la sal precursora de níquel [42]. También se muestra una banda entre 201 – 238 cm⁻¹, la cual puede asociarse al estiramiento de los enlaces W-O-W [22].

Además, se encuentra reportado que a 960 cm⁻¹ se presenta una banda de estiramiento asimétrico W=O, correspondiente a una mezcla de polímeros de W como W₁₂O₄₀⁸⁻ y WO₄²⁻ [26] y a una banda a 839 cm⁻¹ asociada a WO₄²⁻ [26]. Sin embargo, por la dificultad de la detección de las especies, no se asignaron en el espectro.

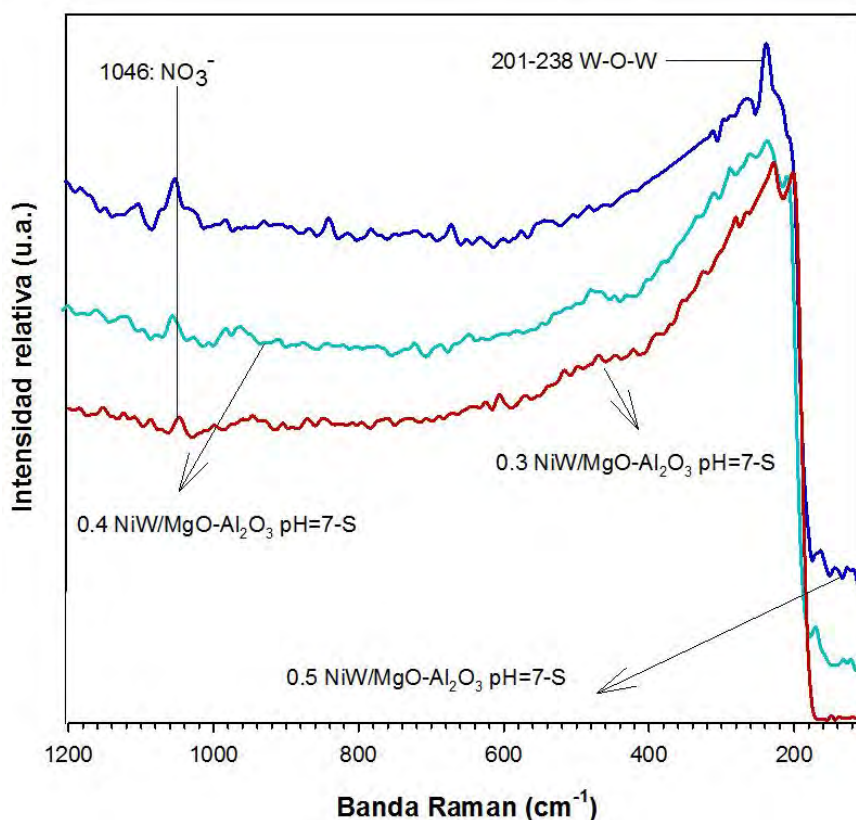


Figura 15. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, secos a 120°C.

Después de la calcinación, los catalizadores muestran un cambio en el espectro Raman, Figura 16. También se aprecia que la banda de ión nitrato desaparece por evaporación.

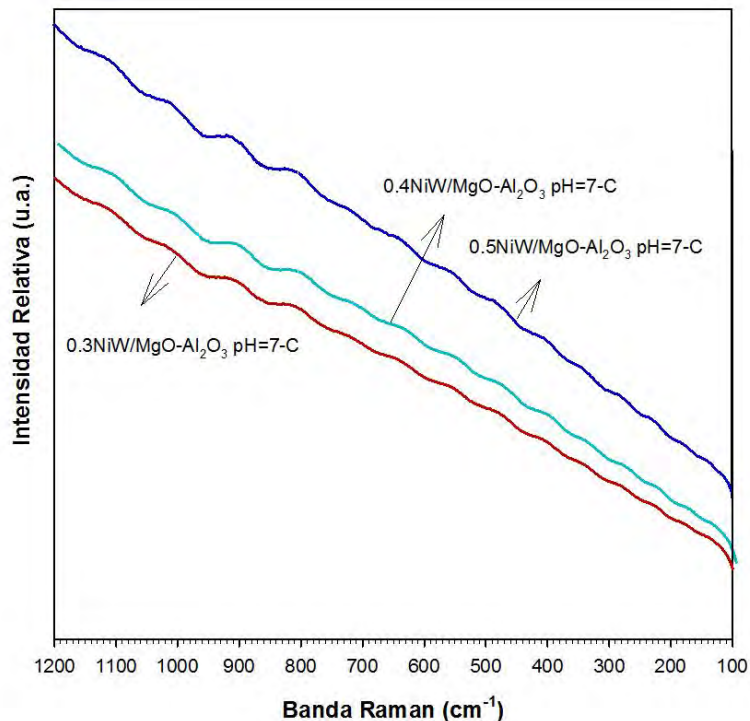


Figura 16. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0, calcinados a 400°C.

4.2. Caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0.

4.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa (ERD UV-vis).

