



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO
DE HIDALGO.**

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

“Estudio de las interacciones moleculares en catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃ y su efecto en la hidrodeshidrosulfuración de combustibles”.

T E S I S

Que para obtener el grado de

DOCTORA EN QUÍMICA

Presenta

Q. Alida Elizabeth Cruz Pérez

Director de tesis: Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de Soto, Hidalgo, junio 2012.

“La preocupación por el hombre y su destino siempre debe ser el interés primordial de todo esfuerzo técnico.

Nunca olvides esto entre tus diagramas y ecuaciones”

Albert Einstein.

Dedicatoria.

*A mi madre, porque una
casa con buenos cimientos
se mantiene durante la
tempestad.*

Agradecimientos.

A Dios, por darme la vida y permitirme conocer los milagros escondidos en la rutina del día.

A mi padre, por el apoyo y la confianza que siempre me han permitido crecer.

A mis hermanos Rebecca, Héctor y Penélope, porque no hay mejor equipo que ellos para encarar a la vida.

A mis cuñados Genaro y David, por todo el apoyo que siempre me han brindado.

A mis sobrinos Logan y Ares, simplemente por ser la “chispa de la vida”.

A mis tías Olivia y Carolina porque siempre han procurado sólo lo mejor para mí y mis hermanos.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara, por todos los conocimientos que me transmitió, por la confianza que siempre depositó en mí y por todas las oportunidades que me brindó.

A todos los miembros de mi comité tutorial por toda la ayuda y los consejos para el constante mejoramiento de esta tesis.

Al Dr. Michel Vrinat y a Guy Toussaint por todo el apoyo que me brindaron durante mi estancia en el IRCELyon, Francia.

A mis amigos, Sandra, Zefe, Lupita, Prix, Madaí, Chivis, Luís, Irmita, Felipe, Almita, Martín y Julio por haber hecho de todos estos años de doctorado una etapa de mi vida memorable, llena de momentos divertidos y no tan divertidos, pero siempre compartidos.

A mis compañeros de laboratorio, Judith, Giovanni, Israel, Karina, Gaby, Tere, Oscarito y Sra. Cande, por hacer de todos los días de trabajo, momentos muy divertidos y fáciles de llevar.

A todos mis amigos “extranjeros”, Dianita, Diana, Maritza, Melissa, Hainan, Andrés, Alex, Noé, Caleb, Paquito, Karla, Tere, Ángeles, Miriam, Mónica Raciolette, Haoguang Li, Quyn, Raja, Lis y Salim, por haber compartido conmigo experiencias únicas durante las estancias y congresos.

A Lupita, Vale, Félix, Violeta, Isela, Raymundo, Armando, Juanita y Dora, por haberme ayudado durante esta última etapa del doctorado. Porque personas como ustedes no se encuentran a diario. Y a los niños Valeria, Sheila, Mateo y Mauricio por recordarme el valor de una sonrisa.

A Yolanda y Claudia, porque este trabajo no se hubiera podido llevar a cabo sin toda su ayuda.

A José Antonio, por haberme acompañado en momentos buenos y malos durante todos estos años, por todas las carcajadas, pero sobre todo por la buena y la mala música compartida.

A FONCICYT por el financiamiento a este proyecto a través del contrato No. 96164.

Índice

ÍNDICE.

Capítulo I. Introducción, antecedentes, justificación y objetivos.

I.1 Introducción.	1
I.1.1. Contenido máximo de azufre en combustibles.	1
I.1.2. Procesos de refinación para la eliminación de azufre.	2
I.1.3. Compuestos azufrados contenidos en la gasolina y diesel.	3
I.2. Antecedentes.	4
I.2.1. Catalizadores para hidrodesulfuración.	4
I.2.2. Catalizadores NiMoS.	5
I.2.2.1. Catalizadores de la fase óxido a la fase sulfuro.	6
I.2.2.2. La sinergia entre Co(Ni) y Mo.	8
I.2.3. Efecto del soporte en la actividad catalítica.	11
I.2.4. Óxido de titanio como soporte.	12
I.2.5. Óxido de magnesio como soporte.	13
I.2.6. Óxidos mixtos de MgO – TiO ₂ como soporte.	14
I.2.7. Catalizadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	14
I.3. Justificación.	16
I.4. Objetivos.	17
I.4.1. Objetivo general.	17
I.4.2. Objetivos específicos.	17
I.5. Bibliografía.	18

Capítulo II. Metodología.

II.1. Síntesis de los soportes MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.	26
II.1.1. Síntesis del óxido mixto MgO-TiO ₂ .	26
II.1.2. Síntesis del óxido mixto TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	26
II.2. Caracterización de los óxidos mixtos MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.	26
II.2.1 Fisorción de nitrógeno	26

Índice

II.2.2. Potencial - ζ .	27
II.2.3. Difracción de Rayos – X. (DRX)	27
II.3. Preparación de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃.	27
II.3.1. Preparación de los catalizadores NiMo/MgO-TiO ₂ .	27
II.3.2. Preparación de los catalizadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	28
II.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃.	28
II.4.1. Espectroscopía Raman.	28
II.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis).	29
II.4.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos - X (XPS).	30
II.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).	30
II.4.5. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX).	30
II.5. Evaluación de la actividad catalítica.	31
II.5.1. Catalizadores de referencia.	31
II.5.2. Evaluación catalítica en la HDS de DBT.	31
II.5.3. Evaluación catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.	32
II.5.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de tiofeno.	33
II.5.5. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de aceite cíclico ligero.	34
II.6. Bibliografía.	36
Capítulo III. Resultados del estudio de los soportes de MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.	
III.1. Caracterización de óxidos mixtos MgO-TiO₂	38
III.1.1. Propiedades texturales del óxido mixto MgO – TiO ₂ .	38
III.1.2. Carga superficial de los soportes MgO-TiO ₂ : Potencial ζ .	40
III.1.3. Estructura del óxido mixto MgO – TiO ₂ .	42
III.2. Caracterización de los óxidos mixtos de TiO₂ – Al₂O₃.	43
III.2.1. Propiedades texturales y carga superficial del sólido TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	43

Índice

III.2.2. Estructura del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.	44
III.3. Conclusiones.	45
III.4. Bibliografía.	46
Capítulo IV. Estudio del efecto del pH de impregnación sobre la distribución de las especies en los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.	
IV.1. Efecto del pH de impregnación sobre las especies de Ni y Mo.	49
IV.2. Efecto del pH de impregnación en la formación de las fases activas NiMoS.	50
IV.3. Efecto del pH de impregnación en la morfología de las fases activas NiMoS.	51
IV.4. Efecto del pH de impregnación en la relación Ni/(Ni+Mo) de los catalizadores NiMoS/MgO-TiO₂.	64
IV.5. Evaluación catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración.	65
IV.5.1. Evaluación en la reacción de HDS de tiofeno.	66
IV.5.2. Evaluación en la reacción de HDS de DBT.	71
IV.5.3. Evaluación en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.	76
IV.5.4. Evaluación en la reacción de HDS de diesel.	80
IV.6. Conclusiones	85
IV.7. Bibliografía.	86
Capítulo V. Efecto del contenido de molibdeno sobre la distribución y actividad de las especies de molibdeno y níquel.	
V.1. Efecto del molibdeno sobre la distribución de las especies de Ni y Mo en fase óxido.	90
V.2. Efecto del contenido de molibdeno sobre la HDS de dibenzotiofeno.	95
V. 3. Conclusiones .	98
V.4. Bibliografía.	99

Índice

Capítulo VI. Estudio de la concentración de Ni sobre los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

VI.1 Efecto del contenido de níquel en las propiedades texturales de los catalizadores en fase óxido y fase sulfuro.	102
VI.2. Efecto del contenido de Ni en la distribución de las especies de molibdeno superficiales.	102
VI.3. Distribución del níquel superficial en función de su concentración.	104
VI.4. Efecto del contenido de níquel en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	108
VI.5. Conclusiones.	113
VI.6. Bibliografía.	115

Capítulo VII. Estudio de las interacciones intermoleculares Ni-W en los catalizadores NiW/Al₂O₃-TiO₂.

VII.1. Estudio de las especies superficiales de W en los catalizadores NiW/TiO ₂ -Al ₂ O ₃ .	117
VII.2. Estudio de las especies superficiales de Ni.	120
VII.3. Estudio de las especies de Ni y W en fase sulfuro.	121
VII.4. Evaluación en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	126
VII.5. Efecto del contenido de tungsteno en la HDS de diesel.	127
VII.6. Conclusiones.	131
VII.7. Bibliografía.	132

Capítulo VIII. Conclusiones generales.

VIII.1. Conclusiones generales.	135
---------------------------------	-----

Anexos

A.I. Área superficial. Método BET	138
A.II. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos	139
A.II.1. Clasificación de las isotermas de adsorción de N ₂	142

Índice

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla I.1. Máxima concentración de azufre en combustibles establecida en la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

Tabla II.1. Composición de los catalizadores industriales empleados como referencia.

Tabla II.2. Propiedades fisicoquímicas del diesel OPE 1528.

Tabla III.1. Propiedades texturales de los óxidos mixtos MgO – TiO₂ obtenidos bajo diferentes tiempos de madurez.

Tabla III.2. Propiedades texturales de los óxidos MgO, TiO₂ y MgO – TiO₂ obtenidos por el método sol – gel

Tabla III.3. Propiedades texturales del óxido mixto TiO₂ –Al₂O₃.

Tabla IV.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados para la evaluación del efecto del pH.

Tabla IV.2. Porcentaje atómico de especies de Mo obtenido de la descomposición de la línea espectral de Mo.

Tabla IV.3. Porcentaje atómico obtenido de la descomposición del espectro Ni 2p.

Tabla IV.4. Relaciones atómicas de los componentes de los catalizadores calcinados NiMo/MgO-TiO₂, en fase sulfuro obtenidas por medio de XPS.

Tabla IV.5. Parámetros morfológicos de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados en fase óxido y fase sulfuro.

Tabla IV.6. Actividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS de tiofeno. P=1atm.

Tabla IV.7. Energía de activación de la reacción de HDS de tiofeno.

Tabla IV.8. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS de tiofeno.

Tabla IV.9. Actividad y selectividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS de DBT. P=30 atm.

Índice

Tabla IV.10. Energía de activación de la reacción de HDS de DBT.

Tabla IV.11. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS de DBT.

Tabla IV.12. Actividad y selectividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. P=30 atm.

Tabla IV.13. Energía de activación de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Tabla IV.14. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. P=30 atm.

Tabla IV.15. Actividad en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel. P=30 atm.

Tabla IV.16. Energía de activación de la reacción de HDS de diesel de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla V.1. Nomenclatura de los catalizadores en los que se evaluó el efecto del contenido de molibdeno.

Tabla V.2. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Tabla V.3. Velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ después de 10 h de HDS de DBT, P=30 bar, T=300°C

Tabla V.4. Selectividad mostrada por los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ después de 10 h de HDS de DBT, P=30 bar, T=300°C.

Tabla VI.1. Nomenclatura de los catalizadores con diferente relación molar Ni/(Ni+Mo)

Tabla VI.2. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en fase óxido y fase sulfuro.

Tabla VI.3. Energías de activación aparente de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla VI.4. Actividad y efecto promotor de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Índice

Tabla VI.5. Selectividad de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y del catalizador NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de DBT.

Tabla VII.1. Nomenclatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Tabla VII.2. Porcentajes atómicos obtenidos de la descomposición de las curva de W4f y Ni2p de los espectros de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Tabla VII.3. Relaciones atómicas obtenidas de la descomposición de las curva de W4f y Ni2p de los espectros de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Tabla VII.4. Actividad y selectividad de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ en la HDS de DBT. T=300 °C y P = 30 bar.

Tabla VII.5. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados para la evaluación del efecto de la concentración del tungsteno.

Tabla VII.6. Energía de activación de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y NiW/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel.

Tabla VII.7. Actividad en función de la temperatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y del catalizador industrial NiW/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel. P=30 atm.

Índice

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura I.1. Representación de la refinación del petróleo.

Figura I.2. Cromatograma de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de S

Figura I.3. Estructuras de la superficie de la γ - Al_2O_3 en el plano (111), (110) y (100)

Figura I.4. Esquema de las morfologías de los cúmulos de MoO_x y MoS_2 después de la sulfuración a 573 K en los planos (111), (110) y (100) de γ - Al_2O_3 .

Figura I.5. Nano-cúmulos de CoMoS y localización de los sitios "BRIM"

Figura I.6. Micrografía de cúmulos de MoS_2 "unidos por las orillas" soportados en TiO_2 [80].

Figura III.1. Isotermas de adsorción – desorción de N_2 del óxido mixto $\text{MgTi}(95:5)$ -a.

Figura III.2. Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g del sólido $\text{MgTi}(95:5)$ -a en una solución 1 M de KOH.

Figura III.3. Difractograma del sólido $\text{MgTi}(95:5)$ -a

Figura III.4. Potencial- ζ de una solución coloidal de TiO_2 - Al_2O_3 en función del pH. $T=25^\circ\text{C}$

Figura III.5. Difractograma del sólido TiO_2 - Al_2O_3 (95:5).

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

Figura IV.2. Espectros Raman de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{MgO-TiO}_2$.

Figura IV.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{MgO-TiO}_2$ antes y después del proceso de calcinación.

Figura IV.4. Ampliación de los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores $\text{NiMo}/\text{MgO-TiO}_2$ antes y después del proceso de calcinación.

Figura IV.5. Diagrama esquemático de la transformación de la brucita en periclasa.

Figura IV.6. Representación del plano (110) de la γ - Al_2O_3

Índice

Figura IV.7. Representación gráfica de las especies soportadas en los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Figura IV.8. Espectros Mo 3d del catalizador NiMo-pH5-C-S.

Figura IV.9. Espectros Mo 3d del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Figura IV.10. Espectros Ni 2p del catalizador NiMo-pH5-C-S

Figura IV.11. Espectros Ni 2p del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Figura IV.12. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH5-C-S.

Figura IV.13. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Figura IV.14. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Figura IV.15. Distribución de los elementos superficiales en el catalizador NiMo-pH5-C-S.

Figura IV.16. Distribución de los elementos superficiales en el catalizador NiMo-pH9-C-S.

Figura IV.17. Mecanismo de hidrodesulfuración de tiofeno.

Figura IV.18. Actividad en la HDS de tiofeno en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.19. Gráfica de Arrhenius de la HDS de tiofeno de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.20. Mecanismo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Figura IV.21. Actividad en la HDS de DBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.22. Gráfica de Arrhenius de la HDS de DBT de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.23. Vías de reacción por las que procede la HDS del 4,6-DMDBT

Índice

Figura IV.24. Actividad en la HDS del 4,6-DMDBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.25. Gráfica de Arrhenius de la HDS del 4,6-DMDBT de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.26. Actividad en la HDS de diesel en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura IV.27. Gráfica de Arrhenius de la HDS de diesel de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura V.1. Espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ sin calcinar.

Figura V.2. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ sin calcinar

Figura V.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ sin calcinar.

Figura V.4. Espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ y NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

Figura V. 5. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

Figura VI.1. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

Figura VI.2. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

Figura VI.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

Figura VI.4. Ampliación de los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

Figura VI.5. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores calcinados.

Figura VI.6. Actividad de los catalizadores calcinados en función de la relación molar Ni/(Ni+Mo). T = 300 °C, P= 30 bar.

Figura VI.7. Actividad en la HDS de DBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura VI.8. Gráfica de Arrhenius de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Índice

Figura VII.1. Espectros Raman de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ secos y calcinados.

Figura VII.2. Ampliación de los espectros Raman de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ secos y calcinados.

Figura VII.3. Espectros de reflectancia difusa UV-visible de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃

Figura VII.4. Espectros W 4f del catalizador NiWS(4)-C.

Figura VII.5. Espectros W 4f del catalizador NiWS(9)-C.

Figura VII.6. Espectros Ni 2p del catalizador NiWS(4)-C.

Figura VII.7. Espectros Ni 2p del catalizador NiWS(9)-C.

Figura VII.8. Actividad en la HDS de diesel en función de la temperatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura VII.9. Gráfica de Arrhenius de la HDS de diesel de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Figura A.1. Modelos comunes de poros

Figura A.2. Tipos de poros

Figura A.3. Tipos de isothermas de adsorción de N₂ usualmente empleados en la caracterización de catalizadores

Figura A.4. Formas de las histeresis de adsorción de N₂ usualmente obtenidas por fisisorción de N₂

Índice

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.

Capítulo I.

HDT : Hidrotratamiento

HDS: Hidrodesulfuración

HDN: Hidrodesnitrogenación

HDO: Hidrodesoxigenación

HDM: Hidrodesmetalación

FPD: Flame Photometric Detector (Detector Fotométrico de Flama)

DBT: Dibenzotiofeno

4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno

CUS: Coordinatively Unsaturated Sites (sitios de coordinación insaturados)

DFT: Teorías de Funcionales de la Densidad

Capítulo II.

DRX: Difracción de Rayos – X.

EDR-UV-Vis: Espectroscopía de Reflectancia Difusa UltraVioleta-Visible.

XPS: Espectroscopía Foelectrónica de Rayos - X.

MET: Microscopía Electrónica de Transmisión.

EDX: Espectroscopía de Dispersión de Rayos X.

Capítulo III.

pcc: Punto de Carga Cero

Índice

pie: Punto isoeléctrico

DCH: Diciclohexil.

CHF: Ciclohexil fenil

DDS: Desulfuración Directa

HYD: Hidrogenación

TH-DMDBT: Tetrahidrodimetildibenzotiofeno

HH-DMDBT: Hexahidrodimetildibenzotiofeno

DD-DMDBT: Dodecahidrodimetildibenzotiofeno

DMCHB: Dimetilciclohexilbenceno

DMBCH: Dimetilbiciclohexil

Resumen

Resumen.

Con la finalidad de determinar la distribución de las especies en las diferentes etapas de la preparación, se sintetizaron catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃ por el método de impregnación acuosa.

Los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ se prepararon con soluciones a pH = 5 y 9. Los resultados obtenidos por medio de espectroscopía Raman y de reflectancia difusa UV-Vis, mostraron que durante la impregnación, se formaron las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ en los sólidos sintetizados a pH = 5 y 9. Después de la calcinación se formaron las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄, en el sólido que se sintetizó a pH = 5. La mayor actividad en la hidrodesulfuración (HDS) la presentó el catalizador impregnado a pH = 9 y calcinado. Esta actividad se atribuyó a que el catalizador impregnado a pH = 9 presentó mayor formación de la fase NiMoS, como se evidenció por medio de la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos – X (XPS) y de la microscopía electrónica de transmisión (MET). A partir de estos resultados se pudo concluir que los grupos HO⁻ en la solución de impregnación a pH = 9 evitan la formación de las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄ y entonces permiten una fuerte interacción Ni-Mo, lo cual conduce a una mayor formación de la fase activa NiMoS y por lo tanto a una mejor actividad en la HDS.

Por otro lado, los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ se prepararon con soluciones a pH = 4 y 9. Las espectroscopías Raman y de reflectancia difusa UV-Vis mostraron que durante la impregnación, se forma la especie Ni²⁺_{OH}/W₁₂O₄₁¹⁰⁻ en ambos catalizadores. Después de la calcinación se identificaron las especies Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ y Ni²⁺_{OH}/W₁₂O₄₁¹⁰⁻ en los catalizadores impregnados a pH = 4 y 9, respectivamente. La mayor actividad en la HDS de esta serie la presentó el catalizador impregnado a pH = 4 y calcinado. Esto se debe a una mayor concentración de la fase NiWS que en el impregnado a pH = 9, como lo evidenció la espectroscopía fotoelectrónica de Rayos – X (XPS). A partir de estos resultados se concluyó que la impregnación a pH = 9 permite una fuerte interacción Ni-W y forma la especie Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻, el cual resulta en una sulfuración ineficiente. Además, el precursor Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ en el catalizador impregnado a pH = 4 se sulfura con más facilidad y se genera mayor cantidad de fase NiWS, lo cual conduce a una mejor actividad en la HDS.

Resumen

Abstract.

In order to determine the species distribution at different steps of catalyst preparation, NiMo/MgO-TiO₂ and NiW/TiO₂-Al₂O₃ catalysts were prepared by aqueous impregnation.

The catalysts NiMo/MgO-TiO₂ were prepared with solutions at pH = 5 and 9 respectively. Raman and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopies showed that during the impregnation step Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ were formed for pH = 5 and 9. After calcination NiMgO and MgMoO₄ solid solutions were formed in the solid synthesized at pH = 5. Calcined catalysts impregnated at pH = 9 showed the highest hydrodesulfurization (HDS) activity for this series. This high activity was related to a higher concentration for the NiMoS phase for the catalyst prepared at pH = 9 than that at pH = 5 as evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and transmission electronic microscopy (TEM). We can conclude that the presence of the HO⁻ groups in the impregnation solution at pH = 9 prevent the formation of NiMgO and MgMoO₄ solid solutions and thus allowed a high Ni-Mo interaction and led to a complete transformation to NiMoS active phase and therefore to a higher HDS activity.