Los catalizadores impregnados a pH=9.0 también fueron caracterizados en estado óxido. Las Figuras 17 y 18 muestran los espectros de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C. En la Figura 17, todos los catalizadores muestran las bandas correspondientes a la transferencia de carga O²⁻ → W⁶⁺ a 281 nm en el anión metatungstato, W₁₂O₄₀⁸⁻ [26]. La banda de la espinela NiMgO₂ es observada a 378 nm [22]. La Figura 18, muestra que los catalizadores presentan bandas a 650 [22] y 977 nm [38] asociadas a Ni²⁺_(Oh) y Ni²⁺_(Td), respectivamente.

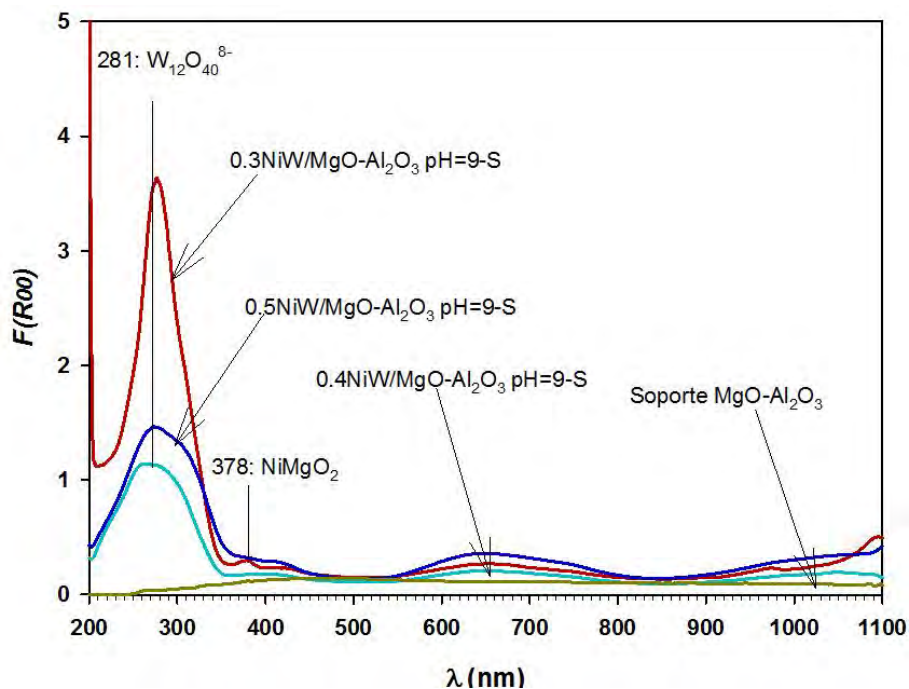


Figura 17. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C.

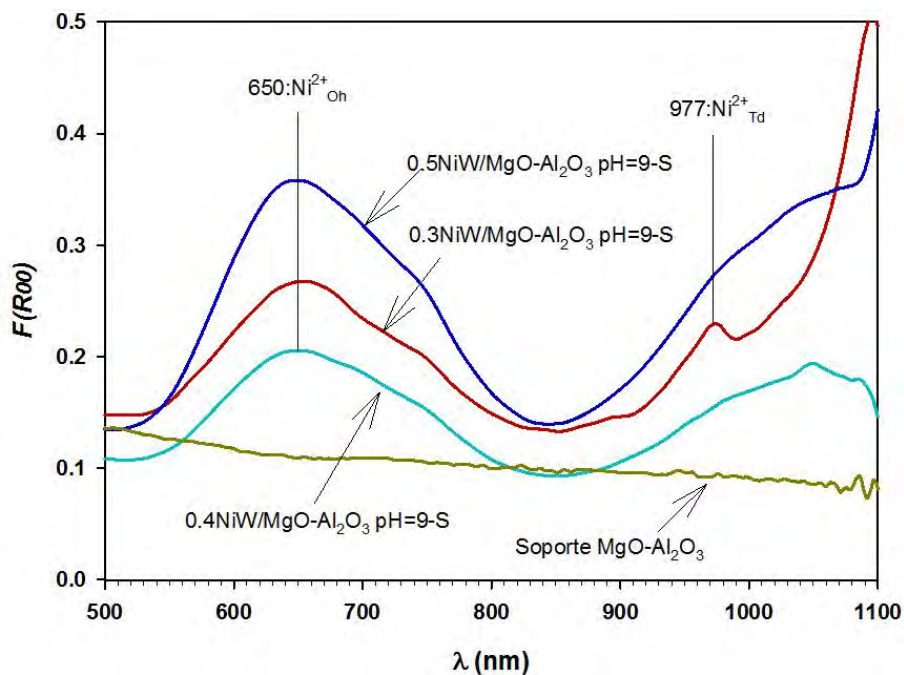


Figura 18. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.

Los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ también se caracterizaron por ERD-UV-vis después de la calcinación, Figuras 19 y 20.

En la Figura 19, después de la calcinación, las bandas asociadas a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ a 281 nm en el anión metatungstato, $W_{12}O_{40}^{8-}$ [26] se extienden hasta 330 nm, lo que sugiere una mayor polimerización de las especies de W. Esta banda se encuentra desplazada a mayores longitudes de onda en los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C y 0.5 NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C, el cambio más pronunciado se nota en el catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C. En los catalizadores 0.3 NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C y 0.5 NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C se presenta una pequeña banda a 230 nm [26] asociada a la especie WO_4^{2-} , en estos catalizadores parece haber más polimerización de tungsteno, por lo que se deduce que después de la calcinación, el metatungstato, $W_{12}O_{40}^{8-}$ se segrega en monotungstato, WO_4^{2-} .

Los espectros de los catalizadores 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C y 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C indican que la banda de la espinela aumenta de intensidad después de la calcinación, específicamente en el catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C.

En cuanto a las especies de Ni, en las Figuras 19 y 20, los catalizadores muestran bandas a 426 [22], 760[40] y 977 nm [38] asociadas a Ni octaédrico, octaédrico distorsionado y tetraédrico, respectivamente. Lo anterior sugiere que un aumento de la relación molar de níquel favorece la presencia de ésta especie.

Por otro lado, la comparación entre los espectros de sus homólogos impregnados a pH=7, (Figuras 11 y 13), sugiere que la formación de la espinela es mayormente favorecida en condiciones básicas de impregnación como se puede observar en las Figuras 17 y 19. Por lo que a pH=7 existe mayor cantidad de especies de Ni^{2+}_{OH} que interaccionan con tungsteno y no con el soporte.

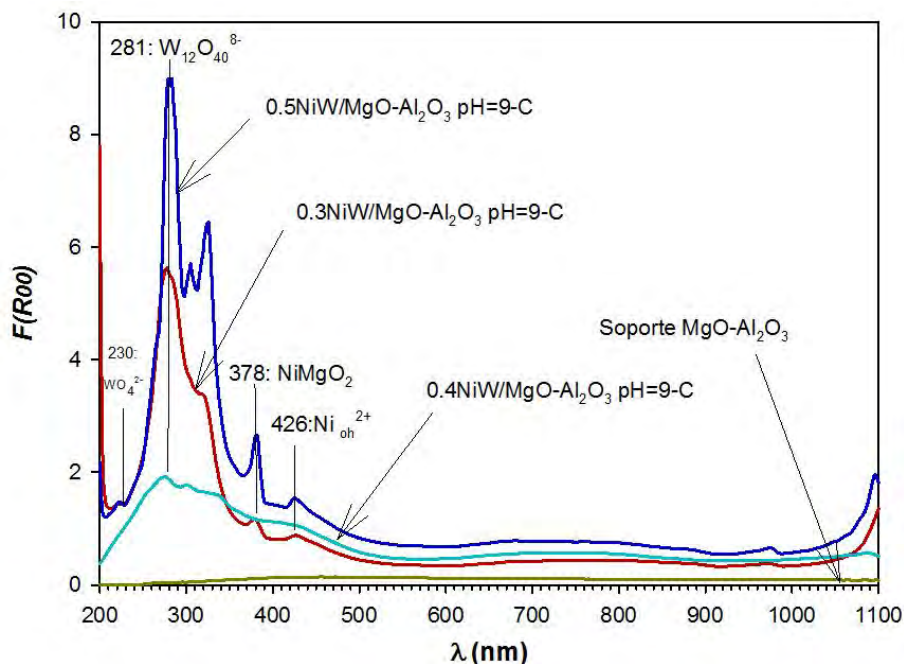


Figura 19. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C.

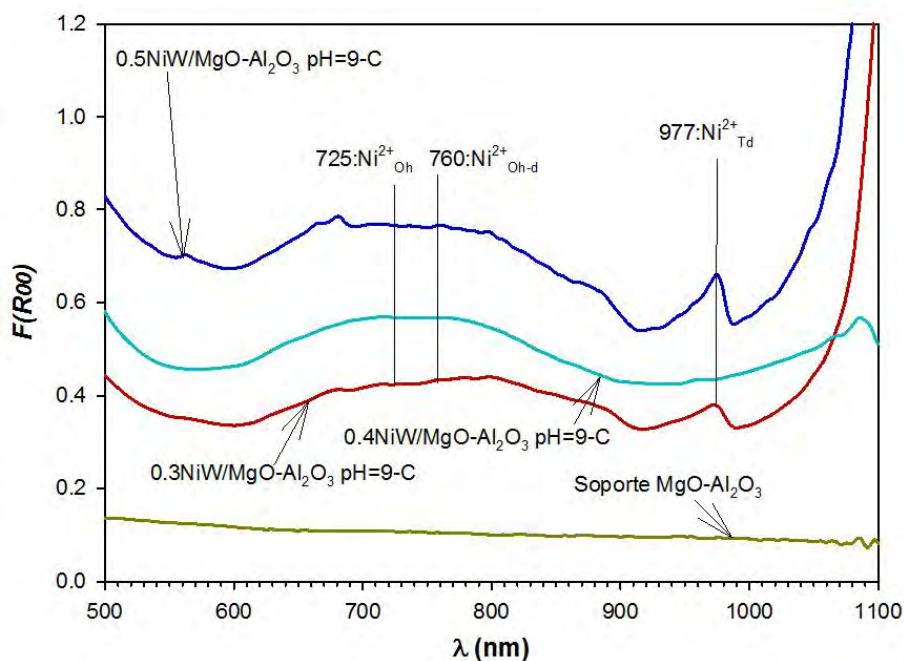


Figura 20. Espectro de reflectancia difusa UV-vis de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C. Ampliación de 500 a 1100 nm.