On the other hand, catalysts NiW/TiO₂-Al₂O₃ were prepared with solutions at pH = 4 and 9, respectively. Raman and UV-Vis diffuse reflectance spectroscopies for Ni-W/TiO₂-Al₂O₃ precursors showed that during impregnation step Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻ entities were formed for pH = 4 and 9. After calcination, Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ and Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻ species were identified for solids synthesized at pH = 4 and at pH = 9, respectively. Calcined catalyst impregnated at pH 4 displayed the highest hydrodesulfurization activity for this series. This high activity was related to a higher concentration for the NiWS phase for the catalyst prepared at pH = 4 than that at pH = 9, as evidenced by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). It could be suggested that impregnation at pH = 9 allowed a high Ni-W interaction, forming Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻ precursor and consequently, an inefficient sulfidation. Besides, for catalyst impregnated at pH 4, Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ precursor underwent a more complete transformation to NiWS phase and led to a higher HDS activity.

CAPÍTULO I

Introducción, antecedentes, objetivos y justificación.

Capítulo I.

I.1 Introducción.

La emisión de SO_x al medio ambiente es directamente proporcional al contenido de azufre en la gasolina y en el diesel ^[1, 2]. Esta emisión se puede disminuir con el uso de vehículos con bajo consumo ó por la disminución del contenido de S en los combustibles. En la refinación de petróleo, el proceso de hidrodesulfuración (HDS) permite disminuir el contenido de azufre en la gasolina y diesel. En este proceso se usan catalizadores de CoMo o NiMo soportados en alúmina. Sin embargo, se requiere que estos catalizadores permitan obtener concentraciones menores de 15 ppm de S como lo establece la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI^[3]. Para lo cual, en esta tesis se estudia el efecto del contenido de molibdeno y níquel, así como del pH de impregnación. Estos efectos se evaluaron en reacciones modelo de hidrodesulfuración de moléculas refractarias, para posteriormente analizar el comportamiento con una carga de diesel.

I.1.1. Contenido máximo de azufre en combustibles.

En los vehículos, el SO_3 generado se disuelve en el vapor de agua del medio y forma ácido sulfúrico, H_2SO_4 . Además se forman partículas en los escapes de los automóviles y ambos son altamente peligrosos para los pulmones. El azufre también envenena los convertidores catalíticos.

A nivel mundial se han establecido límites de contenido de azufre con niveles ultra-bajos (10-15 ppm). En México, la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI ^[3] estableció que a partir de septiembre del 2009 el límite permisible de azufre sería de 30 ppm en gasolinas y 15 ppm en diesel. La Tabla I.1 resume los datos publicados en esta norma. A fin de alcanzar estas concentraciones de azufre los combustibles son refinados en los procesos llamados de hidrotratamiento.

Capítulo I.

Tabla I.1. Máxima concentración de azufre en combustibles establecida en la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 ^[3]

PEMEX Premium	PEMEX Magna	PEMEX Diesel
Octubre 2006: 30 ppm promedio 80 ppm máximo	Enero 2009 30 ppm promedio 80 ppm máximo	Septiembre 2009: 15 ppm máximo

I.1.2. Procesos de refinación para la eliminación de azufre.

El diagrama de la figura I.1 muestra un esquema de una planta de refinación de petróleo, en donde se destacan los procesos de hidrot ratamiento (HDT). Posteriormente, se llevan a cabo la isomerización, reformación y alquilación para producir los combustibles como la gasolina, la turbosina y el diesel. Mientras que los residuos pesados y lubricantes se procesan para reducir su viscosidad.

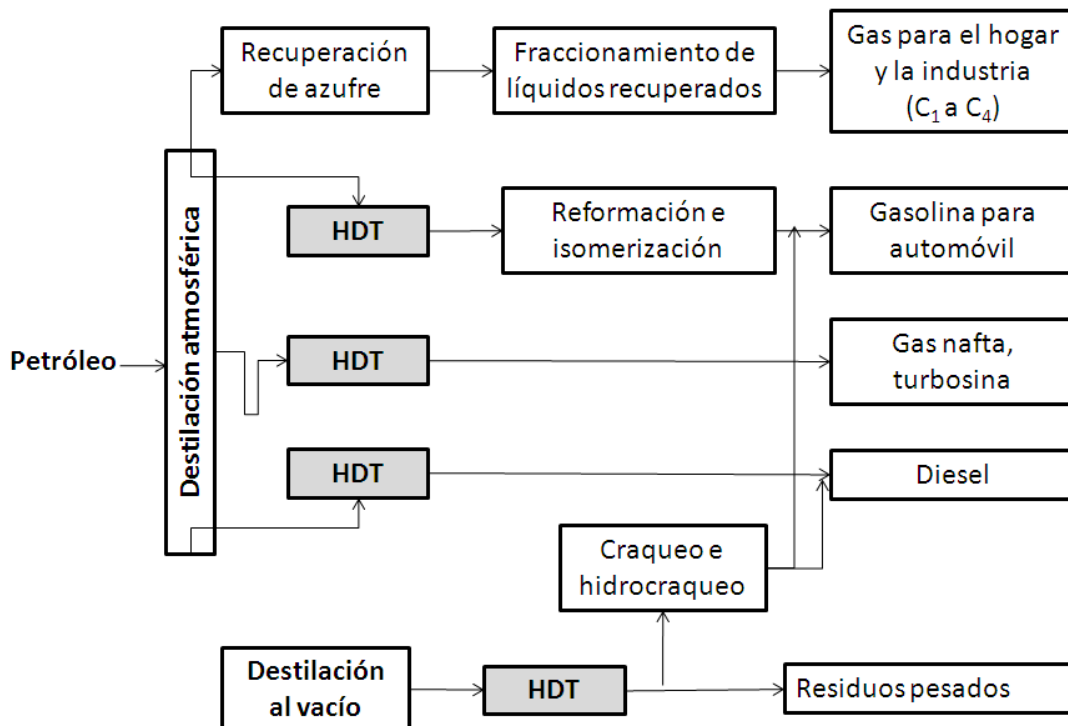


Figura I.1. Representación de la refinación del petróleo.

Capítulo I.

El proceso de hidrotratamiento emplea hasta el 30 % del total de los catalizadores industriales producidos mundialmente (80000 ton / año) ^[2]. En el hidrotratamiento (HDT) se aumenta la pureza y calidad de los combustibles con diferentes procesos tales como: hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO) e hidrodesmetalación (HDM), en donde se elimina el azufre, nitrógeno, oxígeno y algunos metales, respectivamente.

I.1.3. Compuestos azufrados contenidos en la gasolina y diesel.

Por medio de diferentes métodos de análisis y de separación se han podido identificar y cuantificar los compuestos de azufre ^[4-12]. La figura I.2 muestra varios tipos de componentes azufrados de una carga de diesel analizada por cromatografía usando un detector fotométrico de flama FPD (*Flame Photometric Detector*) ^[13].

Los compuestos azufrados, pueden ser divididos en dos grupos: El primer grupo incluye benzotiofenos con sustituyentes alquilo. El segundo grupo contiene dibenzotiofenos con grupos alquilo como sustituyentes. Los dos grupos están presentes en diferentes tipos de diesel, pero su distribución es diferente en cargas de combustible craqueado. El tipo y el volumen de las diferentes corrientes que alimentan las cargas de diesel tienen también una fuerte influencia en la concentración de los diferentes compuestos azufrados. El combustible inicial contiene 4300 ppm S, esta concentración depende de la actividad del catalizador y en consecuencia de la reactividad de los compuestos azufrados. A fin de alcanzar menos de 100 ppm S, los catalizadores deben eliminar el grupo de compuestos menos reactivo, como el 4,6 di-metil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

En este trabajo los catalizadores sintetizados se evaluarán en la HDS de tiofeno, dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y posteriormente de un aceite cíclico ligero.

Capítulo I.

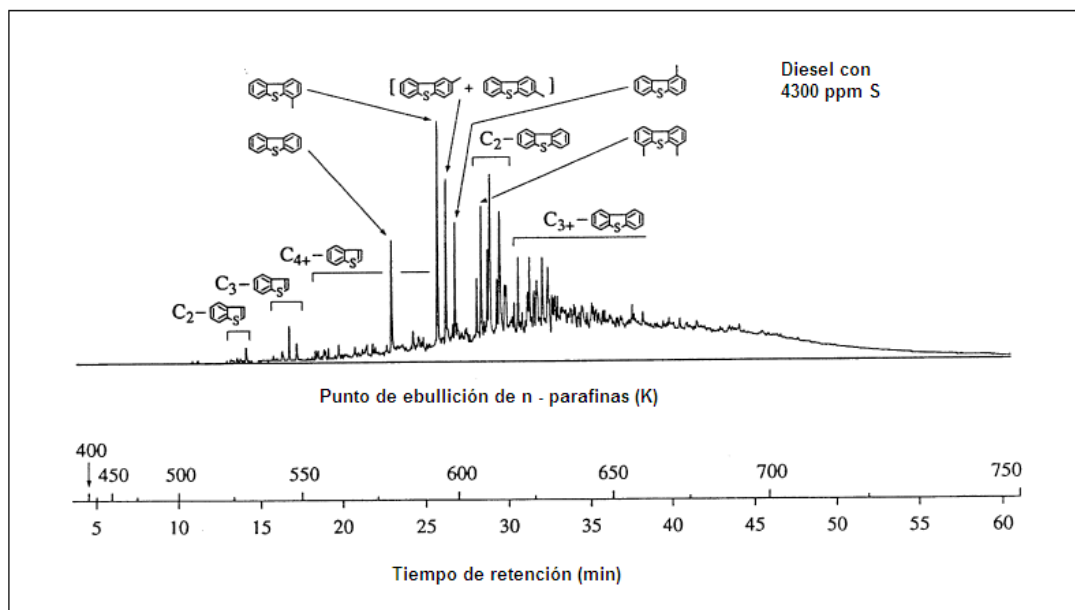


Figura I.2. Cromatograma de una muestra de diesel con contenido de 4300 ppm de S ^[13]

I.2. Antecedentes.

I.2.1. Catalizadores para hidrodesulfuración.

Los catalizadores comunes usados en la hidrodesulfuración son sulfuros de Mo ó W, soportados en alúmina y promovidos por Co ó Ni. Los cuales contienen entre 9 y 16 % p/p de molibdeno o entre 18 y 32 % p/p de tungsteno. Sin embargo, con condiciones normales de operación, estos catalizadores no tienen la suficiente actividad para lograr alcanzar el ultra-bajo contenido de azufre, por lo cual se requiere mejorar su actividad ^[5, 14-18].

En la actualidad se han introducido catalizadores que permiten obtener combustibles con ultra-bajo contenido de azufre. La compañía Albemarle presentó la serie de catalizadores STARS ^[19 - 22] y el catalizador Nebula, el cual es 4 veces más activo que el convencional CoMo/Al₂O₃ ^[23, 24]. Los catalizadores de Criterion, CENTINEL Ascent y CENTINEL Gold, también permiten alcanzar concentraciones de 10 ppm de azufre en las cargas de combustible ^[25,26]. La compañía AXENS produce los catalizadores HR-448, HR-548, HR-526 y HR-568 los cuales presentan una actividad elevada en la HDS ^[27-28]. Mientras que las series TK-573, TK-574, TK-915 de Topsoe, además de desulfurar, disminuyen el contenido de compuestos aromáticos. Topsoe desarrolló la tecnología de "sitios BRIM", y

Capítulo I.

esto le permitió introducir al mercado los catalizadores TK-558 BRIM (CoMo) y TK-559 BRIM (NiMo), que se emplean en cargas de FCC y los catalizadores TK-576 BRIM (CoMo); TK-575 BRIM (NiMo) y TK-605 BRIM que presentan alta actividad bajo condiciones convencionales de HDS ^[29-30]. Sin embargo, como se mencionó anteriormente, la composición de las cargas de combustible es distinta en cada región ya que ésta depende de las corrientes que la componen, por lo que es necesario que los catalizadores que se emplean sean diseñados de acuerdo al tipo de carga que se procesa.

1.2.2. Catalizadores NiMoS.

La naturaleza de la fase activa en catalizadores promovidos y no promovidos ha sido ampliamente estudiada ^[31-42]. Para catalizadores de sulfuros de Mo, se ha propuesto que los sitios de coordinación insaturados (*coordinatively unsaturated sites*) CUS, o los iones de Mo expuestos con vacantes de azufre en las esquinas de las estructuras de MoS₂, son activos en las reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis. Para los catalizadores promovidos por Ni ó Co, se han propuesto varios modelos estructurales para explicar su papel y localización. En la actualidad, el modelo más aceptado es el propuesto por Topsoe y colaboradores ^[43-45] acerca de las fases CoMoS (ó NiMoS).

Existen dos tipos de estructuras "CoMoS", una de ellas presenta significativamente mayor actividad que la otra. Las estructuras se llamaron "CoMoS II y I", respectivamente. Las estructuras "CoMoS I", presentan enlaces Mo – O – Al con el soporte. La presencia de tales enlaces está relacionada con la interacción que ocurre en el estado calcinado entre el Mo y los grupos HO⁻ de la superficie de la alúmina. Esto conduce a la formación de una monocapa unida por medio de átomos de oxígeno al soporte.

En la fase "CoMoS II", las interacciones con el soporte son más débiles. Está constituida por múltiples láminas de MoS₂. Además, el grado de apilamiento en las estructuras de MoS₂ y CoMoS puede ser controlado a partir de las propiedades del soporte y de los parámetros de preparación.

En un estudio más reciente, Shimada y colaboradores ^[46] reportaron la formación de estructuras de cúmulos de MoS₂ unidos por las orillas ("edge bonded") en el plano (100) de la γ -Al₂O₃ y en el (001) del TiO₂. En estas estructuras, las láminas de MoS₂ se encuentran unidas perpendicularmente a la superficie. Además, la actividad de los sitios

Capítulo I.

superiores de los cúmulos tipo “edge-bonded” presentan menos impedimento estérico que las orillas de la monocapa que está paralela al soporte, o que los sitios de las orillas de las capas inferiores de la estructura en multicapas. Estas estructuras de MoS₂ pueden ser controladas desde la síntesis de los precursores en estado óxido.

I.2.2.1. Catalizadores de la fase óxido a la fase sulfuro.

La estructura de la superficie del Al₂O₃ afecta las microestructuras de las especies de MoO_x y de los cúmulos de MoS₂. El MoO_x, por lo general, se distribuye como una monocapa sobre la γ -Al₂O₃ y esto se atribuye a la fuerte interacción Mo – soporte, la cual se debe a los enlaces que forman los átomos de Mo con los átomos de oxígeno de la alúmina [43,47,48]. Sakashita [49] estudió la dispersión de MoO_x y MoS₂ sobre diferentes planos de la γ -Al₂O₃ y encontró que el arreglo del oxígeno superficial de la alúmina es particularmente importante para la relación interfacial entre los cúmulos y el soporte. Así, la densidad del oxígeno, tiene un importante efecto en la formación de las microestructuras del MoO_x en la superficie.

De acuerdo con Sakashita en el plano (111) de la γ -Al₂O₃, el oxígeno se encuentra con un empaquetamiento triangular cerrado; en el plano (110) posee un arreglo rectangular; y para el plano (100), el arreglo de átomos de oxígeno superficiales es cuadrado, Figura I.3. Al estudiar la dispersión del MoO_x en los tres planos encontró que tanto la cantidad de oxígeno que interactuaba con los átomos de Mo como la contribución de Mo(VI) incrementaban en el siguiente orden: (111) < (100) < (110). Entonces, las diferencias en el arreglo del oxígeno superficial afectan el número y la calidad de enlaces Mo – O – Al, y por lo tanto, a la red de átomos de Mo. Esto conlleva a las diferencias en la dispersión y en los estados electrónicos de los átomos de Mo.

Capítulo I.

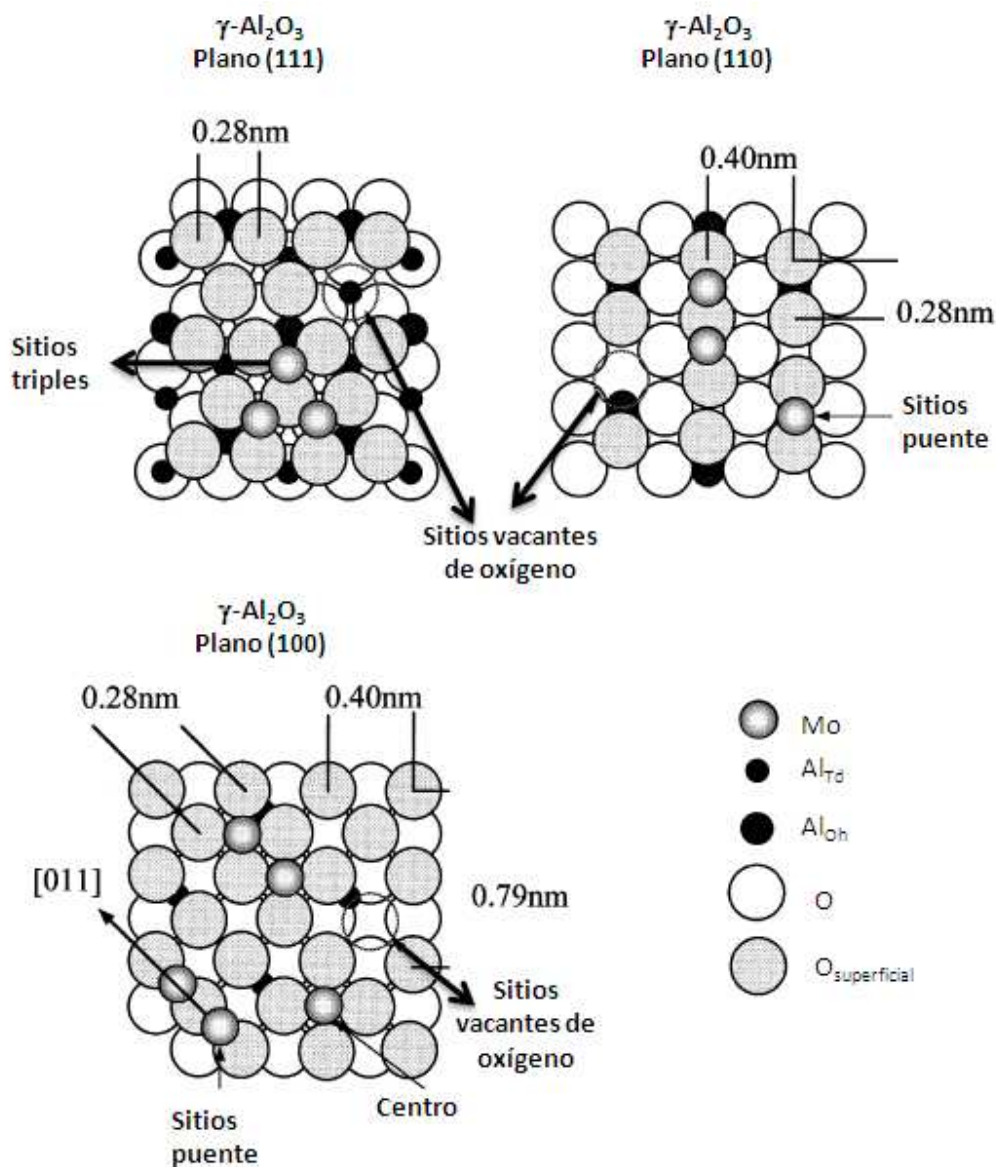


Figura I.3. Estructuras de la superficie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en el plano (111), (110) y (100)^[49].

Después de sulfurar los catalizadores a 573 K, la relación S/Mo y la contribución de Mo(IV) disminuyeron en el siguiente orden (110) > (100) \geq (111). Por lo tanto, Sakashita concluyó que las diferencias en el número de enlaces Mo – O – Al y la red de átomos de Mo en el estado óxido entre los 3 diferentes planos se ven reflejadas en las diferencias en morfología de los catalizadores en estado sulfuro para cada plano, Figura I.4.