4.2.2. Espectroscopía Raman.

La Figura 21 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos. Las bandas a 1046 cm⁻¹ corresponden al ión NO₃⁻ provenientes de la sal precursora de níquel [42]. Los catalizadores muestran una banda entre 201 – 238 cm⁻¹, la cual puede asociarse al estiramiento de los enlaces W-O-W [22].

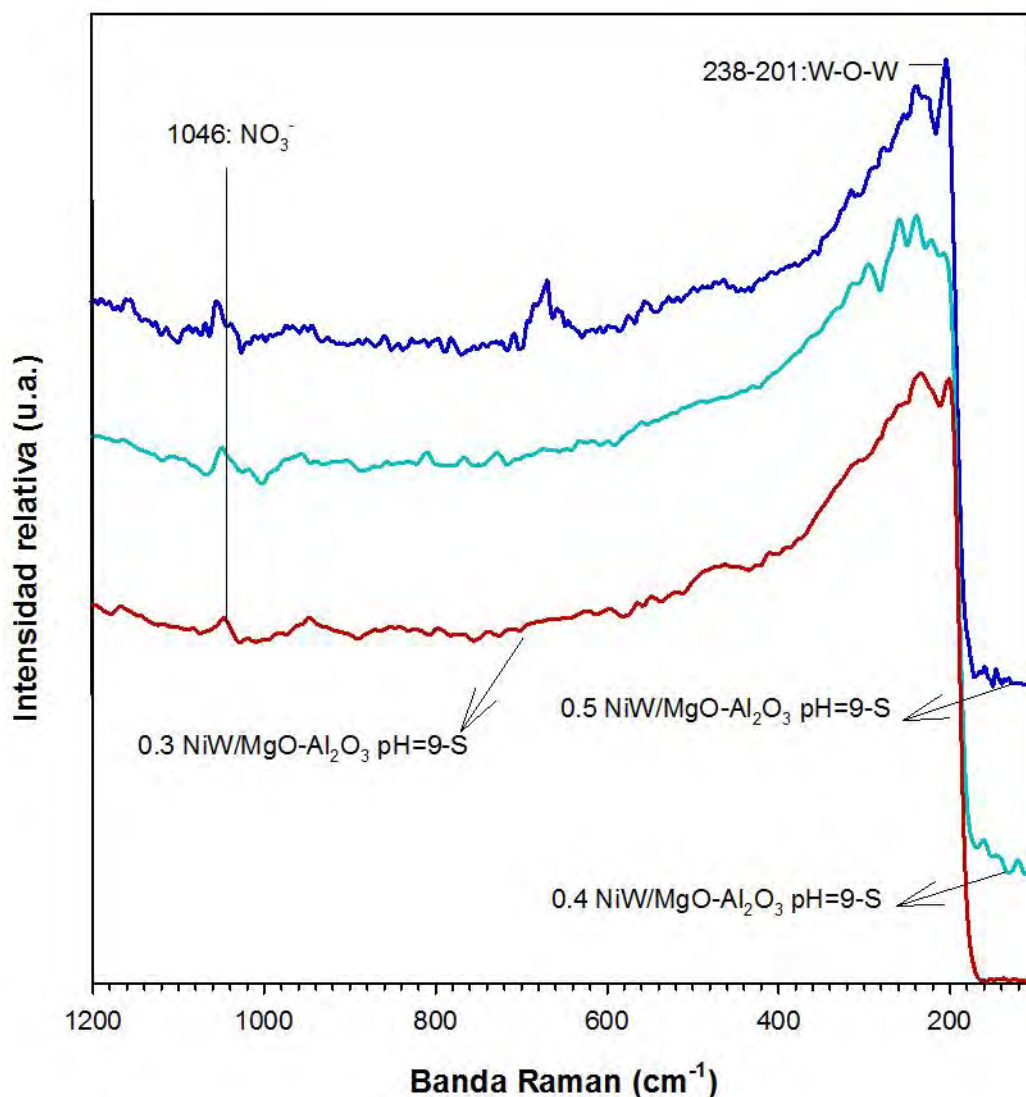


Figura 21. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, secos a 120°C.

La Figura 22 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C. Se hace evidente un cambio en el

espectro por efecto de la calcinación. Debido a la baja intensidad de las bandas Raman, no es posible realizar su asignación.