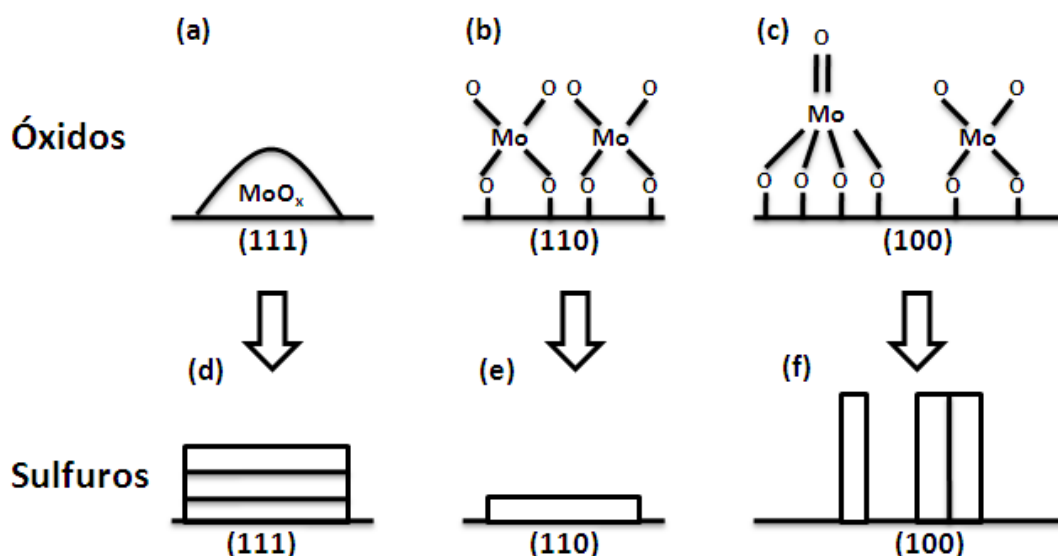


Figura I.4. Esquema de las morfologías de los cúmulos de MoO_x y MoS₂ después de la sulfuración a 573 K en los planos (111), (110) y (100) de γ -Al₂O₃.

Este estudio sugiere que la superficie del soporte puede orientar y controlar las estructuras del Mo en estado óxido y sulfuro. Sin embargo, el efecto promotor del Ni sugiere que también existe un efecto soporte – Ni. Estas características sugieren que la modificación de los sitios activos por el uso de nuevos soportes.

I.2.2.2. La sinergia entre Co(Ni) y Mo.

Daagae y Chianelli ^[50] inicialmente desarrollaron un modelo en el que correlacionaron el grado de apilamiento, y la selectividad para catalizadores MoS₂ promovidos y no promovidos. Distinguieron dos sitios diferentes con base en su localización en las placas: los sitios “rim” en la capa superior e inferior, capaces de hidrogenar y de romper los enlaces C – S; y los sitios “edge” situados en la orillas de las capas interiores, capaces solamente de romper los enlaces C – S. La localización específica de los sitios “rim” en las capas exteriores es la responsables del carácter hidrogenante haciendo posible la adsorción plana η^6 del dibenzotiofeno, lo cual es necesario para la hidrogenación ^[51].

Capítulo I.

En un estudio reciente de Berhault y colaboradores ^[52], se mostró que el promotor cobalto incrementa fuertemente el apilamiento de las capas de MoS₂. Sin embargo, este efecto fue contrarrestado por las condiciones de la hidrodesulfuración, conduciéndolo hasta la formación de una monocapa. La morfología de monocapa sugiere que la mayoría de los sitios MoS₂ son sitios “rim” capaces de llevar a cabo la hidrogenación y el rompimiento de los enlaces C – S. La promoción del cobalto incrementa la cantidad de los sitios involucrados en el rompimiento del enlace C – S. Sólo un efecto promotor moderado se observó en los sitios de hidrogenación.

Por otro lado, con la finalidad de explicar el origen electrónico de la sinergia entre Co y Mo en la fase CoMoS, usando cálculos *ab initio*, Norskov y colaboradores ^[53] encontraron que entre más débil sea el enlace metal – azufre, más alta será la actividad catalítica en la HDS. En consecuencia, la velocidad de reacción será proporcional a la fuerza del enlace metal – azufre.

Harris y Chianelli ^[54] reportaron que la actividad promotora única y específica del cobalto (o níquel) sobre los MoS₂ está relacionada a la donación electrónica del Co al Mo, disminuyendo de esta manera la fuerza del enlace Mo – S hasta un rango óptimo para llevar a cabo la HDS. Estos resultados se basaron en el trabajo de Pecoraro y Chianelli ^[55] usando el principio de Sabatier. Estas donaciones electrónicas aumentan el número de electrones en el orbital ocupado de más alta energía (HOMO) del Mo, ocupando orbitales de antienlace y por ende disminuyendo la energía del enlace Mo – S. Debe recalarse que esta transferencia de electrones también disminuye el llenado de orbitales de antienlace del Co, fortaleciendo el enlace Co – S. Un átomo de azufre compartido entre un Mo y un Co debería presentar entonces una fuerza de enlace metal – azufre intermedia. Ésta es óptima para llevar a cabo la HDS de acuerdo con el principio de Sabatier.

Topsoe y colaboradores ^[56-61] lograron obtener información acerca de la estructura atómica y morfología de las fases MoS₂, CoMoS y NiMoS usando una combinación de avanzadas técnicas experimentales y teóricas. Mostraron imágenes de las orillas activas en la catálisis de los nano – cúmulos de MoS₂, CoMoS y NiMoS. La orilla de Mo exhibe un estado electrónico especial que se identificó como sitios “BRIM”.

Un análisis por medio de la Teoría de Funcionales de la Densidad (DFT) reveló que los sitios BRIM poseen carácter metálico. Este carácter permite la unión de las moléculas que contienen azufre, y si el hidrógeno de los grupos SH, se encuentra disponible en sitios de

Capítulo I.

las orillas más próximas, éste se transfiere y las reacciones pueden llevarse a cabo. Entonces, los sitios BRIM son catalíticamente activos para las reacciones de hidrogenación.

El nuevo modelo de los "sitios BRIM" propuesto por Topsoe y colaboradores ^[62,63], figura I.5, es consistente con muchos aspectos como los efectos de impedimento estérico y de envenenamiento que han sido difíciles de explicar. Los cálculos DFT han sugerido que las reacciones de hidrogenación se llevan a cabo en los sitios BRIM, mientras que la eliminación del azufre se puede llevar a cabo en ambos tipos de orillas. El mecanismo que involucra a los sitios BRIM en la hidrogenación permite el entendimiento de muchas observaciones que difícilmente se explicaban con modelos anteriores. Los sitios BRIM son sitios completamente coordinados, no absorben H₂S. El modelo de los sitios BRIM también explica la ausencia del impedimento estérico de los sustituyentes alquilo en la ruta de hidrogenación de moléculas 4,6-DMDBT. Los sitios BRIM son sitios muy abiertos y, por lo tanto, permiten la adsorción de moléculas refractarias impedidas estéricamente. Los sitios BRIM y los protones ácidos vecinos pueden interactuar fuertemente con las moléculas que contienen nitrógeno. Esta interacción es más fuerte que la que se tiene con compuestos aromáticos simples como el benceno. Entonces, se puede explicar el envenenamiento por compuestos nitrogenados.

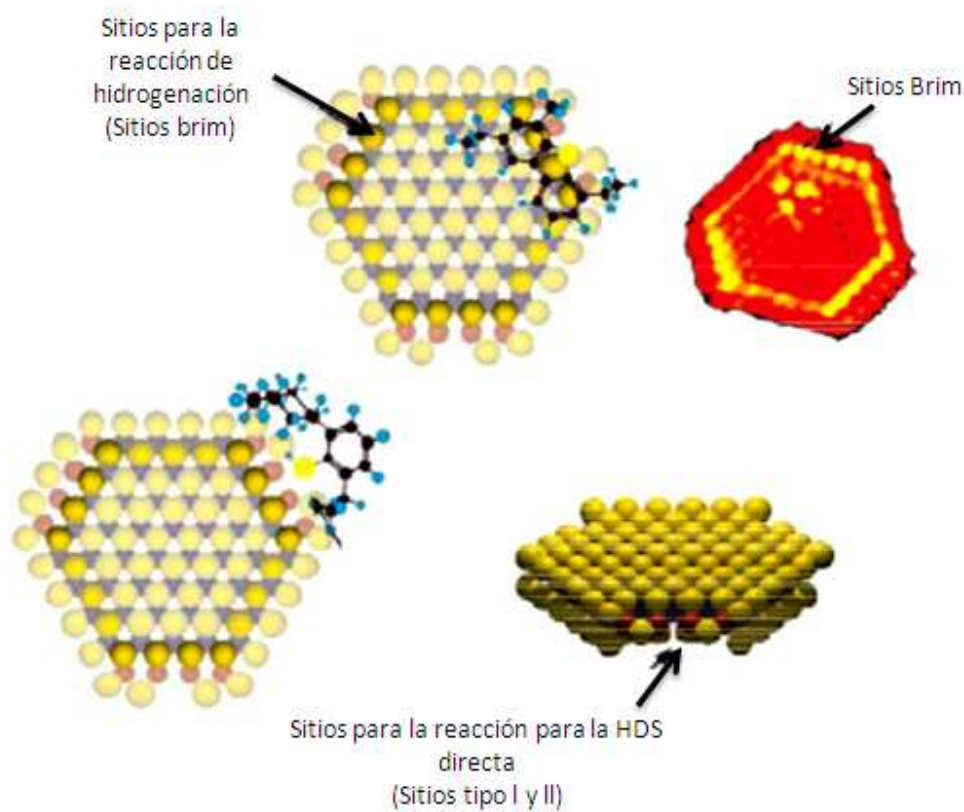


Figura I.5. Nano-cúmulos de CoMoS y localización de los sitios “BRIM” [62,63].

Hasta ahora el efecto promotor sigue siendo objeto de debate, sin embargo, en este trabajo se pretende que el soporte permita las interacciones Ni – Mo óptimas y evitar las de tipo soporte – Ni y soporte – Mo.

I.2.3. Efecto del soporte en la actividad catalítica.

En los catalizadores para hidrotratamiento, los componentes activos, sulfuros de Mo y Co ó Ni o las fases CoMoS y NiMoS, se depositan en un soporte. Éste, provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa. La $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es el soporte más usado en los catalizadores para hidrotratamiento. Debido a la necesidad de desarrollar mejores catalizadores, en la actualidad hay un gran interés en probar nuevos soportes [29, 30, 33-38]. Los óxidos mixtos exhiben propiedades ácido-base que pueden ser favorables para la desulfuración de los compuestos alquilados de DBT. [37, 38, 64, 65].

Capítulo I.

Como se mencionó anteriormente, las variaciones en la interacción metal – soporte son la causa de las diferencias en la actividad catalítica. La formación de las fases activas CoMoS ó NiMoS y su dispersión en la superficie son fuertemente influenciadas por la interacción entre el soporte y las sales metálicas impregnadas. En este trabajo, se estudiará el efecto de los soportes MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ sobre la formación de las fases activas NiMoS y NiWS, respectivamente, y su actividad en reacciones de hidrodesulfuración.

I.2.4. Óxido de titanio como soporte.

El TiO₂ ha recibido especial atención porque muestra una alta actividad. Shimada ^[46] concluyó que después de la sulfuración, los catalizadores MoS₂ soportados en TiO₂ presentan cúmulos de MoS₂ unidos por las orillas, Figura I.6, los cuales se llamaron “edge bonded”. Esto conduce a que presenten mejor actividad catalítica que los soportados en Al₂O₃. A pesar de esta ventaja, el TiO₂ no presenta las propiedades texturales para ser usado como soporte de HDS. La adición de Al₂O₃ ha llevado a mejorar estas propiedades del TiO₂.



Figura I.6. Micrografía de cúmulos de MoS₂ “edge bonded” soportados en TiO₂ ^[80].

Capítulo I.

Ramírez y colaboradores ^[66] realizaron la caracterización de catalizadores para hidrotratamiento soportados en óxidos mixtos de $\text{TiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$. La actividad catalítica del $\text{Mo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT fue mayor que con $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$. Además, la hidrogenación del anillo aromático tuvo un importante efecto en la HDS.

Por otro lado, los catalizadores $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se han reportado más activos que los soportados en Al_2O_3 en la hidrodesulfuración de dibenzotifeno, benzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno ^[40]. En el caso de la hidrodesulfuración de diesel, pudieron reducir el nivel de azufre de 500 a 50 ppm bajo condiciones normales ^[37,38]. El soporte de óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ no sólo mejora la HDS del DBT, sino que también muestra una promoción en la HDS del diesel ^[67-71].

I.2.5. Óxido de magnesio como soporte.

Los catalizadores CoMo/MgO se han empleado para la HDS selectiva de naftas con saturación de olefinas. Sin embargo, muy pocas patentes proporcionan detalles sobre su preparación ^[94-96]. La actividad de los catalizadores Mo/MgO preparados por impregnación acuosa presentan por lo general actividad más baja que los $\text{Mo/Al}_2\text{O}_3$ ^[97, 98].

Kaluza y colaboradores ^[72] compararon catalizadores CoMo soportados en MgO , carbón activado, Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 y SiO_2 . La más alta sinergia y promoción la presentó en catalizador CoMo/MgO . Sin embargo, para alcanzar tal sinergia, los catalizadores tuvieron prepararse por impregnación no-acuosa y se tuvieron que calcinar a la temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$ para evitar la formación de la solución sólida CoMgO . Por otro lado ^[94, 96], el catalizador CoMo/MgO preparado por impregnación acuosa con contenido de 3 % p/p de CoO y 16 % p/p de MoO_3 mostró mayor estabilidad en la HDS de naftas que el convencional $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$ con contenido de 13% p/p de CoO y 15 % p/p de MoO_3 .

La adición de níquel a catalizadores Mo/MgO resulta poco eficiente por la formación de la solución sólida NiMgO durante la calcinación. Sin embargo, se ha buscado la optimización incrementando la adición de NiO ^[97], pero aún así, su actividad en la HDS sigue siendo menor que mostrada por el sistema $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$.

El MgO es fácilmente hidratado y esto conduce a su completa reconstrucción estructural y textural. La especie soluble MgMoO_4 es fácilmente formada a partir de MgO y MoO_3 . Los

Capítulo I.

iones Co(Ni) se difunden fácilmente en la estructura del MgO a temperaturas de 400 a 500 °C. Por lo tanto, el procedimiento común en la preparación de catalizadores de sulfuros soportados, podría dañar la estructura de catalizadores soportados en MgO [73]. Sin embargo, dadas las propiedades del MgO, éste puede ser considerado para formar el óxido mixto MgO – TiO₂.

I.2.6. Óxidos mixtos de MgO – TiO₂ como soporte.

Diversos trabajos realizados [74-82] han mostrado que la segregación de los óxidos y la sustitución de los cationes son los principales factores que generan las propiedades ácido – básicas.

López y colaboradores [83] sintetizaron por medio del método sol –gel óxidos mixtos de MgO – TiO₂ con diferentes concentraciones de MgO y TiO₂. La caracterización mostró que los óxidos mixtos presentaban una distribución de tamaño de poro bimodal, y que el área superficial mayor se obtenía con la relación TiO₂ : MgO (50:50) de 212 m² g⁻¹. Además, el tamaño de poro disminuía al aumentar la concentración de MgO. Con la finalidad de determinar la acidez total de los catalizadores, éstos se evaluaron en la reacción de descomposición de 2-propanol, en donde la selectividad no correspondía a la observada con los óxidos TiO₂ y MgO puros. Por lo que, concluyeron que los responsables de esas diferencias deberían ser los sitios vacantes creados por la sustitución de los iones Mg²⁺ por iones Ti⁴⁺; así como por la interacción entre las diferentes estructuras cristalinas.

Lo anterior sugiere que el TiO₂ será modificado con la adición del MgO y éste tendrá un efecto sobre las especies de Ni y Mo. Los sistemas NiMo soportados en MgO–TiO₂ se evaluarán en la hidrodesulfuración de moléculas modelo como el tiofeno, dibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT. Además en la hidrodesulfuración de un aceite cíclico ligero.

I.2.7. Catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Existen muy pocos estudios sobre las interacciones en los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ [84-87]. La sulfuración de WO₃ y MoO₃ en WS₂ y MoS₂, procede vía oxisulfuros como intermediarios [49, 88, 89]. Ramírez y col. [90] reportaron que la interacción W–Al₂O₃ aumenta con la temperatura de calcinación y esto dificulta su sulfuración. Por otro lado, Breysse y

Capítulo I.

col. ^[91,92] reportaron que la sulfuración de WO_x/Al_2O_3 a 673 K formaba especies oxisulfuros de W sin llegar a una sulfuración completa.

Los estudios de las interacciones Ni-Mo/ Al_2O_3 pueden usarse como referencias. Por lo que, la fuerte interacción del Mo con el Al_2O_3 y la débil interacción Mo-TiO₂ sugieren que la interacción entre el W-soporte puede ser modificada sobre catalizadores Ni-W/ Al_2O_3 -TiO₂. Esto puede ayudar a una mejor sulfuración y en consecuencia a una mayor actividad.

Ramírez y col. ^[90] reportaron que entre los óxidos de tungsteno y el soporte Al_2O_3 existe una fuerte interacción, lo cual disminuye el grado de sulfuración, por lo que estudiaron el efecto de la naturaleza del soporte sobre el estado de oxidación de las especies de tungsteno soportadas. Esto lo llevaron a cabo al modificar el soporte de Al_2O_3 adicionando TiO₂. Sus resultados mostraron que es posible obtener catalizadores con áreas superficiales mayores a la del TiO₂, incluso para los óxidos mixtos con 95 % en mol de TiO₂. Además reportaron que los catalizadores WO_3/Al_2O_3 -TiO₂ presentaban mayor actividad en la HDS que los soportados en sólo Al_2O_3 , debido a que la incorporación de TiO₂ al soporte de Al_2O_3 favorece a la dispersión y a la reducción de las fases en estado óxido del tungsteno. Por otro lado, a partir de estudios con TPR, comprobaron que la adición de TiO₂ disminuía la interacción de las especies de Ni y W con el soporte de Al_2O_3 , y que al aumentar el contenido de TiO₂ a concentraciones mayores de 50 % en mol, la coordinación octaédrica del TiO₂ conducía a la formación de las especies de Ni²⁺ y de tungsteno con simetría octaédrica.

En nuestro grupo de trabajo hemos reportado ^[93] que los catalizadores Ni-Mo/TiO₂- Al_2O_3 preparados por impregnación con una solución que contenía los iones MoO_4^{2-} y $[Ni^{2+}4O^{2-}]$, se polimerizaban debido al contacto con el soporte.

Estos catalizadores se secaron a 120 °C y se calcinaron a 400 °C, en ambos casos se activaron por sulfuración. El catalizador seco a 120 °C resultó más activo que el calcinado, lo que se asoció a una mayor formación de la fase activa NiMoS. Por lo que, se espera observar un efecto similar sobre los catalizadores de NiW/TiO₂- Al_2O_3 .

I.3. Justificación.

Capítulo I.

Con la finalidad de disminuir la emisión de compuestos azufrados tóxicos al medio ambiente y cumplir con las normas que regulan el contenido de azufre en gasolina y diesel en México, es necesario aumentar la eficiencia del proceso de hidrodesulfuración mediante la creación y el uso de catalizadores más activos.

La naturaleza del soporte de un catalizador influye de manera importante en su actividad, ya que sus propiedades pueden determinar la orientación y estructura de las fases activas, las cuales tienen su origen en los precursores óxidos. Sin embargo, las interacciones químicas que controlan su formación aún no se encuentran completamente definidas. En este trabajo se pretende evaluar el efecto de los soportes $\text{MgO} - \text{TiO}_2$ y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en catalizadores NiMoS y NiWS, respectivamente, con la finalidad de conocer la manera en que influyen sobre la formación y distribución de los óxidos precursores y, posteriormente, de las fases activas NiMoS y NiWS.

I.4. Objetivos.

I.4.1. Objetivo general.

Capítulo I.

Evaluar el efecto del soporte en la formación de las fases activas de los catalizadores NiMo/MgO-Al₂O₃ y NiW/TiO₂-Al₂O₃ y en la actividad en reacciones de hidrodesulfuración.

I.4.2. Objetivos específicos.

- 1) Obtener soportes de óxidos mixtos MgO-TiO₂ con 5 % mol de TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ con 5% de Al₂O₃ con propiedades texturales adecuadas para el proceso de hidrodesulfuración.
- 2) Evaluar el efecto del pH de impregnación sobre las especies de Mo, W y Ni en estado óxido y sulfuro, y su influencia en la actividad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- 3) Optimizar el contenido de molibdeno y de níquel en los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ para la actividad de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- 4) Determinar las condiciones del método de preparación de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ con las que se pueda obtener la mayor actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.
- 5) Evaluar la actividad de los catalizadores en la HDS de tiofeno, dibenzotiofeno, 4,6-DMDBT y en aceite cíclico ligero.
- 6) Analizar las interacciones Ni-W en los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.
- 7) Evaluar los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ en la HDS de dibenzotiofeno y diesel, y comparar su actividad con la obtenida con un catalizador industrial.

I.5. Bibliografía.

- [1] Z. D. Ristovski, E.R. Jayaratne, M. Lim, G.A. Ayoko, L. Morawska, *Environ. Sci. Technol.* 40, 2006, 1314.

Capítulo I.

- [2] M.P. Walsh, Fuel Quality and Vehicle Emissions, Developing Fuel Quality, Roadmaps in Asia, Manila, May 22, 2006.
- [3] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 publicados en el Diario Oficial de la Federación el 30 de Enero de 2006.
- [4] M. Andari, F. Abuseedo, A. Stanislaus, H. Qabazard, *Fuel* 75, 1996, 1664.
- [5] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsoe, *Appl. Catal. A: Gen.* 189, 1999, 205.
- [6] (a) C. Song, Introduction to chemistry of diesel fuel, in: C. Song, S. Hsu, I. Mochida (Eds.), *Chemistry of Diesel Fuels*, Taylor & Francis, New York, 2000 (Chapter 1);
(b) S. Torrisi, R. Street, T. Remans, J. Swain, *World Refining* January/ February 2003.
- [7] M.V. Landau, *Catal. Today* 36, 1997, 393.
- [8] A. Amorelli, Y.D. Amos, C.P. Halsing, J.J. Kosman, R.J. Jonker, M. de Wind, J. Vrieling, *Hydrocarb. Process*, June, 1992, 93.
- [9] T. Kabe, H. Tajima, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 36, 1992, 467.
- [10] B.D. Quimby, V. Giarrocco, K.A. McCleary, *J. High Resol. Chromatogr.* 15, 2005, 705.
- [11] C. Lopez Garcia, M. Becchi, M.F. Grenier-Loustalot, O. Paisse, R. Szymanski, *Anal. Chem.* 74, 2002, 3857.
- [12] F. Adam, F. Bertocini, N. Brodusch, E. Durand, D. Thiebaut, D. Espinat, M.- C. Hennion, *J. Chromatogr. A* 1148, 2007, 55.
- [13] H. Schulz, W. Bohringer, P. Waller, F. Ousmanov, *Catal. Today* 49, 1999, 87.
- [14] S. Torrisi, CENTINEL catalyst made it easier to achieve ultra low sulfur diesel, in: AICHE 2002 Spring National Meeting, New Orleans, March, 2002.
- [15] G. Neumann, M. Oberrhein, L. Skyum, *Hydrocarb. Eng*, June, 2004.
- [16] I. Vergov, I. Shishkova, *Petrol. Coal* 51, 2009, 136.
- [17] D. Stratiev, V. Galkin, K. Stanulov, *Oil Gas J.* 14, 2006, 53.

Capítulo I.

- [18] T. Fujikawa, J. Jpn. *Petrol. Inst.* 50, 2007, 249.
- [19] B. Leliveld, Albemarle Catalyst Company BV Steven Mayo Albemarle Corporation, *PTQ Catal.* 2009, 51.
- [20] T.J. Remans, W.H.J. Stork, J.A.R. Van Veen, A. Gabrielov, J. Swain, D. di Camillo, R.S. Parthasarathi, European Catalyst and Technology Conference, Prague, February, 2003.
- [21] T.J. Remans, J.A.R. Van Veen, A. Gabrielov, C. Zhang, V. Bavaro, R. Street, J. Swain, D. diCamillo, A.X. Tan: European Catalyst and Technology Conference, Cannes, March, 2004.
- [22] S.L. Lee, Albemarle *Catal. Courier* 63, 2006, 8.
- [23] S. Eijsbouts, F. Plantenga, B. Leiveld, Y. Inoue, K. Fujita, S. Tana, 226th ACS National Meeting, New York, 7–11 September, Prep. ACS Div. Fuel Chem. 48, 2003, p. 494.
- [24] (a) NEBuLA-20 (introduced in market 2004): <http://www.albemarle.com/TDS/HPC/NEBULA-20>; (b) Y. Gochi, C. Ornelas, F. Paraguay, S. Fuentes, L. Alvarez, J.L. Rico, G. Alonso- Nunez, *Catal. Today* 107, 2005, 531; (b) S.L. Soled, S. Miseo, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, K. Riley, (law444), US Patent 6,299,760 (2001) to Exxonmobil. Última consulta: enero, 2012.
- [25] Criterion hydrotreating catalysts: http://www.criterioncatalysts.com/home/content2/criterion-gb/clean_fuel_technologies/cft_literature.html. Última consulta: enero, 2012.
- [26] S.P. Torrisi, R.D. Street, D.J. DiCamill, J.A. Smegal, O.K. Bhan, A. Gabrielov, L. Domokos, R.A.H. Janssen, J.A.R. van Veen, D. McNamara: NPRA Annual Meeting, March, San Francisco, California, USA, 2005.
- [27] AXENS: hydrotreating catalyst: <http://www.axens.net/products/> hydrotreating. Última consulta: enero, 2012.
- [28] G.C. Laredo, R.S. Martin, M.C. Martinez, J. Castillo, J.L. Cano, *Fuel* 83, 2004, 1381.

Capítulo I.

- [29] Topsoe hydrotreating catalysts: <http://www.topsoe.com/products/CatalystPortfolio.aspx>. Última consulta: enero, 2012.
- [30] L. Skyum, P. Zeuthen, *Hydrocarb. Eng.* 11 (March), 2006, 59.
- [31] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, *Catal. Today* 3, 2008, 130.
- [32] Topsoe, H., Clausen, B. S., Massoth, F. E., "Hydrotreating catalysis", Springer-Verlag (1996).
- [33] B. Delmon, *Catal. Lett.* 22, 1993, 1.
- [34] B. Delmon, *Surf. Sci. Catal.* 53, 1990, 1.
- [35] E.J.M. Hensen, P.J. Kooyman, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *J. Catal.* 199, 2001, 224.
- [36] E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, *Catal. Lett.* 84, 2002, 1.
- [37] M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat, *Catal. Today* 86, 2003, 5.
- [38] G. Muralidhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, *Catal. Today* 86, 2003, 45.
- [39] H. Topsoe, *Appl. Catal. A: Gen.* 322, 2007, 3.
- [40] S. Eijsbouts, S.W. Mayo, K. Fujita, *Appl. Catal. A: Gen.* 322, 2007, 58.
- [41] R. Prins, V.H.J. De Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31, 1989, 1.
- [42] R. R. Chianelli, M. Daage, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 50, 1989, 1.
- [43] H. Topsoe, Clausen, B. S., Massoth, F. E., "Hydrotreating catalysis", Springer-Verlag, 1996.
- [44] H. Topsoe, B.S. Clausen, N.Y. Topsoe, P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53, 1990, 77.
- [45] H. Topsoe, *Appl. Catal. A: Gen.* 322, 2007, 3.

Capítulo I.

- [46] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.*, 207, 2002, 361
- [47] G.C.A. Schuit, B.C. Gates, *AIChE J.* 19, 1973, 417.
- [48] R.G. Leliveld, A.J. van Dillen, J.W. Geus, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 171, 1997, 115
- [49] Y. Sakashita, *Surf. Science*, 489, 2001, 45
- [50] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149, 1994, 414.
- [51] S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, F. Hutschka, S. Oemendot, *J. Catal.* 224, 2004, 138.
- [52] G. Berhault, M.P. de la Rosa, A. Mehta, M.J. Yacaman, R.R. Chianelli, *Appl. Catal. A: Gen.* 345, 2008, 80.
- [53] J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, *Catal. Lett.* 13, 1992, 1.
- [54] S. Harris, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 98, 1986, 17.
- [55] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67, 1981, 430.
- [56] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lregsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197, 2001, 1.
- [57] S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lregsgaard, I. Stensgaard, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84, 2000, 951.
- [58] J.V. Lauritsen, M.V. Bollinger, E. Lregsgaard, K.W. Jacobsen, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 221, 2004, 510.
- [59] J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, B.S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 2006, 13950.
- [60] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, R.T. Vang, M.V. Bollinger, B.S. Clausen, H. Topsoe, K.W. Jacobsen, F. Besenbacher, E. Lregsgaard, J.K. Norskov, F. Besenbacher, *Nanotechnology* 14, 2003, 385.

Capítulo I.

- [61] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G.H. Olesen, P.G. Moses, B. Hinnemann, J.K. Stig Helveg, B.S. Nørskov, H. Clausen, E. Topsøe, F. Lægsgaard, Besenbacher, *J. Catal.* 249, 2007, 220.
- [62] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *J. Phys. Chem. B* 109, 2005, 2245.
- [63] (a) P.G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J.K. Nørskov, *J. Catal.* 248, 2007, 188;
(b) B. Temel, A.K. Tuxen, J. Kibsgaard, N.-Y. Topsøe, B. Hinnemann, K.G. Knudsen, H. Topsøe, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, *J. Catal.* 271, 2010, 280.
- [64] F. Luck, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 100, 1991, 781.
- [65] A.J. Duan, R.L. Li, G.Y. Jiang, J. Gao, Z. Zhao, G. Wan, D. Zhang, C. Keng, *Catal. Today* 140, 2009, 187.
- [66] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal. A: Gen.* 93, 1993, 163.
- [67] M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, P. Rayo, *Catal. Today* 109, 2005, 61.
- [68] M.S. Rana, J. Ancheyta, P. Rayo, *Catal. Today* 109, 2005, 24.
- [69] S.K. Maity, J. Ancheyta, L. Soberanis, F. Alonso, M.E. Llanos, *Appl. Catal. A: Gen.* 244, 2003, 141.
- [70] P. Rayo, J. Ancheyta, J. Ramirez, A. G.-Alejandre, *Catal. Today* 98, 2004, 171.
- [71] J. Ramirez, P. Rayo, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ancheyta, M.S. Rana, *Catal. Today* 109, 2005, 54.
- [72] L. Kaluza, Z. Vit, M. Zdrzil, *Appl. Catal. A* 282, 2005, 247.
- [73] A. D. Logan, A. K. Datye, *J. Catal.* 112, 595, 1988.
- [74] F. R. Chen, J. G. Davis; J. J. Frilat, *J. Catal.* 1992, 133, 263.
- [75] Pramanik, P.; Saha, S. K. *J. Mater. Sci. Lett.* 1992, 11, 311.
- [76] M. May; M. Asomoza, T. López, R. Gómez, *Chem. Mater.* 1997, 9, 2395.
- [77] M. Itho, H. Hattori, K. Tanabe, *J. Catal.* 1974, 35, 225.

Capítulo I.

- [78] E. I. Ko, J. P. Chen, J. G. Weissmann, *J. Catal.* 1987, 105, 511.
- [79] J. Navarrete, T. Lopez, R. Gomez, *Langmuir* 1996, 12, 4385.
- [80] P. Kundu, D. Pal, S. Sen, *J. Mater Sci.* 1988, 23, 1539.
- [81] D. R. Acosta, O. Novaro, T. Lopez, R. Gomez, *J. Mater. Res.* 1995, 10, 1397.
- [82] R. Gomez, T. Lopez, F. Tzompantzi, E. Garciafigueroa, D. W. Acosta, O. Novaro, *Langmuir* 1997, 13, 970.
- [83] T. López, J. Hernández, R. Gómez, X. Bokhimi, J. L. Boldú, E. Muñoz, O. Novaro, A. García Ruíz, *Langmuir*, 15, 1999, 5689.
- [84] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.M. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A* 322 (2007) 16.
- [85] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* 4 (1988) 36–55.
- [86] A. Spojakinaa, R. Palchevaa, K. Jiratovab, G. Tyulieva, L. Petrova, *Catal. Lett.* 104, 2005, 45.
- [87] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Mauge, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Catal. Today* 93, 2004, 751.
- [88] A.J. van der Vlies, G. Kishan, J.W. Niemantsverdriet, R. Prins, T. Weber, *J. Phys. Chem. B* 106. 2002, 3449.
- [89] A.J. van der Vlies, R. Prins, T. Weber, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, 9277.
- [90] J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, *Catal. Today* 43, 1998, 123.
- [91] M. Breysse, J. Bachelier, J.P. Bonnelle, M. Cattenot, D. Cornet, T. Decamp, J.C. Duchet, P. Engelhard, R. Frety, C. Gachet, P. Geneste, J. Grimblot, C. Gueguen, S. Kasztelan, M. Lacroix, J.C. Lavalley, C. Leclercq, C. Moreau, L. De Mourgues, J.L. Olive, E. Payen, J.L. Portefaix, H. Toulhoat, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96, 1987, 829.

Capítulo I.

- [92] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* 4, 1988, 39.
- [93] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 328, 2007, 99.
- [94] A. P. Yu, E. C. Myers, US Patent 4, 132,632, 1979; *Chem. Abstr.* 90, 1979, 124392g.
- [95] R.J. Bertolacini, T.A. Sue-A-Quan, US Patent 4, 140, 626, 1979 ; *Chem. Abstr.* 90, 1979, 189614a.
- [96] R. J. Bertolacini, US Patent 4, 203, 829, 1980.
- [97] T. Klimova, D.S. Casados, J. Ramírez, *Catal. Today*, 43, 1998, 135.
- [98] C. Thomazeau, V. Martin, P. Afanasiev, *Appl. Catal. A.* 199, 2000, 61.

CAPÍTULO II. Metodología.

Capítulo II

II. Metodología.

En este capítulo se mencionan los métodos de síntesis y caracterización de los óxidos mixtos MgO–TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ así como de los catalizadores NiMo/MgO–TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃, y se especifican las condiciones de reacción de las diferentes evaluaciones catalíticas.

II.1. Síntesis de los soportes MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.

II.1.1. Síntesis del óxido mixto MgO–TiO₂.

El óxido mixto de MgO-TiO₂ (95:5) se preparó por el método sol-gel, a partir de etóxido de magnesio e isopropóxido de titanio.

Los alcóxidos se disolvieron en metanol e isopropanol, respectivamente. Cuando ambas soluciones fueron homogéneas se mezclaron para formar la solución precursora. Posteriormente, la hidrólisis se realizó con agua desionizada hasta la obtención de un gel. El gel obtenido se secó a 120 °C y después se calcinó a 550 °C.

II.1.2. Síntesis del óxido mixto TiO₂-Al₂O₃.

El soporte de óxido mixto TiO₂ – Al₂O₃ con 5% mol de Al₂O₃ fue preparado por el método de precipitación. Los alcóxidos de aluminio y titanio se disolvieron en iso-propanol. El precipitado se obtuvo por la hidrólisis con agua desionizada. Posteriormente, el precipitado obtenido se secó a 120 °C durante 12 horas, y después se calcinó a 550 °C durante 6 horas.

II.2. Caracterización de los óxidos mixtos MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.

II.2.1 Fisisorción de nitrógeno

La adsorción de N₂ a 77K representa la técnica más usada para determinar el área superficial del catalizador y para caracterizar su textura porosa.

Capítulo II

La caracterización de los sólidos se realizó con un equipo Micromeritics ASAP 2020. Previamente las muestras secas y calcinadas se pulverizaron, homogenizaron y tamizaron. Se pesó aproximadamente 0.1 g del sólido y se desgasificó a 300°C por 4h y $P= 30 \mu\text{mHg}$.

II.2.2. Potencial - ζ .

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer3000. El coloide se preparó a partir de la disolución del sólido en KOH (0.01 M) con una concentración de 0.05g/L. El pH se ajustó con soluciones de HNO₃ 1:1 y de NH₄OH 1:1.

II.2.3. Difracción de Rayos – X. (DRX)

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

II.3. Preparación de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃.

II.3.1. Preparación de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

El soporte de MgO-TiO₂ se impregnó por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O.

El contenido de las especies y el pH de impregnación se modificaron de acuerdo a los siguientes parámetros que se evaluaron:

1. **Efecto del pH de impregnación:** Los catalizadores se impregnaron con una disolución de las sales precursoras a un pH natural ≈ 5.6 y con una disolución con el pH ajustado a 9.0. El contenido de MoO₃ fue de 13.0 % p/p y la relación molar Ni/(Ni+Mo) fue de 0.3.

Capítulo II

2. **Efecto del contenido de MoO₃:** el contenido de MoO₃ fue de 12.0, 15.0 y 20.0 % p/p; la relación molar Ni/(Ni+Mo) fue de 0.3 y el pH de impregnación fue de 9.0.
3. **Efecto del contenido de níquel:** la relación Ni/(Ni+Mo) fue de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4; el contenido de MoO₃ fue de 13.0% p/p y el pH de impregnación fue de 9.0.

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

II.3.2. Preparación de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Con la finalidad de obtener catalizadores con 19.0% p/p de WO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo) = 0.4, el soporte (100-150 mesh) se co-impregnó por medio del método de llenado de poro, con una solución de (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀xH₂O + Ni(NO₃)₂6H₂O. Los sólidos se mantuvieron a temperatura ambiente durante 24 horas y después se secaron a 120 °C durante 12 horas y se calcinaron a 400 °C (5 °C min⁻¹) durante 4 horas. El contenido de las especies y el pH de impregnación se modificaron de acuerdo a los siguientes parámetros que se evaluaron:

1. **Efecto del pH de impregnación:** Los catalizadores se impregnaron con una disolución de las sales precursoras a un pH ≈ 5.6 y con una disolución con el pH ajustado a 9.0. El contenido de WO₃ fue de 19.0 % p/p y la relación molar Ni/(Ni+W) fue de 0.4.
2. **Efecto del contenido de WO₃:** el contenido de WO₃ fue de 12.0, 19.0, 24.0 y 30.0 % p/p; la relación molar Ni/(Ni+W) fue de 0.4 y el pH de impregnación fue de 9.0.

II.4. Caracterización fisicoquímica de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiW/TiO₂-Al₂O₃.

II.4.1. Espectroscopía Raman.

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 previo de las muestras secas y calcinadas consistió en la pulverización, homogenización y tamizado

Capítulo II

de los sólidos. Posteriormente, una muestra de aproximadamente 0.05 g se compactó dentro del contenedor de muestra del equipo y se procuró mantener la superficie plana del sólido. El barrido de las muestras, se realizó con 50 barridos, con una potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm^{-1} y con 4-2 cm^{-1} de resolución.

II.4.2. Espectroscopía de reflectancia difusa Ultra-Violeta-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 ^[1]. 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 ^[1]. En el caso de muestras opacas y de espesor infinito se tiene que:

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

Ecuación II.4

Donde:

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

Las muestras se pulverizaron, homogenizaron, tamizaron previamente, y se colocaron 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^{-1} .

Capítulo II

II.4.3. Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos - X (XPS).

Los catalizadores recién sulfurados se mantuvieron en atmósfera inerte con la finalidad de evitar la oxidación de las muestras. Esta técnica se realizó en un espectrofotómetro KRATOS AXIS Ultra DLD equipado con un analizador hemisférico. La presión en la cámara de análisis fue de 5×10^{-9} mbar. Los datos se obtuvieron usando rayos-X monocromados Al K α (1486.6 eV, 150 W). El analizador se operó con alta resolución de 160 y 40eV para obtener los fotoelectrones de Ni2p, Mo3d, Ti2p, Al2p, O1s, C1s. El área analizada es 700 μ m x 300 μ m. Los espectros XPS se referenciaron a la energía de enlace C1s a 284.6 eV.

II.4.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (MET).

Los catalizadores recién sulfurados se dispersaron por medio de ultrasonido en etanol a temperatura ambiente y la suspensión fue recolectada en una red de carbón dopada con cobre. La exposición del catalizador al aire fue mínima con la finalidad de evitar la oxidación de las fases sulfuradas. Las micrografías se obtuvieron con un instrumento JEOL 2010 (200kV) equipado con un sistema de micro-análisis Link ISIS. Su resolución es de 0.195 nm.

II.4.5. Espectroscopía de Dispersión de Rayos X (EDX).

Los diferentes elementos (W, Ni, S, Al, O...) presentes en la muestra se analizaron de acuerdo a su energía característica con un detector para estado sólido de Si-Li instalado en la columna del microscopio JEOL 2010 (200kV) cerca de la red del espécimen. La relación CA/CB de la concentración de dos elementos fue dada por $CA/CB = (KA/KB)(IA/IB)$, donde IA y IB son la intensidad de las líneas de emisión de K antes de restar el ruido de fondo, KA y KB son calculadas a partir de valores teóricos de ionización y campo fluorescente.

Capítulo II

II.5. Evaluación de la actividad catalítica.

II.5.1. Catalizadores de referencia.

La composición química de los catalizadores industriales que se emplearon como referencia en las diferentes evaluaciones se presenta en la Tabla II.1.

Tabla II.1. Composición de los catalizadores industriales empleados como referencia.

Catalizador	Óxidos soportados	M (Mo,W) % p/p	Ni % p/p	Relación molar Ni/(Ni+M)	MO ₃ % p/p	(Ni/M) _{atom}
NiMo/Al ₂ O ₃	NiO-MoO ₃	13.14	3.03	0.27	19.71	0.38
NiW/Al ₂ O ₃	NiO-WO ₃	20.50	3.01	0.32	25.85	0.46

Antes de la evaluación catalítica en las reacciones de HDS de DBT, 4,6-DMDBT y tiofeno, los catalizadores se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4L h⁻¹ de 10% v/v H₂S/H₂ a T = 400 °C (5 °Cmin⁻¹) durante 4h.