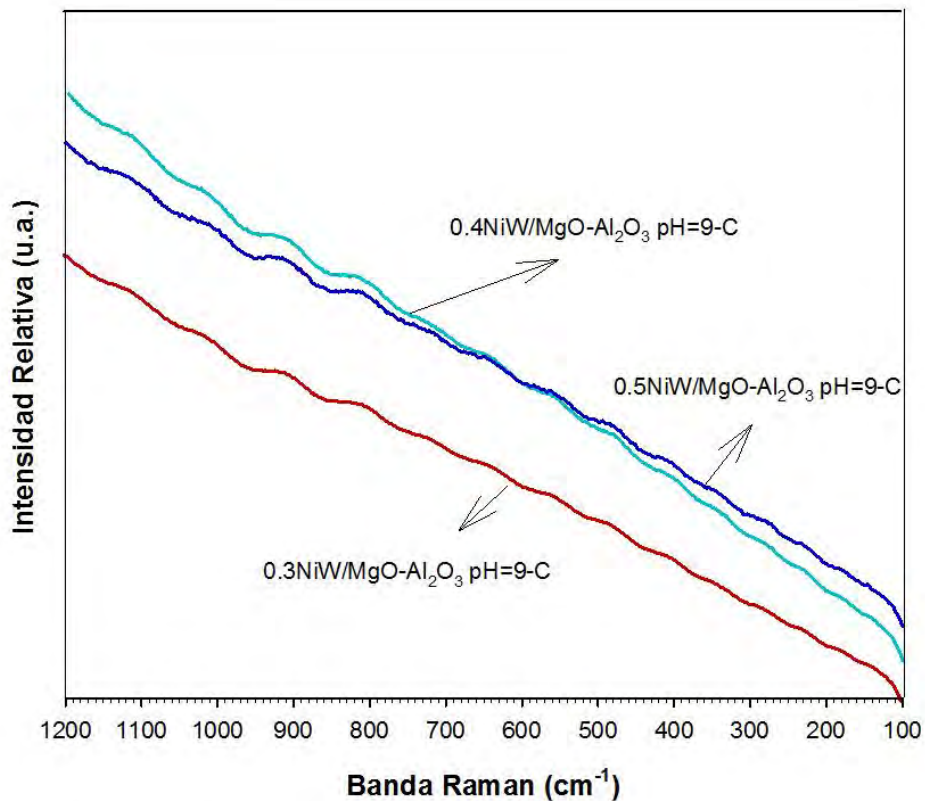


Figura 22. Espectros Raman de los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0, calcinados a 400°C.

4.3. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃, impregnados a pH=7.0 y pH=9.0.

4.3.1. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃, ERD-UV-vis.

Tabla 5. Especies depositadas en los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0 y pH=9.0, secos a 120°C y calcinados a 400°C. Determinados por ERD UV-vis.

Precusores	Especie depositada en la superficie a pH de impregnación=7.0 y 9.0	
	Catalizadores secos	Catalizadores calcinados
W	W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻	W ₁₂ O ₄₀ ⁸⁻ , WO ₄ ²⁻
Ni	Ni ²⁺ _{Td} , Ni ²⁺ _{Oh} NiMgO ₂	Ni ²⁺ _{Td} , Ni ²⁺ _{Oh} , Ni ²⁺ _{Oh-d}

4.3.2. Resumen de la caracterización de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃, espectroscopía Raman.

Tabla 6. Especies depositadas en los catalizadores NiW/MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0 y pH=9.0, secos a 120°C y calcinados a 400°C. Determinados por espectroscopía Raman.

Precusores	Especie depositada en la superficie a pH de impregnación=7.0	
	Catalizadores secos	Catalizadores calcinados
W	Estiramiento de enlaces W-O-W	-
Ni	NO ₃ ⁻	-

4.4. Conclusiones.

Con la finalidad de estudiar el efecto del soporte MgO-Al₂O₃ sobre las interacciones Ni-W, los soportes se impregnaron a pH=7.0 y 9.0. Los resultados de espectroscopías Raman y UV-vis mostraron que existen interacciones Ni²⁺_{Oh} y Ni²⁺_{Oh-d} con W₁₂O₄₀⁸⁻ y WO₄²⁻, respectivamente. Debido a los resultados de la

caracterización, las posibles interacciones en la superficie de los catalizadores son $W_{12}O_{40}^{8-}/Ni^{2+}_{(Oh)}$, $WO_4^{2-}/Ni^{2+}_{(Oh)}$, $W_{12}O_{40}^{8-}/Ni^{2+}_{(Oh-d)}$ y $WO_4^{2-}/Ni^{2+}_{(Oh-d)}$. Además se encontró que el Ni^{2+}_{Td} interactúa con el soporte para formar la espinela $NiMgO_2$, esta espinela se aprecia mejor a pH 9.0. La banda de la espinela de $NiMgO_2$ se intensifica durante la calcinación de los catalizadores.