II.5.2. Evaluación catalítica en la HDS de DBT.

Los catalizadores activos se evaluaron en una micro-planta piloto a 30 bars con un reactor de lecho fijo, en donde se colocaron 0.05 g de catalizador entre dos camas de θ -Al₂O₃. El cual fue alimentado con un flujo de líquido de 0.12 cm³ min⁻¹ de una solución de 500 ppm de azufre contenido en dibenzotiofeno disuelto en n – heptano; y un flujo de gas de 35 cm³ min⁻¹ de H₂. El heptano se eligió como disolvente, ya que bajo las condiciones de reacción todos los reactivos se encuentran en fase gaseosa.

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), usando el dodecano como referencia interna.

Capítulo II

II.5.3. Evaluación catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT.

Esta ser realizó en el mismo reactor descrito anteriormente. El reactor se alimento con un flujo de líquido de $0.12 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de una solución de 300 ppm de azufre contenido en 4,6-DMDBT disuelto en n - heptano y un flujo de gas de $35 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ de H_2 .

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).

Las conversiones del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno se obtuvieron con la siguiente fórmula,

$$X_y = \frac{C_{y0} - C_y}{C_{y0}} = \frac{\left(\frac{A_{y0}}{A_{\text{Dodecano}}}\right) - \left(\frac{A_y}{A_{\text{Dodecano}}}\right)}{\left(\frac{A_{y0}}{A_{\text{Dodecano}}}\right)} = \frac{\sum A_{\text{productos}}}{\sum A_{\text{productos}} + \sum A_{\text{reactivos}}} \quad \text{Ecuación II.5}$$

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

X_y = conversión de la molécula refractaria.

Y_0 = La molécula refractaria (DBT ó 4,6-DMDBT) al inicio de la reacción.

Y = La molécula refractaria (DBT ó 4,6-DMDBT) a un tiempo de la reacción.

La velocidad de reacción fue calculada mediante la ecuación II.6, se consideró una cinética de pseudo-primer orden y un reactor diferencial

$$-r = \frac{(F_{0y}) * (X_y)}{(m_{\text{catalizador}})} \quad \text{Ecuación II.6}$$

Donde:

F_{0y} = flujo molar del DBT ó 4,6-DMDBT a la entrada (mol/s).

X_y = conversión de la molécula refractaria.

m = masa del catalizador (gramos).

$-r$ = velocidad de transformación (mol/s g catalizador)

Capítulo II

II.5.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de tiofeno.

En un microreactor de tubo-U de cristal a presión atmosférica, se colocaron 40 mg de catalizador sulfurado. La presión de vapor de tiofeno fue introducida al reactor por un flujo de H₂ a través de un saturador que se mantuvo a la temperatura de 273 K. El flujo de hidrógeno (99.99%) fue de 50 ml/min y la presión parcial de tiofeno fue de 21.38 Torr. El catalizador se mantuvo en el reactor durante toda la noche a 573 K con la finalidad de alcanzar la estabilidad. Los productos de la reacción fueron analizados cada hora por un cromatógrafo de gases HP 5890 con detector FID y una columna 1909 SP-S23-HP-PLOT/Al₂O₃.

La velocidad de reacción se calculó con la siguiente ecuación:

$$r = \frac{F_0 * X}{m} \quad \text{Ecuación II.7}$$

Donde

r = la velocidad de reacción (molg⁻¹s⁻¹);

F_0 = flujo molar del tiofeno a la entrada del reactor (mol s⁻¹)

m = masa del catalizador (g)

X = conversión.

Donde,

$$F_0 = \frac{D_{total} P_{tiofeno}}{P_{total} V_{molar}} \quad \text{Ecuación II.8}$$

D_{total} = Flujo total NTP (cm³s⁻¹)

$P_{tiofeno}$ = Presión del tiofeno (Pa)

P_{Total} = Presión total (Pa)

V_{molar} = Volumen molar (22400 cm³ mol⁻¹)

Capítulo II

II.5.5. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de aceite cíclico ligero.

Los catalizadores calcinados a 400 °C se activaron *in-situ* por sulfuración con una corriente gaseosa de 4L h⁻¹ de 10% v/v H₂S/H₂ a T = 400 °C (5 °Cmin⁻¹) durante 4h.

La evaluación catalítica se realizó en un reactor de lecho fijo P= 30 bar y 0.25 g de catalizador. El reactor se alimentó con flujo de líquido de 4 g h⁻¹ y flujo de gas de 30 cm³min⁻¹ de H₂. La reacción se llevó a cabo a diferentes temperaturas con la finalidad de estimar la energía de activación aparente.

La velocidad de reacción se obtuvo mediante la ecuación:

$$r = \frac{X * F}{m} \qquad \text{Ecuación II.9}$$

Donde:

$$r = \text{velocidad de reacción en } \frac{gS}{s * g_{\text{catalizador}}}$$

X = conversión de los compuestos azufrados.

$$F = \text{flujo de diesel en } \frac{gS}{s}$$

m = masa del catalizador en g.

El contenido de azufre de las muestras de diesel después de la HDS fue medido por fluorescencia en un aparato ANTEK 9000 NS.

Las propiedades del diesel empleado en esta evaluación se muestran en la tabla II.2:

Capítulo II

Tabla II.2. Propiedades fisicoquímicas del diesel OPE 1528.

Densidad (g/ml)	0.84
Índice de cetanaje	55.5
Destilación (°C)	
IBP	188.7
10 % vol	243
20 % vol	266.5
50 % vol	286.1
70 % vol	210.8
90 % vol	350.5
FBP	371.6
Azufre (ppm)	9239
Nitrógeno (ppm)	106
Aromáticos (ppm)	26.6
Compuestos azufrados (ppm)	
DBT	194
4M-DBT	242
4,6-DMDBT	143

Capítulo II

II.6. Bibliografía.

- [1] A. A. Christy, O. M. Kvalheim, *Vibrational Spectroscopy*, 9, 1995, 19.
- [2] Topsoe, H. Clausen, H. 1996. *Hydrotreating Catalysis*. Edit. Springer. Alemania.

CAPÍTULO III
Resultados del estudio de los soportes de MgO-TiO₂ y
TiO₂-Al₂O₃.

III. Resultados del estudio de los soportes de MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.

Como se mencionó en los antecedentes, la actividad de las fases depende de la estructura y estabilidad del soporte. En este capítulo se presentan los resultados obtenidos por fisiorción de nitrógeno, potencial- ζ y difracción de rayos – X de los óxidos mixtos de MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃.

III.1. Caracterización de óxidos mixtos MgO-TiO₂

III.1.1. Propiedades texturales del óxido mixto MgO – TiO₂.

El área superficial, el tamaño y volumen de poro permiten conocer la cantidad de solución necesaria para la impregnación ^[1]. En la tabla III.1 se muestran las propiedades texturales de los soportes sintetizados. La diferencia observada de las áreas radica en el tiempo de madurez del gel. A mayor madurez se obtuvo mayor área.

El volumen y el diámetro de poro indican que su estructura se encuentra conformada por mesoporos ^[2].

Tabla III.1. Propiedades texturales de los óxidos mixtos MgO – TiO₂ obtenidos bajo diferentes tiempos de madurez.

Soporte	Tiempo de madurez (h)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
MgTi(95:5)-a	12	266	0.5	8
MgTi(95:5)-b	10	189	0.6	1
MgTi(95:5)-c	8	53	0.2	2
MgTi(95:5)-d	6	26	0.05	1

En la tabla III.2 se muestran las propiedades texturales reportadas por López y colaboradores ^[3] para los óxidos obtenidos por medio del método sol – gel empleando alcóxidos de magnesio y titanio como precursores. Las áreas de superficie y el diámetro de poro del MgO y TiO₂ puros aumentan al mezclarse, por ejemplo, el MgO:TiO₂ (50:50) muestra un área de 211 m²/g casi dos veces mayor que la de cualquiera de los componentes puros. El MgTi (95:5)-a (ver tabla III.1) sintetizado en este trabajo presenta

Capítulo III

un área mayor que la de los óxidos MgO y TiO₂ puros y que el MgO:TiO₂ (50:50) reportado.

Tabla III.2. Propiedades texturales de los óxidos MgO, TiO₂ y MgO–TiO₂ obtenidos por el método sol – gel ^[3].

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
MgO	106	36
TiO ₂	111	7
MgO:TiO ₂ (50:50)	211	15

La Figura III.1 muestra los isothermas de adsorción-desorción de N₂ del soporte MgTi(95:5)-a. De acuerdo con la IUPAC ^[1] el sólido muestra una isoterma del tipo IV, asociada con la formación de mesoporos. La histéresis tipo H1 y H3 formada entre las isothermas de adsorción y desorción indica una distribución de poro bimodal conformado por conglomerados de partículas y por poros comprendidos entre placas, su distribución y tamaño es no uniforme. Si consideramos que el MgO presenta isoterma de N₂ tipo II, característico de los partículas finas y no porosas ^[4] entonces la adición de TiO₂ favorece a la formación de mesoporos y por lo tanto al aumento del área superficial. Sólo se muestra la isoterma del soporte MgTi(95:5)-a por ser el material de mayor área superficial.

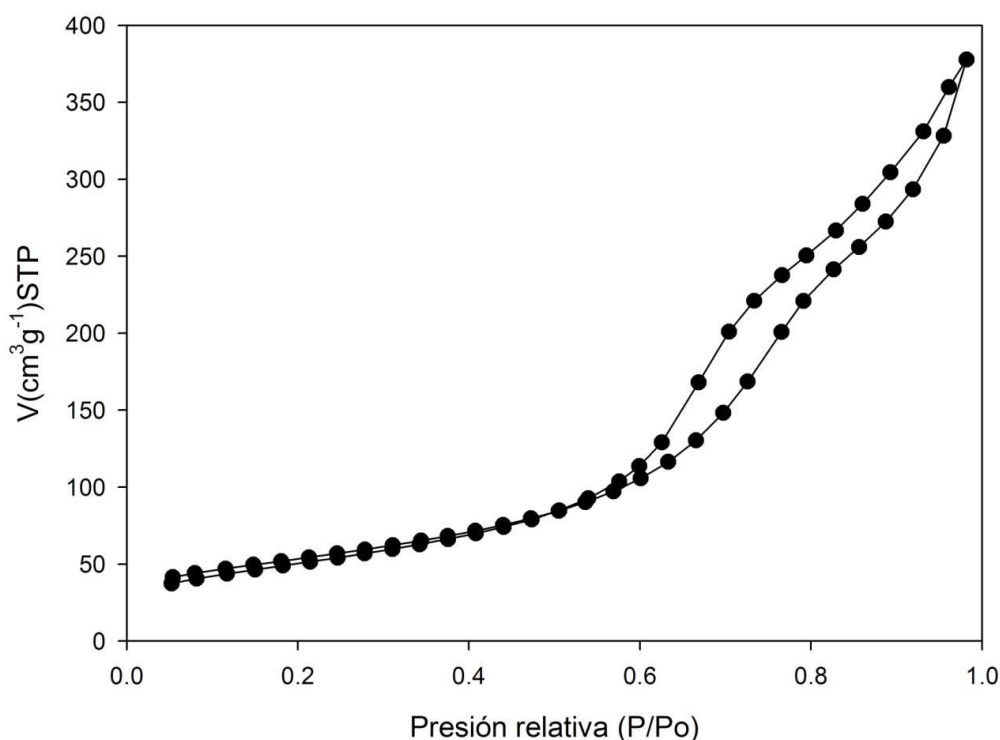


Figura III.1. Isothermas de adsorción – desorción de N₂ del óxido mixto MgTi(95:5)-a.

III.1.2. Carga superficial de los soportes MgO-TiO₂: Potencial ζ .

La distribución de la carga superficial formada por los sitios activos ácidos (M^+) o básicos (M-OH) pueden ser modificada por el contacto con una solución acuosa. Durante el proceso de impregnación de los soportes, éstos se ponen en contacto con una solución acuosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ y $Ni(NO_3)_2$.

El método de potencial - ζ 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 isoelectrico (pie) al pH neto superficial del óxido ^[5]. En una gráfica de potencial - ζ en función del pH de una solución coloidal, el punto en donde $\zeta = 0$ es llamado el punto isoelectrico (pie), y siendo independiente de la fuerza iónica del KOH, se sugiere que el pie es en este caso, el mismo que el pcc .

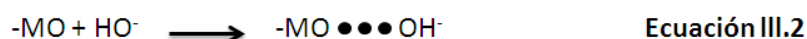
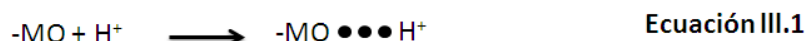
El pcc de un catalizador con soporte de óxido metálico depende del soporte de óxido y del contenido de molibdeno, ya que la adición de éste disminuye el pH superficial del soporte

Capítulo III

óxido ($\text{pH MoO}_3 \approx 2.3$)^[6]. Aunque se ha propuesto que el pH final de la solución en los poros cubiertos del soporte es cercano al p_{cc} del soporte debido a la alta capacidad amortiguadora del soporte.

Hu y colaboradores^[6] reportaron que los cambios de p_{cc} de los soportes de TiO_2 ($p_{cc} \approx 6.0-6.4$) son los responsables de los cambios estructurales de tetraédricas a octaédricas de las especies de molibdeno. La técnica de potencial $-\zeta$ 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^[7] reportan que las interacciones entre óxidos metálicos y los protones (H^+) o los hidroxilos (HO^-) 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.2 se muestra la variación del potencial $-\zeta$, del óxido mixto MgO-TiO_2 . Entre pH 1 y 7.8 se observa una disminución del potencial $-\zeta$, lo que sugiere una saturación de cargas positivas superficiales (Ec. III.1). La intersección de la curva a $\zeta = 0$ del sólido muestra un $p_{cc} \approx 8.0$, por lo que este sólido adsorberá especies a $\text{pH} > 8.0$. En este caso las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-} y $(\text{NiO}_6)^{10-}$, $(\text{NiO}_4)^{6-}$ estarán en competencia con los iones HO^- , NO_3^- y NH_4^+ de la solución. Por otro lado, la adición de TiO_2 reduce el p_{cc} del MgO , si consideramos que éste posee un $p_{cc} \approx 12$ cuando se encuentra puro. Esto se debe probablemente por la sustitución de iones Mg^{2+} por iones Ti^{4+} en su superficie.

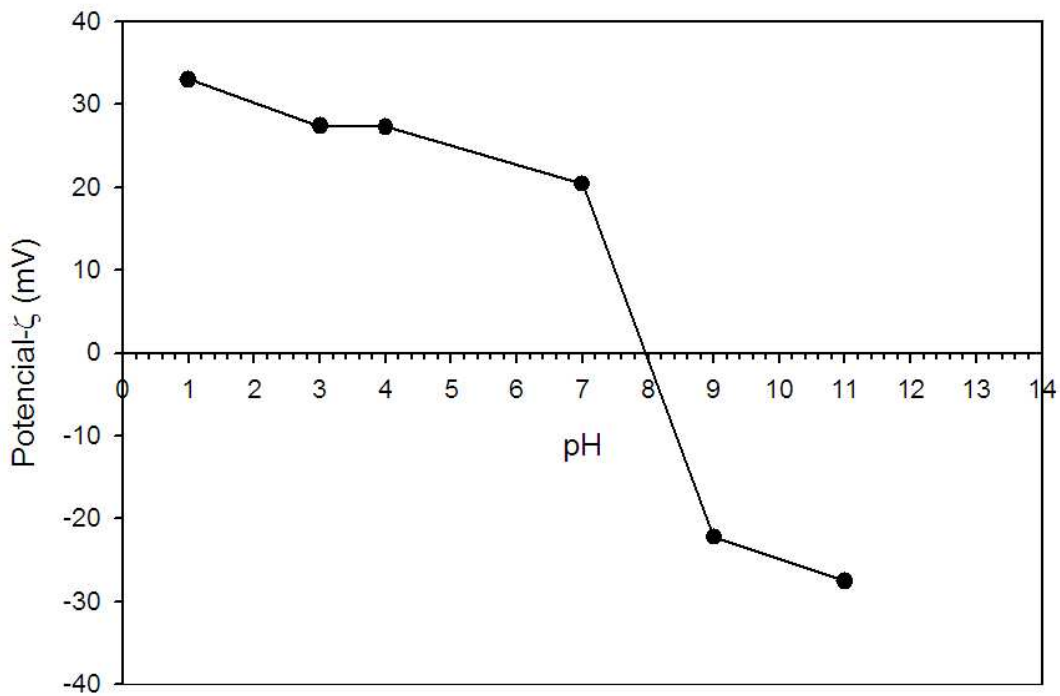


Figura III.2. Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g del sólido MgTi(95:5)-a en una solución 1 M de KOH.

III.1.3. Estructura del óxido mixto MgO – TiO₂.

El óxido mixto fue analizado por Difracción de Rayos – X (DRX). El difractograma del óxido mixto MgO-TiO₂ se muestra en la figura III.3. El sólido presenta en mayor proporción al MgO en la fase periclase, aunque también muestra la presencia de las fases Mg₂TiO₄ en forma de espinela y de TiO₂, estos resultados concuerdan con lo reportado por López y colaboradores ^[3].

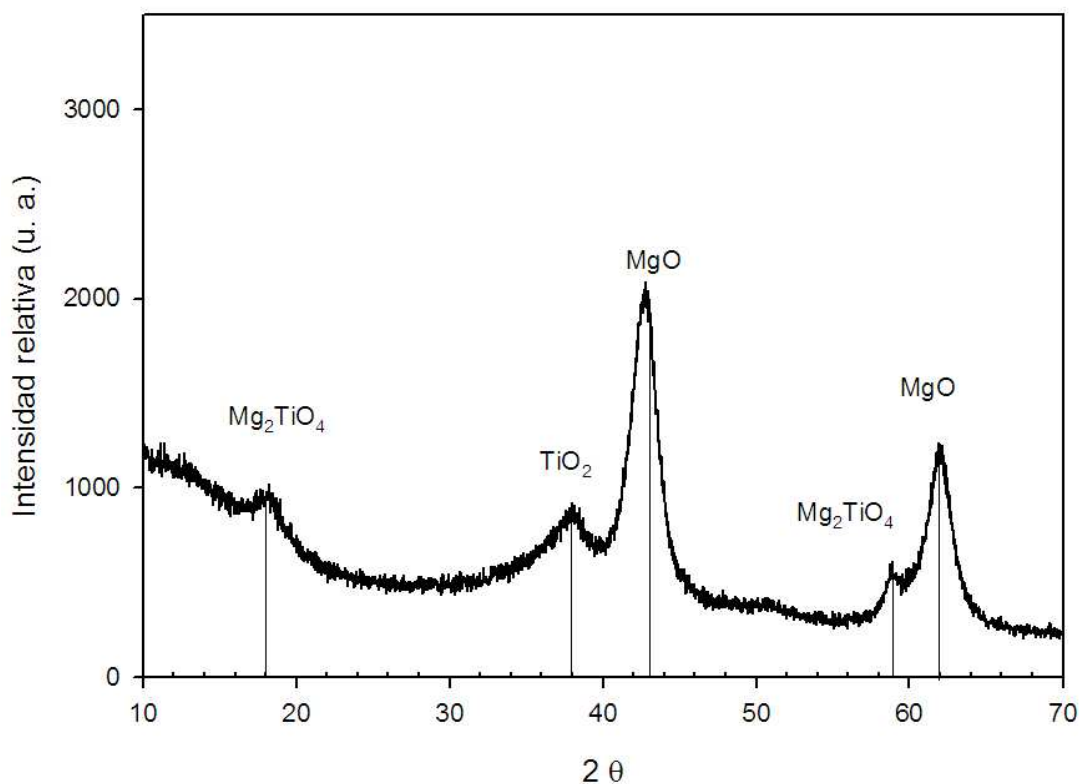


Figura III.3. Difractograma del sólido MgTi(95:5)-a

III.2. Caracterización de los óxidos mixtos de TiO₂ – Al₂O₃.

III.2.1. Propiedades texturales y carga superficial del sólido TiO₂-Al₂O₃.

Los resultados obtenidos por medio de fisisorción de N₂, se muestran en la Tabla III.3. La adición de Al₂O₃ aumenta el área superficial reportada del TiO₂ puro (111m²/g) [3]. el sólido está conformado principalmente por mesoporos y por lo tanto es un soporte apto para sintetizar catalizadores para la HDS de DBT.

Tabla III.3. Propiedades texturales del óxido mixto TiO₂ –Al₂O₃.

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
TiO ₂ -Al ₂ O ₃	220	0.4	7

Capítulo III

Por otro lado, el TiO_2 en fase anatasa presenta un punto isoeléctrico de 5.8 y la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de 8.0, sin embargo, la carga superficial depende de la estructura y del método de preparación de los soportes. La figura III.4 muestra que el $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ presenta un pcc de 6.0, el cual concuerda con los datos reportados en la literatura ^[5,8,9]. En este caso, las especies de tungsteno y níquel que estarán en competencia con la solución son el WO_4^{2-} , $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, $(\text{NiO}_6)^{10-}$ y $(\text{NiO}_4)^{6-}$.

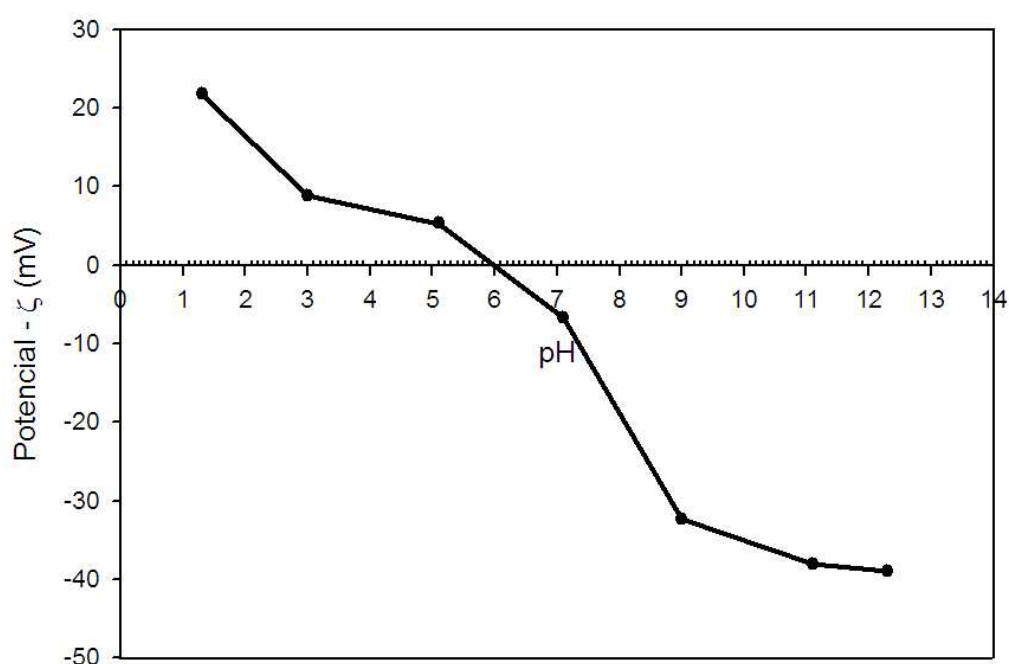


Figura III.4. Potencial- ζ de una solución coloidal de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función del pH. $T=25^\circ\text{C}$

III.2.2. Estructura del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El difractograma del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la figura III.5. El sólido presenta en mayor proporción el TiO_2 en fase anatasa. (JCPDS 21-1272) y ningún pico corresponde al Al_2O_3 .

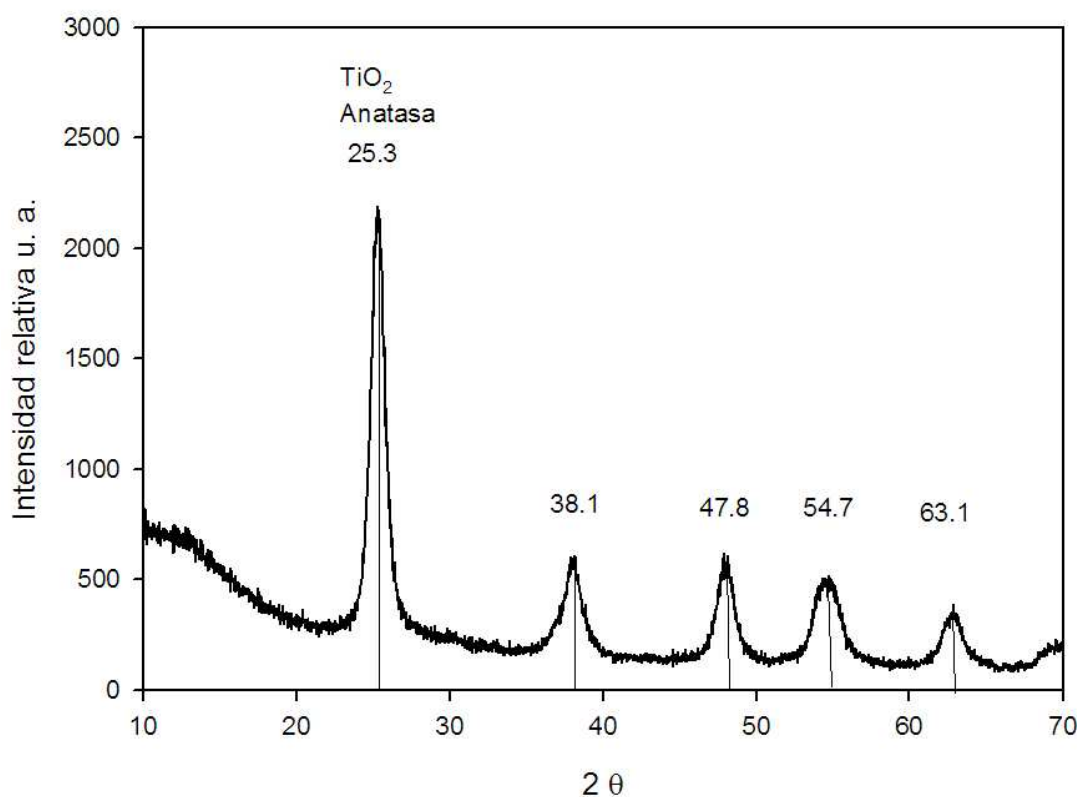


Figura III.5. Difractograma del sólido $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

III.3. Conclusiones.

- El soporte MgO-TiO_2 obtenido por el método sol-gel presenta en su estructura MgO y TiO_2 , y también la espinela Mg_2TiO_4 . Sin embargo, la adición de TiO_2 favorece la formación de mesoporos y mejora el área superficial de los óxidos puros. Por otro lado, el pcc del MgO disminuye a ≈ 8.0 debido a la adición de TiO_2 . Por lo que, en su superficie se pueden adsorber las especies $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, MoO_4^{2-} y $(\text{NiO}_6)^{10-}$, $(\text{NiO}_4)^{6-}$.
- El soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenido por precipitación presenta la estructura de TiO_2 en fase anatasa. La adición de Al_2O_3 no modifica el $pcc \approx 5.8$ del TiO_2 puro. Sin embargo, el área superficial aumenta considerablemente. En su superficie se pueden adsorber las especies WO_4^{2-} , $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$, $(\text{NiO}_6)^{10-}$ y $(\text{NiO}_4)^{6-}$.
- Las propiedades de los óxidos mixtos MgO-TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ permiten considerarlos soportes aptos para sintetizar catalizadores para HDS.

III.4. Bibliografía.

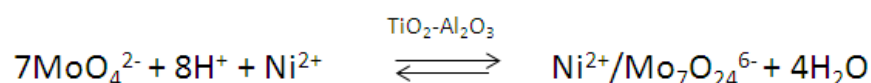
- [1] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1999.
- [2] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
- [3] T. López, J. Hernández, R. Gómez, X. Bokhime, J. L. Boldú, E. Miñoz, O. Novaro, A. García – Ruíz, *Langmuir*, 1999, 15, 5689.
- [4] M. Zdrzil, *Cat. Today*, 86, 2003, 151.
- [5] R.J. Hunter, "Zeta potential in colloid science: Principles and applications", Ed. R.H. Ottewill, R.L. Rowell London, 1981
- [6] H. Hu, I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 10897.
- [7] A.G. Parks, *Chem. Rev*, 65, 1965, 177.
- [8] A. Guevara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 253,2003, 515.
- [9] A. Guevara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Actas XVII Simposio Ibero Americano de Catálisis* 3, 2002, 1387.

CAPÍTULO IV
Estudio del efecto del pH de impregnación sobre la
distribución de las especies en los catalizadores
NiMo/MgO-TiO₂.

Capítulo IV

IV. Estudio del efecto del pH de impregnación sobre la distribución de las especies en los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Nuestro grupo de investigación ^[1] publicó que al sintetizar catalizadores NiMo soportados en TiO₂- Al₂O₃ (95:5) con una solución que contenía especies de MoO₄²⁻ y (NiO₄)⁶⁻, el punto de carga cero del soporte (*pcc* = 6.0) provocó la polimerización de las especies de la solución, lo cual condujo a fuertes interacciones Ni-Mo de acuerdo con la siguiente ecuación:



Por medio de este método de preparación, los sólidos sin calcinar presentaron mayor actividad que los calcinados, y se llegó a la conclusión de que el pH de impregnación es un factor importante para la generación de las fases activas. Con base en estas observaciones, en este apartado se evalúa el efecto del pH de impregnación en la actividad del catalizador en las reacciones de hidrodesulfuración de tiofeno, dibenzotiofeno, 4,6-dimetil dibenzotiofeno y diesel.

Los catalizadores de capítulo se impregnaron con 13 % p/p de MoO₃ y relación molar *r* = Ni/(Ni+Mo) de 0.3. El pH de la solución de impregnación se ajustó a 5.6 y a 9.0. La nomenclatura que se empleará para identificar a los catalizadores se presenta en la Tabla IV.1.

Tabla IV.1. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados para la evaluación del efecto del pH.

Catalizador	pH de impregnación	Tratamiento
NiMo-pH5-NC	5.6	Seco a 120 °C
NiMo- pH9-NC	9.0	
NiMo-pH5-C	5.6	Calcinado a 400°C
NiMo-pH9-C	9.0	
NiMo-pH5-C-S	5.6	Calcinado a 400 °C y sulfurado a 400 °C
NiMo-pH9-C-S	9.0	

Capítulo IV

IV.1. Efecto del pH de impregnación sobre las especies de Ni y Mo.

Las espectroscopías Raman y de reflectancia difusa UV-visible permiten estudiar las especies de Ni y Mo, tanto en solución como soportadas, así como su evolución durante los procesos de secado y calcinación.

La espectroscopía Raman permite asociar los modos de vibración de los enlaces molibdeno-oxígeno. Las bandas Raman en las regiones entre 890-1000 y 830-970 cm^{-1} son atribuidas respectivamente a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O. Las señales a ~ 560 y 210 cm^{-1} son asignadas respectivamente a los modos de estiramiento simétrico y asimétrico del enlace Mo-O-Mo [2]. La figura IV.1 muestra los espectros en función del pH [3]. Los tres espectros muestran una banda a 1045 cm^{-1} que corresponde a los iones NO_3^- de la sal de níquel [4]. El espectro Raman a pH= 9 muestra bandas Raman a 897, 300 y 312 cm^{-1} asociadas a especies aisladas de óxido de molibdeno con simetría de coordinación tetraédrica (Td): MoO_4^{2-} . La solución de impregnación con pH = 5.6 muestra bandas a 230, 210 y 945 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 pH = 3.9 presenta bandas a 200 y 965 cm^{-1} , que se asocian a la especie $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, también con simetría octaédrica [5].

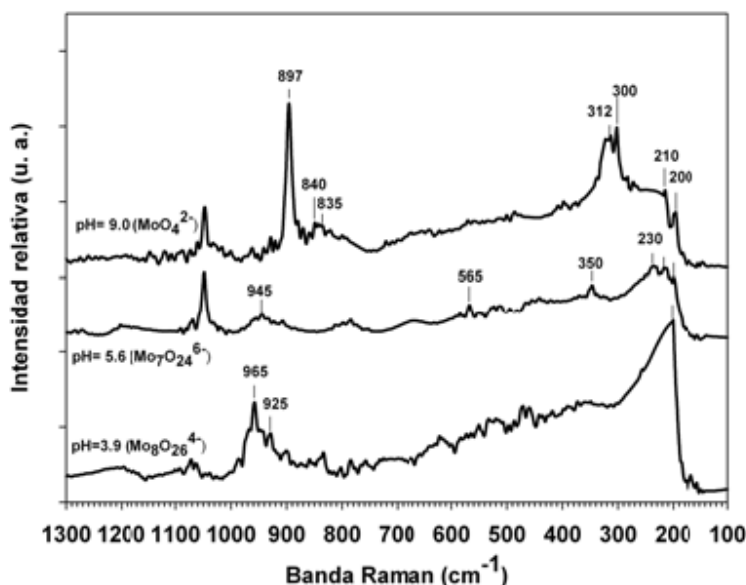


Figura IV.1. Espectros Raman de las soluciones acuosas de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH, a $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ [3].

Capítulo IV

Los espectros de los catalizadores calcinados y sin calcinar se muestran en la figura IV.2. Las señales a 907 y 324 cm^{-1} identifican a la especie MoO_4^{2-} . La señal a 448 cm^{-1} corresponde al estiramiento del $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [6].

El MoO_4^{2-} se presenta en los catalizadores sin calcinar. Esto es debido a que el soporte de MgO-TiO_2 posee un $pK_a = 8.0$, por lo tanto, que es de carácter básico. Este presenta sitios HO^- y M^+ y permite que las especies MoO_4^{2-} de la solución a $\text{pH} = 9.0$ mantengan su simetría local al ser soportadas. Pero ocasiona que los iones $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ de la solución a $\text{pH} = 5.6$, se descompongan en MoO_4^{2-} .

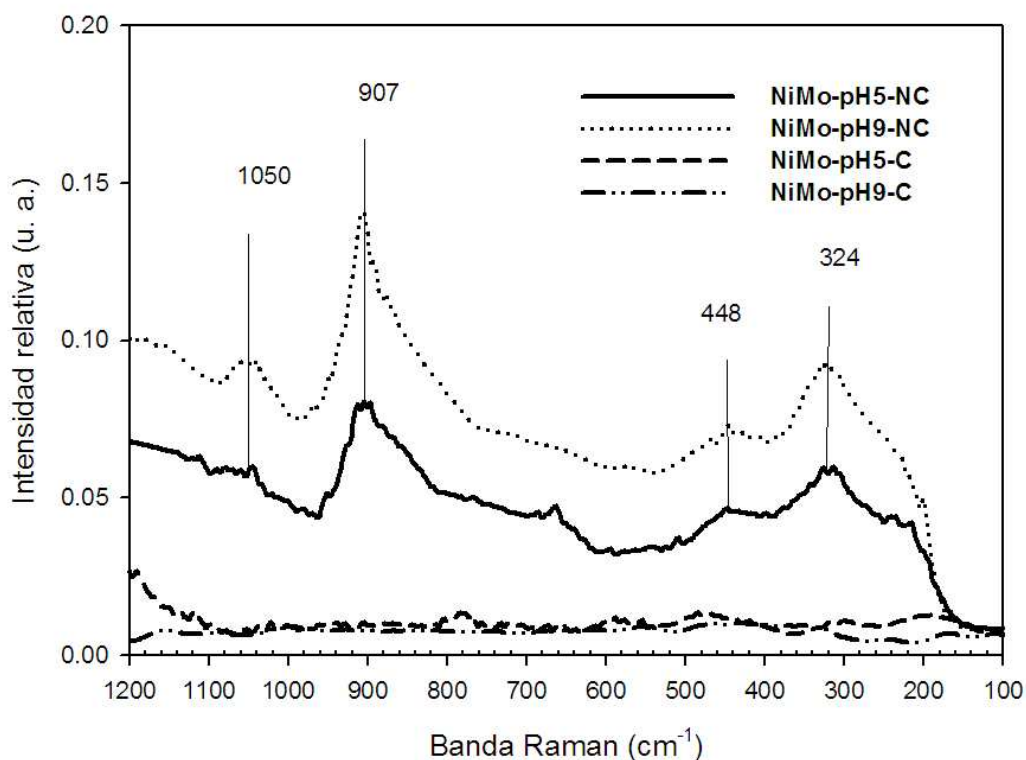


Figura IV.2. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos y calcinados.

Capítulo IV

Los catalizadores calcinados no presentan bandas Raman, Figura IV.2, debido a que después de la calcinación, las interacciones Ni – Mo son lo suficientemente fuertes para no permitir los movimientos vibracionales de los enlaces Mo=O y Mo – O - Mo del MoO_4^{2-} .

La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD-UV-Vis) permite caracterizar las especies de Mo y Ni. En la solución de Ni + Mo, los iones Ni^{2+} con simetría local tetraédrica ($\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$) presentan bandas en 376, 623 y 977 nm ^[7]. Mientras que el Ni^{2+} con simetría local octaédrica ($\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$) presenta bandas a 393, 659 y 731 nm ^[7]. Sin embargo, estas bandas pueden desplazarse cuando las especies están soportadas debido a las interacciones Ni – soporte y Ni – Mo. ^[7-9]. Los óxidos de molibdeno con simetría local tetraédrica muestran bandas entre 260 y 280 nm. Mientras que los de simetría octaédrica entre 300 y 320 nm ^[11]. Sin embargo, estas bandas pueden traslaparse con las ocasionadas por la transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ en el TiO_2 ^[11]. Lo anterior sugiere que la asignación de las bandas de Mo llevaría a una incertidumbre por la presencia del TiO_2 . En lo que respecta al Ni, los demás componentes del catalizador no producen bandas en la región en donde se pueden apreciar sus transiciones. Por tanto, limitaremos el uso de la ERD-UV-Vis a la caracterización del Ni.

Durante la impregnación a pH 9.0, los grupos HO^- de la solución condujeron a una saturación de sitios ácidos superficiales, esto disminuye la interacción Ni – soporte y favorece a la interacción Ni – Mo. La impregnación a pH 5.6 o 9.0 no muestra diferencias en los espectros UV-vis de los catalizadores secos, ver figuras IV.3 y IV.4. Esto sugiere que el soporte permite que durante la impregnación el ion Ni^{2+} se deposite con simetría local octaédrica distorsionada. Sin embargo, los espectros de los catalizadores calcinados muestran bandas entre 340 y 380 nm, las cuales se asocian a la simetría del ion Ni^{2+} tetraédrico distorsionado y en consecuencia, a la formación de la espinela NiMgO o NiTiO_2 . Esta banda es más intensa en el catalizador impregnado a pH= 5.6. La presencia de las bandas a 670 y 737 nm en los espectros de los catalizadores, Figura IV.4, sugiere que durante la impregnación a pH 9.0 los HO^- de la solución saturan la superficie con carga negativa. Por lo que la interacción $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}/\text{MoO}_4^{2-}$ se favorece más que la $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}/\text{MgO}$. De esta manera también se evita la completa adsorción del níquel y molibdeno en el soporte.

Capítulo IV

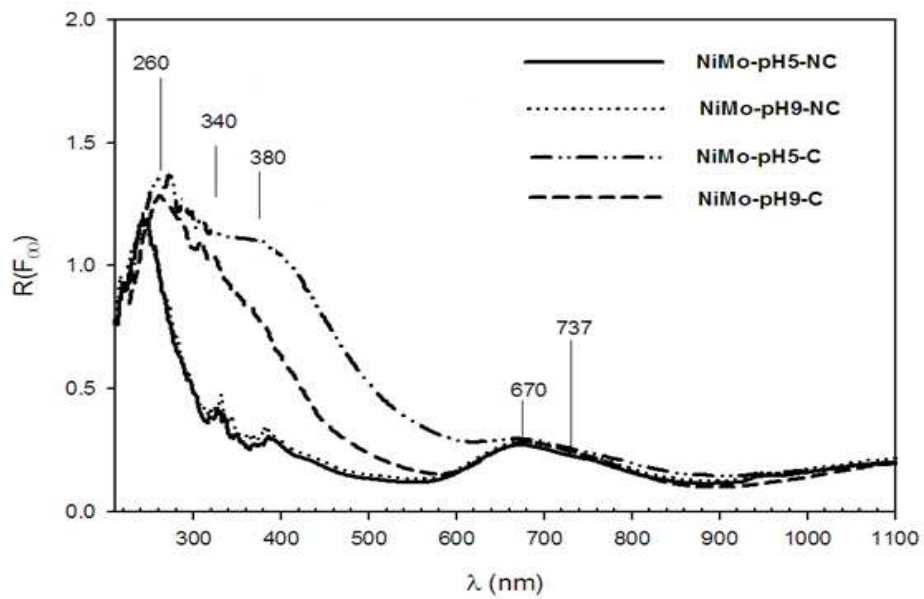


Figura IV.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ antes y después del proceso de calcinación.