El aumento de la cantidad de níquel permitió estudiar las especies de Ni y W depositadas sobre $MgO-Al_2O_3$. Los resultados de UV-vis muestran que el aumento en la relación molar de $Ni/(Ni+W)$ favorece la polimerización de las especies de W. A un pH de impregnación de 7.0, las relaciones molares de $Ni/(Ni+W) = 0.3$ y 0.4 , presentan especies similares durante el secado y la calcinación, mostrando que las especies de Ni y W se dispersan de manera similar. Por el contrario, a pH= 7.0 y 9.0 una relación molar de $Ni/Ni+W = 0.5$ favorece una mayor formación de la espinela $NiMgO_2$. A pH de impregnación de 7.0 se presenta menor intensidad de la espinela $NiMgO_2$ que a pH=9.0 por lo que hay más especies de Ni^{2+}_{Oh} y Ni^{2+}_{Oh-d} que interactúan con el tungsteno. A pH=7.0, las especies de níquel se dispersaron mejor que a pH=9.0 disminuyendo las interacciones Ni-soporte. Esto sugiere que el soporte permite una alta dispersión de $W_{12}O_{40}^{8-}$, WO_4^{2-} y $Ni^{2+}_{(Oh)}$ pero no una interacción Ni-W. La baja interacción Ni-W sugiere una menor formación de la fase activa promovida NiWS.

Capítulo 5.

5. Evaluación catalítica.

5. Evaluación catalítica.

Los catalizadores NiWS soportados en MgO-Al₂O₃ se evaluaron en una reacción de hidrodesulfuración usando dibenzotiofeno como molécula representativa del contenido de azufre. Previamente, los catalizadores NiW calcinados fueron activados por sulfuración a 400°C utilizando una mezcla 10% mol de H₂S/H₂.

5.1. Evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiWS soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0.

El resumen de resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores NiWS impregnados a pH=7.0 se muestra en la Tabla 7. Los resultados de velocidad de reacción se discuten a 300°C debido a que los procesos industriales de hidrotratamiento se realizan a esta temperatura. El catalizador NiW-industrial fue tomado como referencia. En todos los casos se observa una alta selectividad hacia bifenilo a través del mecanismo de desulfuración directa. Los resultados muestran un efecto benéfico de la adición de magnesio a la alúmina en la evaluación catalítica. Además, los resultados de la evaluación en la HDS de DBT dependen de la relación molar de Ni/(Ni+W).

Los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C poseen velocidades de reacción similares, ambos con un valor de 14.5×10^{-7} mols⁻¹g⁻¹. Estos catalizadores son los más activos de esta serie a 300°C, y son 19.0% más activos que el catalizador de referencia NiW-industrial. Los resultados de ERD-UV-vis y Raman muestran que estos catalizadores presentan las mismas especies de Ni y W en estado óxido con mezclas de especies de W como W₁₂O₄₀⁸⁻ y WO₄²⁻.

El catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C presenta la velocidad de reacción más baja de la serie a 300°C con un valor de 8×10^{-7} mols⁻¹g_{cat}⁻¹, por lo que es ligeramente menos activo que el catalizador de referencia NiW-industrial, posiblemente por la presencia de interacciones Ni-soporte y W-soporte.

En la serie de catalizadores impregnados a pH=7.0 al aumentar la cantidad de Ni se favorece el mecanismo de desulfuración directa, ya que se llega hasta el 100.0% de selectividad hacia bifenilo como producto de la reacción en relaciones molares de Ni/(Ni+W) = 0.4 y 0.5.

Tabla 7. Resumen de la evaluación de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=7.0 en la hidrodeshidrosulfuración de DBT.

	Catalizador	T (°C)	% Conv.	Selectividad a Bifenilo	K x 10 ⁻⁵ (g ⁻¹ s ⁻¹)	r x 10 ⁻⁷ (mol/gs)	Ea (Kcal/mol)
	NiW industrial	280	15.6	95	8.0	9	10
		300	20.4	95	11.0	12.2	
		320	28.1	95	16.0	17.6	
		340	32.5	96	20.0	21.0	
pH7	0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	16.9	92	9.2	9.8	14.5
		300	23.8	94	13.6	14.5	
		320	36.0	94	22.3	23.8	
		340	48.1	94	32.8	35.0	
	0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	15.0	100	8.0	8.6	15.6
		300	24.0	100	13.6	14.5	
		320	33.6	97	20.3	21.6	
		340	48.6	96	33.0	35.2	
	0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	5.6	100	2.8	3.0	20.4
		300	14.0	100	7.4	8.0	
		320	21.4	100	11.9	12.7	
		340	30.6	96	18.1	19.3	

5.2. Evaluación catalítica en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno de los catalizadores NiWS soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0.

Los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ calcinados e impregnados a pH=9.0 fueron también evaluados en la hidrodeshidrosulfuración de dibenzotiofeno. Nuevamente el catalizador NiW-industrial fue tomado como referencia. Los

resultados obtenidos se muestran en la Tabla 9. En todos los casos se observa una alta selectividad hacia bifenilo a través del mecanismo de desulfuración directa. De la misma manera que a pH de impregnación de 7.0, el % de conversión, la velocidad de reacción y la constante de velocidad aumentan conforme se incrementa la temperatura, debido a que se proporciona una mayor energía a la reacción.

El catalizador más activo a 300°C es el 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C con una velocidad de reacción de 14.5×10^{-7} mols⁻¹g⁻¹, por lo que es 19.0 % más activo que el catalizador de referencia NiW-industrial e igual de activo que los catalizadores 0.3NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C y 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C.

El catalizador menos activo de la serie a 300°C es el 0.4NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C con una velocidad de reacción de 10.4×10^{-7} mols⁻¹g⁻¹. Esto concuerda con los resultados de caracterización por ERD-UV-vis en donde se observa que este catalizador presenta la banda de mayor intensidad atribuida a la formación de la espinela NiMgO₂ de toda la serie parecido al espectro del catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C el cual fue el menos activo de la serie impregnada a pH=7.0. La formación de la espinela conduce a una pérdida de la disponibilidad del Ni y del W para interactuar con el W.

De manera general, los catalizadores NiW impregnados a pH=9.0 son menos activos que sus homólogos impregnados a pH=7.0. Lo anterior parece razonable debido a que según los resultados de ERD-UV-vis en los catalizadores impregnados a pH=9.0 la espinela es más favorecida que a pH=7.0. Esta disminución de la actividad puede relacionarse a una pérdida del efecto promotor, después de la sulfuración.

La elevada actividad del catalizador 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=9-C se puede explicar debido a que aunque posee la mayor intensidad de la banda de espinela NiMgO₂, el exceso de Ni presente en este catalizador interactuó con una buena proporción de especies de W₁₂O₄₀⁸⁻ y de WO₄²⁻ favorecidas por la cantidad de Ni, el pH neto superficial del soporte y el pH de impregnación. El catalizador impregnado a pH=7.0, 0.5NiW/MgO-Al₂O₃ pH=7-C no presenta una actividad similar a su homólogo impregnado a pH=9.0 debido a que existen menor cantidad de especies WO₄²⁻ formadas y una mayor formación de la espinela además de una menor intensidad en las bandas de tungsteno.

Tabla 8. Resumen de la evaluación de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃ impregnados a pH=9.0 en la hidrodesulfuración de DBT.

	Catalizador	T (°C)	% Conv.	Selectividad a Bifenilo	K x 10 ⁻⁵ (g ⁻¹ s ⁻¹)	r x 10 ⁻⁷ (mol/g.s)	Ea (Kcal/mol)
pH 9	NiW industrial	280	15.6	95	8.0	9	10
		300	20.4	95	11.0	12.2	
		320	28.1	95	16.0	17.6	
		340	32.5	96	20.0	21.0	
	0.3 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	13.4	97	7.1	7.5	17.9
		300	23.2	96	12.9	13.8	
		320	37.9	94	23.4	24.9	
		340	50.1	94	34.0	36.3	
	0.4 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	13.3	95	7.0	7.5	16.4
		300	18.0	91	9.7	10.4	
		320	34.5	95	20.7	22.1	
		340	43.0	95	27.6	29.4	
0.5 NiW/MgO-Al ₂ O ₃	280	19.7	93	11.0	11.7	10.0	
	300	23.8	94	13.6	14.5		
	320	35.4	94	21.9	23.3		
	340	39.5	94	25.1	26.8		

5.3. Conclusiones.

La hidrodesulfuración de dibenzotiofeno permitió evaluar y estudiar la actividad de los catalizadores NiW soportados en MgO-Al₂O₃. Los resultados de velocidad de reacción, sugieren que la adición de MgO permite obtener catalizadores 19.0% más activos que el catalizador industrial.

La velocidad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno depende de la relación molar de Ni/(Ni+W), la velocidad disminuye con el aumento de la cantidad de Ni a pH= 7.0. Mientras que no se aprecia una relación entre la cantidad de Ni y la velocidad a pH= 9.0. Los resultados de la velocidad de reacción también permiten concluir que la actividad de los catalizadores depende de las especies que se depositaron durante la impregnación. La mezcla de especies $W_{12}O_{40}^{8-}$ y WO_4^{2-} permite una mayor sulfuración que cuando sólo se presentan las especies de WO_4^{2-} . La mezcla de especies de tungsteno a pH=7.0 se favorece por el soporte de MgO-Al₂O₃ y la relación molar de (Ni/Ni+W)=0.3.

Los resultados anteriores sugieren que el catalizador más eficiente es el impregnado a pH=7.0 con la relación de Ni/(Ni+W)= 0.3. Esta relación permite obtener a los catalizadores con mayor velocidad de reacción en reacciones de hidrodesulfuración. Este resultado es diferente al reportado por Zuo ^[21], el cual sugiere que la relación óptima de Ni/(Ni+W) en catalizadores NiW/Al₂O₃ es de 0.4 en la HDS de tiofeno.

El uso de un soporte de MgO-Al₂O₃ permite que se utilice una molécula impedida estéricamente como el dibenzotiofeno con una relación molar Ni/(Ni+W) baja. Esto se puede asociar a que el MgO permite una mayor dispersión las fases activas NiWS.

Finalmente, los resultados de la evaluación catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno muestran un mecanismo de desulfuración directa.

6. Referencias.

[1] SEMARNAT. (2006). Contaminación. 7 de noviembre de 2015, de SEMARNAT Sitio web:

http://www.semarnat.gob.mx/archivosanteriores/informacionambiental/Documentos/05_serie/yelmedioambiente/5_contaminacion_v08.pdf.

[2] M. Puigcerver, M.D. Carrascal, “*El medio atmosférico: meteorología y contaminación*”, Editorial UBE, Universitat de Barcelona, 2008.