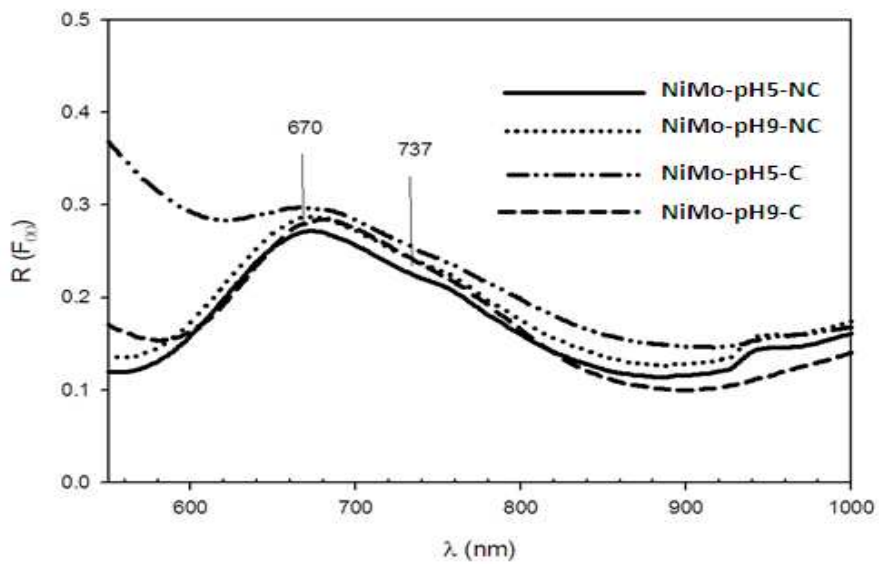


Figura IV.4. Ampliación de los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ antes y después del proceso de calcinación.

Capítulo IV

Wang y colaboradores ^[12] reportaron que la calcinación de una mezcla de brucita con MgO a la temperatura de 673 K, conduce a la formación de sitios con acidez de Lewis, que desaparecen al someterla a más altas temperaturas. Además, estos investigadores explicaron la presencia de estos sitios con un modelo basado en las vacantes de anión producidas durante la transformación de brucita en periclusa (figura IV.5). Los sitios vacantes favorecen la adsorción del MoO_4^{2-} , pero también la del $\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$, lo que llevaría a la formación de las soluciones solidas de MgMoO_4 y NiMgO después de la calcinación.

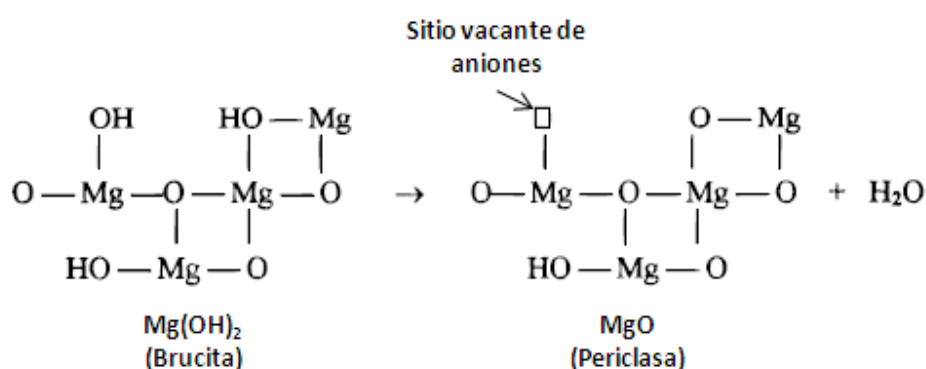


Figura IV.5. Diagrama esquemático de la transformación de la brucita en periclusa.

Es probable, también que en el catalizador NiMo-pH9-C se genere un arreglo del oxígeno superficial similar al del plano (110) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, Figura IV.6. El cual, de acuerdo con Sakashita ^[13], permite la distribución del MoO_4^{2-} . En esta superficie, el oxígeno forma un arreglo tipo rectangular. En el que la distancia diagonal es considerablemente larga (0.49 nm).

De acuerdo con Shannon ^[14], la distancia del $\text{Mo}^{6+} - \text{O}$ en los compuestos MoO_x octaédricos es menor a 0.20 nm. Cuando la distancia $\text{O} - \text{O}$ es mayor a 0.40 nm, la formación de enlaces químicos de los átomos de Mo con ambos átomos de oxígeno se dificulta. Por lo tanto, los átomos de Mo no pueden encontrarse localizados en el centro del arreglo rectangular, sino en los sitios puente entre dos átomos de O, como se muestra en la figura VI.4. En este caso, el átomo de Mo posee dos enlaces $\text{Mo} - \text{O} - \text{Al}$. La posición de los átomos de Mo en los sitios puente permite que el MoO_x crezca unidimensionalmente en el plano 110, pero difícilmente se formará una red 3D. Además,

Capítulo IV

debido a que la migración de los átomos de Mo se dificulta durante la oxidación, la aglomeración de los átomos de Mo será mínima. La mayoría de los átomos de Mo presentes en este tipo de estructura presentan valencia de VI, lo cual indica que se encuentran formando especies monoméricas las cuales presentan dos enlaces Mo – O – Al y dos enlaces terminales Mo=O.

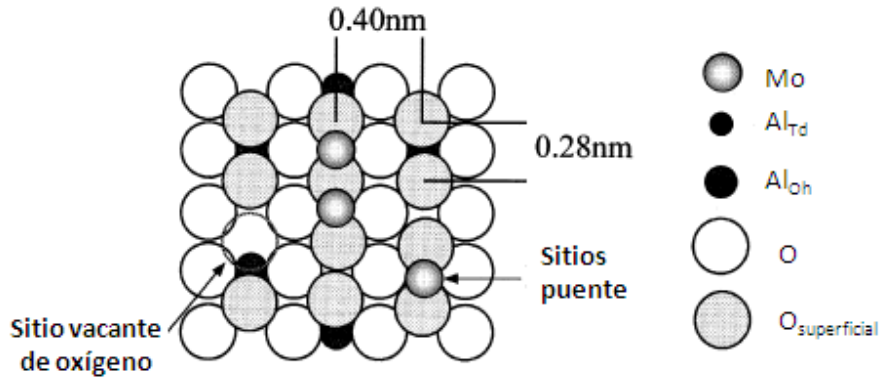


Figura IV.6. Representación del plano (110) de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [7].

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopía Raman y RD-UV-Vis, las especies de molibdeno y níquel antes y después del proceso de calcinación se encuentran en el soporte MgO-TiO₂ de la siguiente forma:

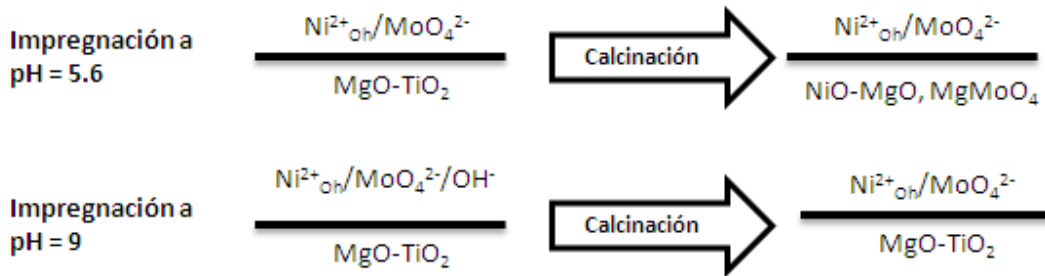


Figura IV.7. Representación gráfica de las especies soportadas en los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Después de la sulfuración a 573 K, Sakashita reportó que los enlaces Mo – O – Al en el plano (110) podían romperse con facilidad. En consecuencia, los átomos de Mo en el plano (110) se sulfuraban fácilmente, y entonces migraban para formar cúmulos relativamente largos. Por lo tanto, en este plano se forma una estructura con poca

Capítulo IV

interacción entre los cristales de MoS_2 y la superficie, en la que los cúmulos se encuentran unidos al soporte en forma basal. Las especies de níquel y molibdeno en fase óxido sólo mostraron diferencias en los catalizadores calcinados. Es por eso que únicamente éstos se estudiaron en la fase sulfuro, con la finalidad de conocer su evolución hacia la formación de las fases activas NiMoS .

IV.2. Efecto del pH de impregnación en la formación de las fases activas NiMoS .

La superficie de los catalizadores en fase sulfuro se estudió por medio de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Las líneas espectrales del Mo de los catalizadores NiMo-pH5-C-S y NiMo-pH9-C-S se muestran en las figuras IV.8 y IV.9, respectivamente. Éstas muestran tres dobletes de $\text{Mo } 3d_{5/2}$ y $\text{Mo } 3d_{3/2}$, el primero a 228.9 eV corresponde al Mo^{4+} del MoS_2 y su satélite a 232.0 eV [15-17]. El doblete a 230 eV y su satélite a 233.2 eV se correlacionan con el Mo^{5+} de los oxisulfuros MoOS_x [18]. Por último, el doblete a 231.9 eV junto con su satélite a 235.2 eV se asocian al Mo^{6+} de las especies de MoO_3 [19].

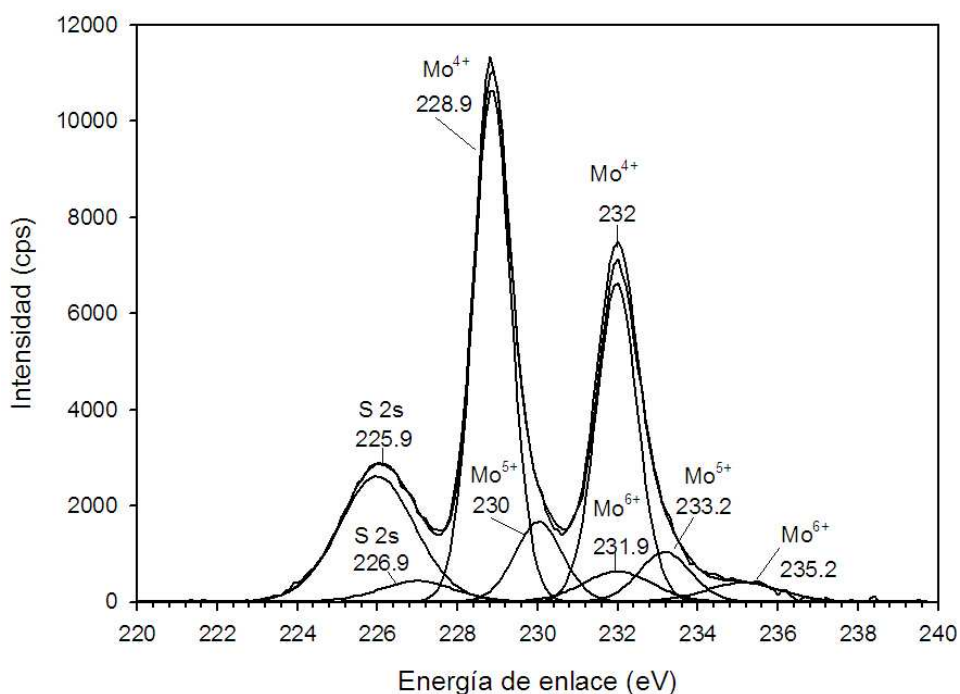


Figura IV.8. Espectros Mo 3d del catalizador NiMo-pH5-C-S .

Capítulo IV

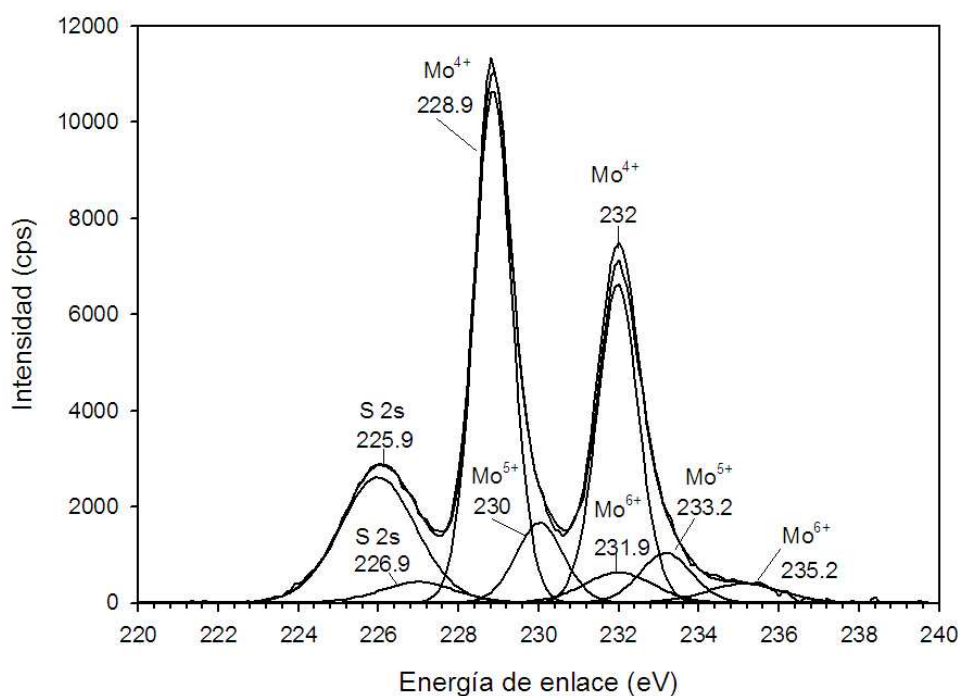


Figura IV.9. Espectros Mo 3d del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Los porcentajes de composición obtenidos para cada especie de molibdeno se muestran en la tabla IV.2. Ambos catalizadores no se encuentran completamente sulfurados ya que aún presentan Mo con estado de oxidación VI que corresponde a la presencia de MoO_3 . Sin embargo, el catalizador impregnado a pH 5.6 muestra mayor concentración de Mo con estado de oxidación IV, esto se asocia con la formación de MoS_2 ; mientras que el catalizador impregnado a pH 9.0 presenta mayor contribución de Mo^{5+} que indica la formación de oxisulfuros.

Tabla IV.2. Porcentaje atómico de especies de Mo obtenido de la descomposición de la línea espectral de Mo.

Catalizador	Mo^{4+}	Mo^{5+}	Mo^{6+}
	MoS_2 (228.9 eV)	MoSO_x (230.0 eV)	MoO_3 (231.9 eV)
NiMo-pH5-C-S	77 %	15 %	8 %
NiMo-pH9-C-S	72 %	20 %	8 %

Capítulo IV

Las figuras IV.10 y IV.11 muestran las líneas espectrales de Ni. La región espectral presenta tres picos Ni 2p_{3/2} y sus respectivos satélites. La energía de enlace de 852.9 eV se relaciona a las especies NiS_x^[19], a 853.8 eV se asocia a la fase NiMoS^[20] y finalmente la señal a 856.2 eV corresponde a las especies NiO_x^[21].

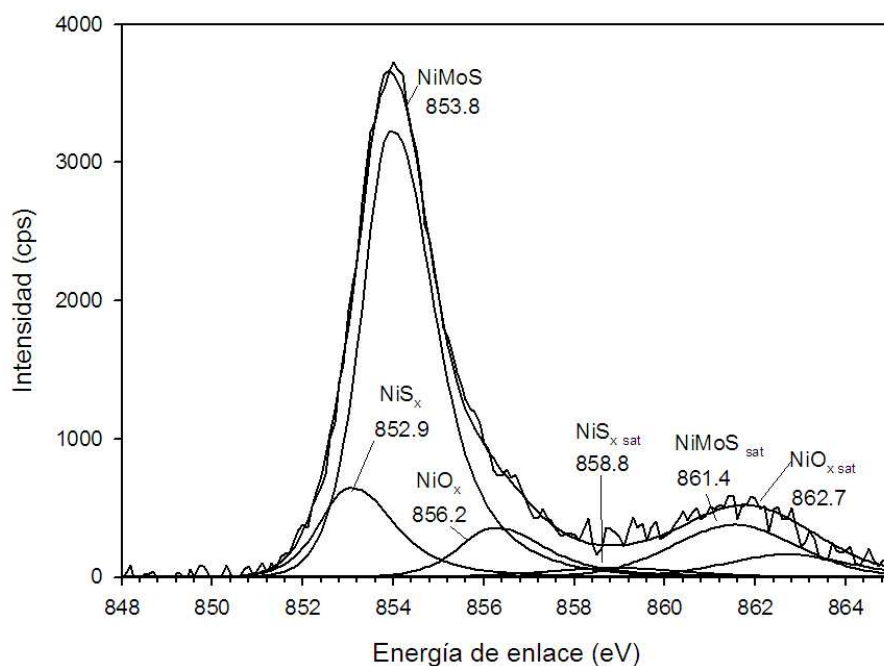


Figura IV.10. Espectros Ni 2p del catalizador NiMo-pH5-C-S

Capítulo IV

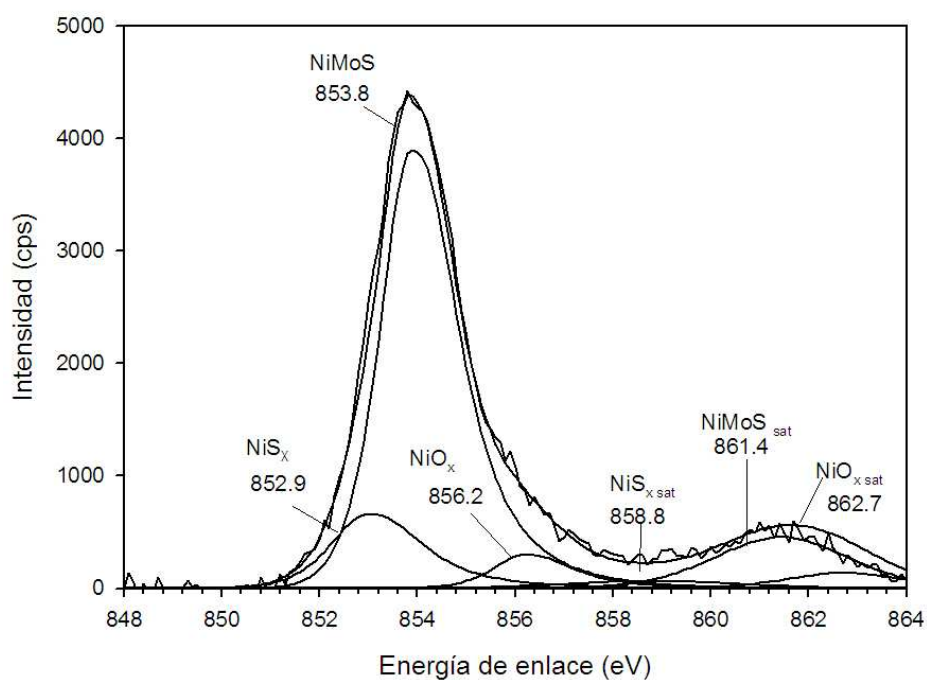


Figura IV.11. Espectros Ni 2p del catalizador NiMo-pH9-C-S.

El porcentaje obtenido para cada especie de Ni se presenta en la tabla IV.3, los datos obtenidos muestran que la formación de fase NiMoS es mayor en el catalizador NiMo-pH9-C-S y por otro lado, el porcentaje de NiO_x es mayor en el NiMo-pH5-C-S. Esto se debe a que la formación de la espinela NiMgO en el catalizador impregnado a pH 5.6 evita que el níquel se aproveche completamente en la formación de la fase NiMoS.

Tabla IV.3. Porcentaje atómico obtenido de la descomposición del espectro Ni 2p.

Catalizador	NiS _x (852.9 eV)	NiMoS (853.8 eV)	NiO _x (856.2 eV)
NiMo-pH5-C-S	15 %	72 %	13 %
NiMo-pH9-C-S	15 %	77 %	8 %

Capítulo IV

Las relaciones atómicas de los componentes de los catalizadores calcinados en fase sulfuro se presentan en la tabla IV.4.

Tabla IV.4. Relaciones atómicas de los componentes de los catalizadores calcinados NiMo/MgO-TiO₂, en fase sulfuro obtenidas por medio de XPS.

Catalizador	Ni/(Ni+Mo)	S/(Ni+Mo)	Mo/(Mg+Ti)	Ni/(Mg+Ti)
NiMo-pH5-C-S	0.41	1.12	0.11	0.080
NiMo-pH9-C-S	0.36	1.19	0.15	0.088

La relación S/(Ni+Mo) muestra que la especie Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ soportada en el catalizador impregnado a pH 9.0 se sulfura con más facilidad que la soportada en el impregnado a pH 5.6, por otro lado, las relaciones Mo/ (Mg+Ti) y Ni/(Mg+Ti) indican mayor dispersión de níquel y molibdeno en el catalizador NiMo-pH9-C.

Capítulo IV

IV.3. Efecto del pH de impregnación en la morfología de las fases activas NiMoS.