[3] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma Oficial Mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.

Sitio web: <http://www.profepa.gob.mx/innovaportal/file/1278/1/nom-086-semarnat-sener-scfi-2005.pdf>

[4] T.C. Ho, Catal. Today, 98 (2004) 3-8.

[5] H. Topsøe, Appl. Catal., 322 (2007) 3-8.

[6] N. K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B. Gates, J. Catal., 57(1979) 509.

[7] M. Houalla, D. Broderick, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, Am. Chem. Soc. Div. Petrol Chem. Prepr., 22 (1977) 941.

[8] D.F. Shriver, P.W. Atkins, C. H. Langford, *Química Inorgánica*, Ed. Reverté S.A, 2004.

[9] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreating Catalysis*, Eds. Anderson, J.R. Boudart, M. Springer-Verlag Berlín Heidelberg, Alemania, 1996.

[10] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, J. Catal., 68 (1981) 433.

[11] C. Wivel, R. Candia, B. S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, J. Catal., 68 (1981) 453.

[12] H. Topøse, B.S. Clausen, Catal. Rev-Sci. Eng., 26 (1984) 395.

[13] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, J. Phys. Chem. B, 109 (2005) 2245.

[14] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, J.K. Nørskov, B.S.Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Phys. Rev. Lett., 84 (2000) 951.

[15] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, J. Catal., 197 (2001) 1.

[16] V. LaVopa, C.N. Satterfield, J. Catal., 110 (1988) 375.

-
- [17] S. Rangarajan, M. Mavrikakis, *ACS Catal.*, 7 (2017) 501-509.
- [18] L. Karakonstantis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, *J. Catal.*, 162 (1996) 295-305.
- [19] L. Karakonstantis, Ch. Kordulis, A. Lycourghioti, *Langmuir*, 8 (1992) 1318-1324.
- [20] R. M. Smith, A. E. Martell, *Critical Stability Constants*, Vol. 4. Plenum, New York, 1981.
- [21] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Catal. Today*, 93-95 (2004) 751-760.
- [22] J. C. Mogica Betancourt, tesis de doctorado "Estudio del efecto del MgO sobre las interacciones Ni-W en catalizadores NiW/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración profunda de diesel", Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2013.
- [23] L. W. Brunn, A. A. Montagna, J. A. Paraskos *Am. Chem. Soc., Div Petrol Chem Prepr.*, 21 (1976) 173.
- [24] T. Klimova, S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43 (1998) 135-146.
- [25] A. Guevara, A. E. Cruz, Z. Contreras, J. Mogica, A. Alvarez, M. Vrinat, *Catal. Today*, 149 (2010) 288-94.
- [26] J.C. Mogica, A. López, J.R. Montiel, L. Massin, M. Aouine, M. Vrinat, G. Berhault, A. Guevara, *J. Catal.*, 313 (2014) 9-23.
- [27] H. Topsøe, B. S. Clausen, Hyldtoft J., Norskov J. K., *ACS, Petrol. Div. Prepr.*, 38 (1993) 638.
- [28] L. Wu, D. Jiao, J. Wang, L. Chen, F. Cao, *Catal. Commun.*, 11 (2009) 302.
- [29] G. Monrós, J.A. Badenes, A. García, M. A. Tnea, *El color de la cerámica: Nuevos mecanismos en pigmentos para los nuevos procesados de la industria cerámica*. Publicaciones de la Universitat Jaume I. 2003
- [30] J. Livage, *Catal. Today*, 41 (1998) 3-19.
- [31] A.A. Christy, O. M. Kvalheim, R. A. Velapoldi, *Vib. Spectrosc.*, 9 (1995) 19-27.
- [32] P. Kubelka, Z. Munk, *Z. Tech. Phys.*, 12 (1931) 593.
- [33] D.A. Skoog, J.J. Lery, *Análisis Instrumental*, 4° edición, Mc Graw Hill.
- [34] S. Storck, H. Bretinger, W.F. Maier, *Applied Catal.*, A: General, 174 (1998) 137-146.
- [35] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207-219.
-

- [36] Acela López Benítez, tesis de doctorado, “Síntesis de polioxometalatos de NiMo y NiW soportados en MnO-Al₂O₃ y su aplicación como catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2017.
- [37] R.J. Hunter, R.H. Ottewill, Colloid Science Series, Academic Press, Eds. R.L. Rowell, London, 1981.
- [38] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, Appl. Catal., A: General, 328 (2007) 99-108.
- [39] P.J. Mangnus, *Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques*, Ph. D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991) p.86.
- [40] A. López-Benítez, G. Berhault, L. Burel, A. Guevara-Lara, J. Catal., 354 (2017) 197-212.
- [41] C. Lepetit, M. Che, J. Phys. Chem., 100 (1996) 3137–3143.
- [42] J.C. Carter, P. K. Khulbe, J. Gray. Anal. Chim. Acta., 514 (2004) 241-245.
- [43] M. A. Vuurmant, I.E. Wachs, J. Phys. Chem., 96 (1992) 5008-5016.