Con la finalidad de conocer la morfología de los cúmulos de MoS_2 y su distribución en los catalizadores, estos se estudiaron por medio de Microscopía Electrónica de Transmisión, a continuación se discutirán los resultados obtenidos.

La micrografía del catalizador NiMo-pH5-C-S, figura IV.12, muestra la presencia de láminas de MoS_2 [22], las cuales se distinguen en la ampliación en forma de franjas oscuras. Se aprecia la escasa formación de láminas de MoS_2 , con longitudes menores a 20 nm. Las láminas se encuentran de forma aislada, como lo muestra la flecha con línea punteada; o apiladas formando multicapas, como se indica con la flecha con línea continua.

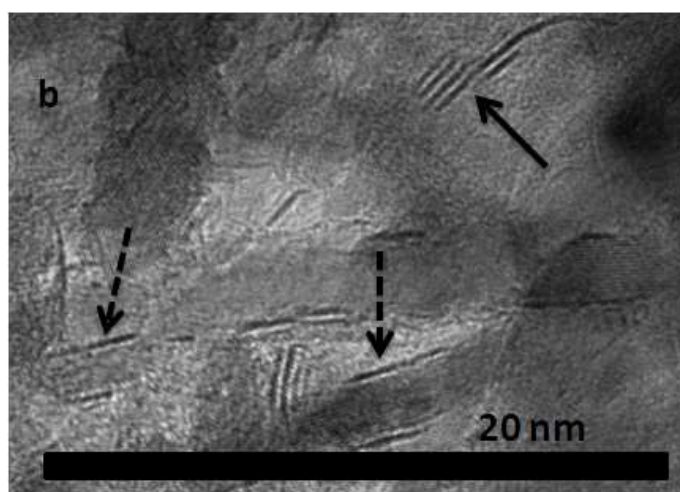
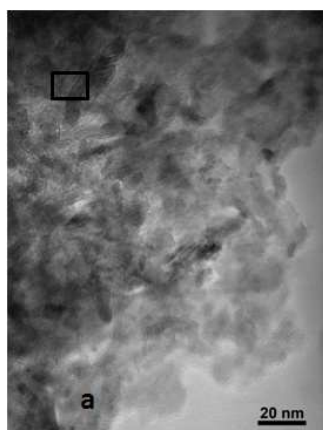


Figura IV.12. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH5-C-S.

Capítulo IV

La figura IV.13 muestra una micrografía del catalizador NiMo-pH9-C-S. Las flechas indican la formación de cúmulos de MoS_2 , que se encuentran distribuidas de manera aleatoria y con longitudes menores a 20 nm. A diferencia del catalizador NiMo-pH5-C, las láminas se encuentran siempre apiladas formando multicapas.

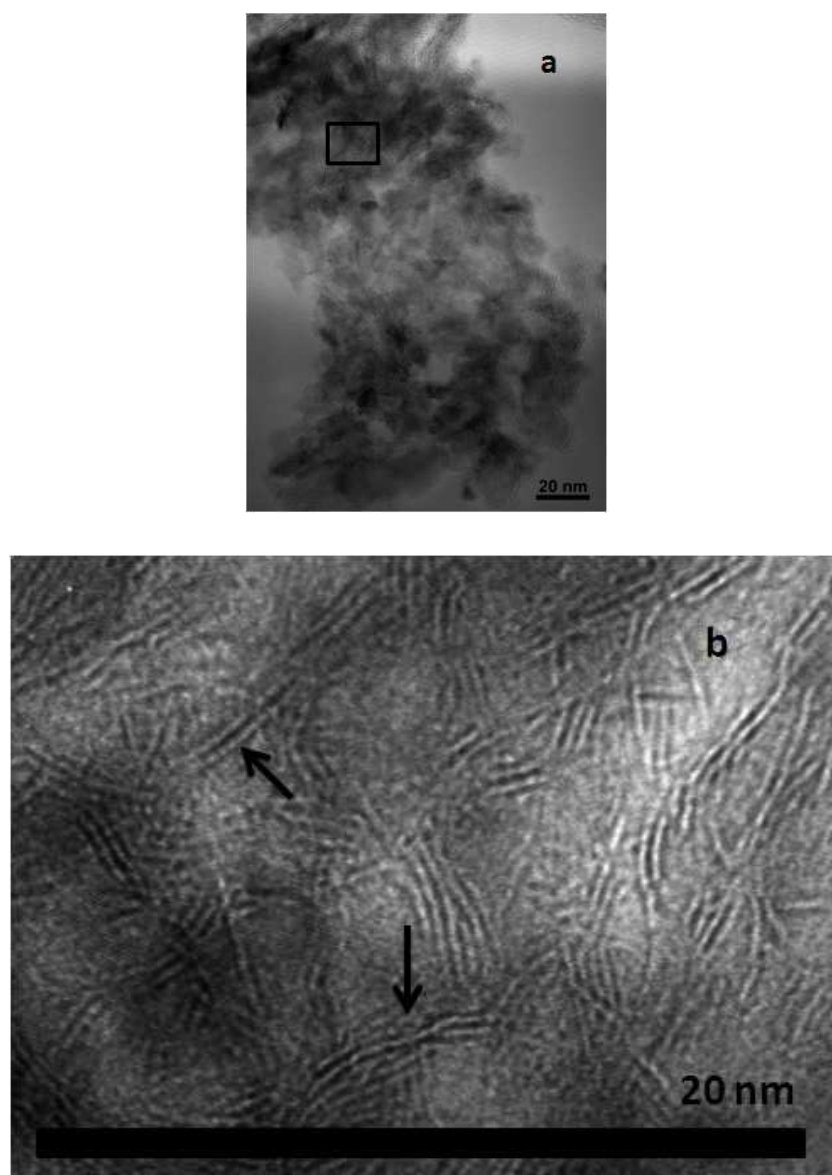


Figura IV.13. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Capítulo IV

La figura IV.14 muestra otra micrografía del catalizador NiMo-pH9-C-S, en ésta se observa la formación de láminas de MoS₂ que se enlazan con otras formando cúmulos largos con longitudes mayores a 20 nm, éstos se encuentran indicados con flechas. Nuevamente, las láminas de MoS₂ se encuentran formando multicapas.

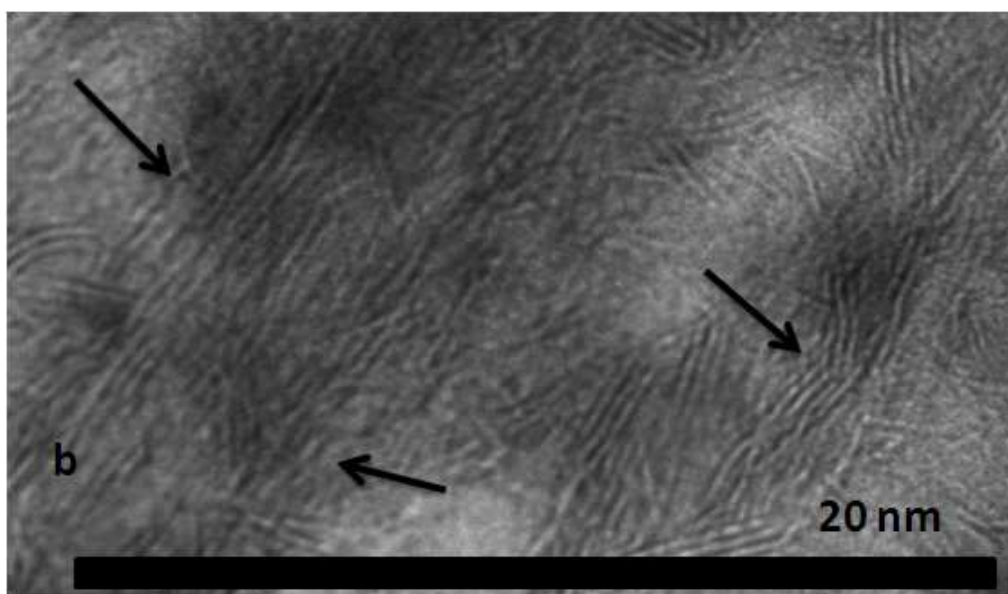
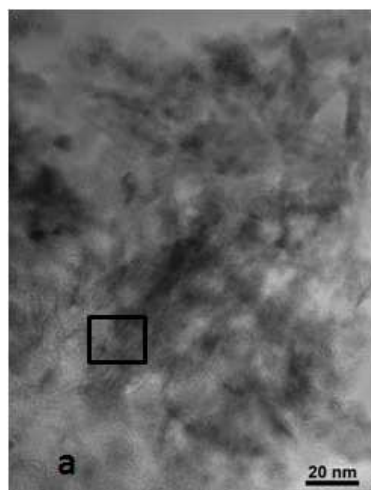


Figura IV.14. a) Micrografía y b) ampliación de la zona enmarcada, del catalizador NiMo-pH9-C-S.

Capítulo IV

A partir de las micrografías mostradas, se puede observar claramente que hay mayor formación de multicapas de MoS₂ en el catalizador impregnado a pH 9.0. Por otro lado, es notable la distribución heterogénea de los cúmulos en el soporte en ambos catalizadores, ya que muestran zonas con poca o nula presencia de monocapas de MoS₂ aisladas, y así mismo hay zonas que muestran más densidad de MoS₂ en forma de multicapas.

Con la finalidad de conocer el efecto del proceso de sulfuración sobre los catalizadores, éstos se estudiaron por medio de fisisorción de N₂ en fase óxido y fase sulfuro. Los parámetros morfológicos de los catalizadores se muestran en la tabla IV.5, el área superficial del catalizador impregnado a pH 5.6 disminuye a la mitad al ser sulfurado, mientras que el impregnado a pH 9.0 mantiene su valor en ambas fases. Sin embargo, la disminución del diámetro de poro del catalizador NiMo-pH5-C indica que la mala dispersión del níquel conduce a la obstrucción de los poros en la fase sulfuro.

Tabla IV.5. Parámetros morfológicos de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados en fase óxido y fase sulfuro.

Catalizador	Fase óxido		Fase sulfuro	
	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
NiMo-pH-5-C	215	5	105	11
NiMo-pH-9-C	129	9	128	10

La poca interacción de las especies de Ni y Mo con el soporte en el catalizador NiMo-pH9-C conduce a que durante la sulfuración de las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻, se generen cúmulos de MoS₂ con longitudes mayores a 20 nm, que se encuentran organizados en forma de multicapas. Además, permite que el catalizador sea estable bajo las condiciones de sulfuración. En el catalizador NiMo-pH5-C la fuerte interacción Mo-soporte conduce a que durante la sulfuración se formen cúmulos de MoS₂ menores a 20 nm, unidos al soporte en forma de monocapas. Por otro lado, la fuerte interacción Ni²⁺_{OH}/MgO favorece a la acumulación del níquel en forma de cristales de NiS_x.

Capítulo IV

IV.4. Efecto del pH de impregnación en la relación Ni/(Ni+Mo) superficial los catalizadores NiMoS/MgO-TiO₂.

La figura IV.15 muestra los resultados obtenidos por la técnica de EDX del catalizador NiMo-pH5-C-S. Los valores de las relaciones Ni/Mg, Mo/Mg y Ni/(Ni+Mo) son muy elevados en la zona 1 y próximos a 1, mientras que en otras zonas éstos son nulos. Esto indica que el níquel y el molibdeno no se encuentran dispersos superficialmente de manera homogénea.

La gráfica de la figura IV.16 muestra la distribución de los elementos en la superficie del catalizador NiMo-pH9-C-S. En general, se puede observar que la distribución del molibdeno y del níquel no es homogénea. Sin embargo, la relación Ni/(Ni+Mo) es mejor en el catalizador NiMo-pH9-C que en NiMo-pH5-C.

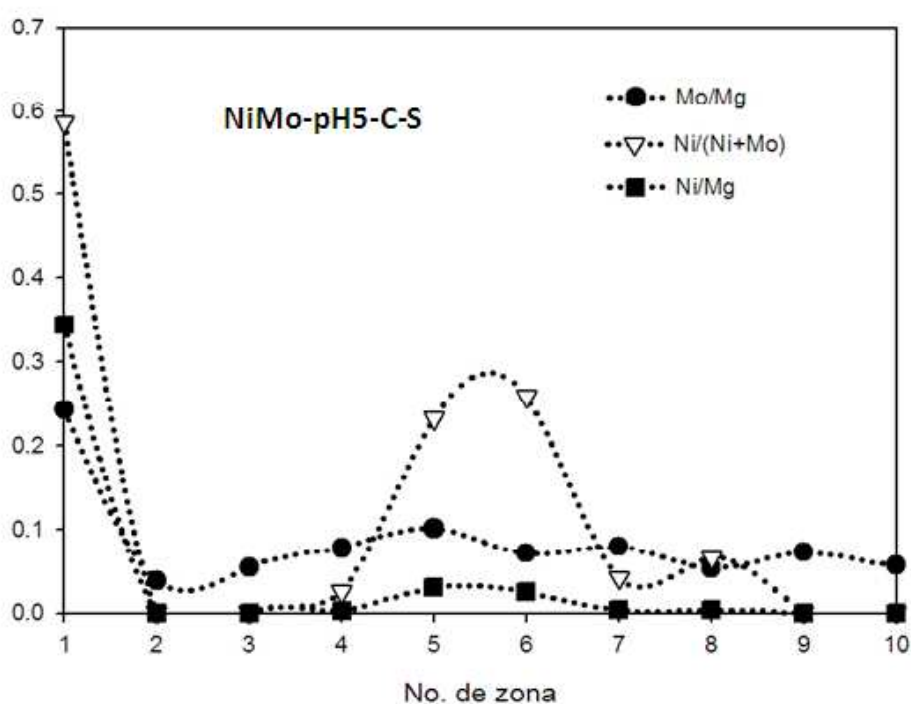


Figura IV.15. Distribución de los elementos superficiales en el catalizador NiMo-pH5-C-S.

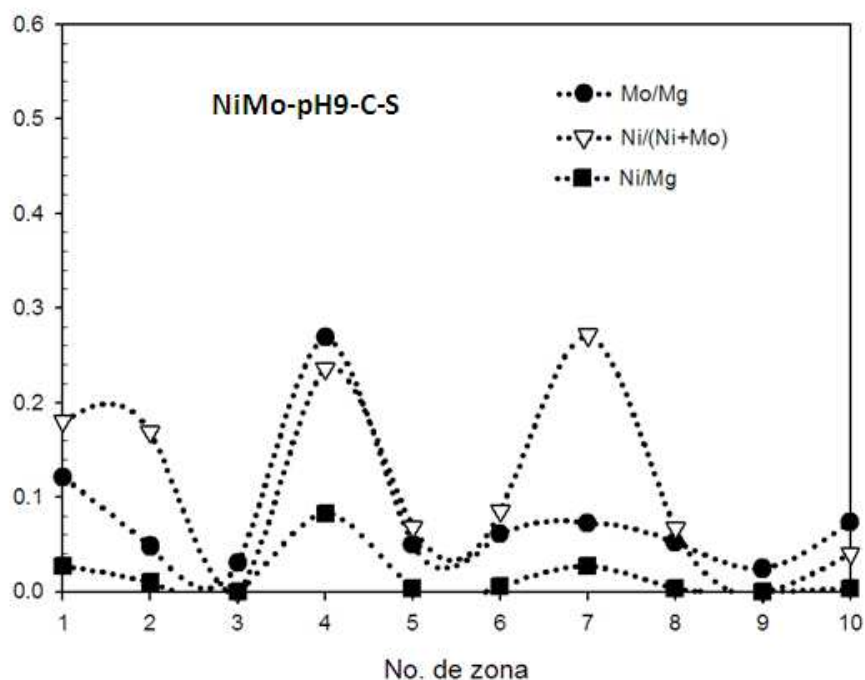


Figura IV.16. Distribución de los elementos superficiales en el catalizador NiMo-pH9-C-S.

Los resultados indican que los grupos OH^- presentes durante la impregnación a $\text{pH} = 9.0$ disminuye la interacción Ni-Mg y Mo-Mg, esto favorece la interacción del níquel y molibdeno después del proceso de sulfuración. De esta manera el níquel se encuentra disponible para la formación de la fase NiMoS. Además conduce a la formación de cúmulos largos de MoS_2 que se encuentran en apilados formando multicapas.

IV.5. Evaluación catalítica en las reacciones de hidrodesulfuración.

Los catalizadores calcinados se evaluaron en las reacciones de HDS de tiofeno, DBT, 4,6-DMDBT y en diesel. En todas las evaluaciones, las actividades obtenidas con los catalizadores soportados en MgO-TiO_2 fueron comparadas con la obtenida con un catalizador industrial NiMo soportado en Al_2O_3 .

Capítulo IV

IV.5.1. Evaluación en la reacción de HDS de tiofeno.

El mecanismo de hidrodesulfuración de tiofeno se muestra en la Figura IV.17. La reacción es paralela y muestra dos selectividades. La desulfuración por hidrogenación que produce tetrahidrotiofeno y la desulfuración directa que produce 1,3-butadieno. Además, estas producen consecutivamente 1-buteno y butano, respectivamente ^[23]. De acuerdo con los experimentos realizados por Vrinat ^[24], la selectividad depende de dos diferentes tipos de sitios catalíticos, de hidrogenación y de desulfuración directa, respectivamente.

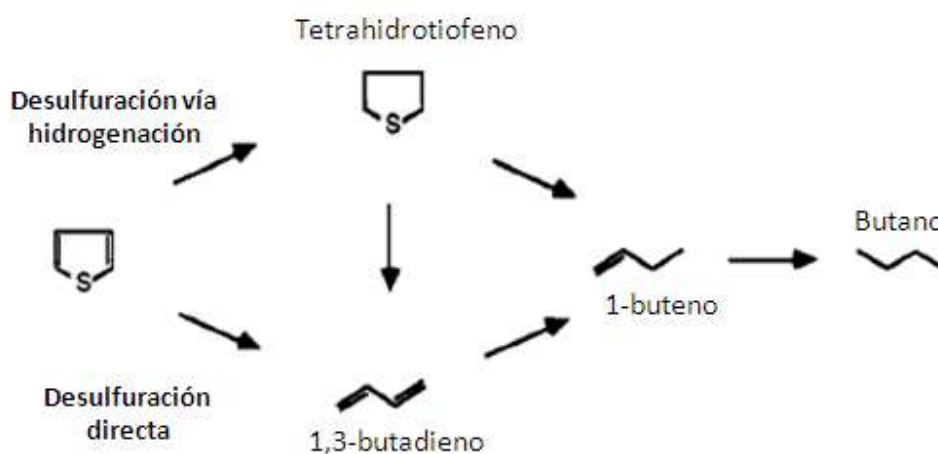


Figura IV.17. Mecanismo de hidrodesulfuración de tiofeno.

Los resultados de la hidrodesulfuración de tiofeno se resumen en la Tabla IV.7. El catalizador industrial NiMo/Al₂O₃ es más activo que los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂, sin embargo, el catalizador NiMo-pH9-C presenta mayor actividad por átomo de Mo que el industrial NiMo/Al₂O₃. La velocidad de reacción a T= 300 °C muestra la clasificación siguiente: NiMo/Al₂O₃>NiMo-pH9-C>NiMo-pH5-C. Lo que sugiere que los catalizadores son menos activos que el industrial. No obstante, el catalizador de NiMo/Al₂O₃ contiene una mayor cantidad de Mo que los soportados en MgO-TiO₂. La velocidad de reacción se estimó por átomo de Mo. Así la clasificación es NiMo-pH9-C>NiMo-Al₂O₃>NiMo-pH5-C. En este sentido, el catalizador NiMo-pH9 es más activo que el industrial. Esto concuerda con la formación de la solución sólida NiMgO en el catalizador impregnado a pH = 5.6 y con la mayor formación de fase NiMoS en el catalizador NiMo-pH9-C. La figura IV.19

Capítulo IV

muestra estos resultados en forma de gráfica. En donde se observa que la clasificación de la actividad se mantiene con el aumento de la temperatura.

Tabla IV.6. Actividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS de tiofeno. P=1atm.

Catalizador	T °C	Conversión %	$r \times 10^{-7}$ $\frac{molTiofeno}{s * g_{cat}}$	$r \times 10^{-21}$ $\frac{molTiofeno}{s * AtomMo}$
NiMo-pH5-C	300	6	17	27
	320	10	27	43
	340	13	35	56
	360	17	47	75
NiMo-pH9-C	300	7	19	30
	320	11	30	48
	340	15	40	64
	360	20	52	83
NiMo/Al₂O₃	300	9	24	23
	320	13	35	34
	340	18	49	48
	360	24	66	64

La gráfica de Arrhenius de la reacción de HDS de tiofeno se muestra en la figura IV.20. En estas gráficas con pendientes similares o energía aparente de activación similares Tabla IV.6 sugieren que los catalizadores presentan una fase activa estable con la temperatura en la hidrodesulfuración de tiofeno.

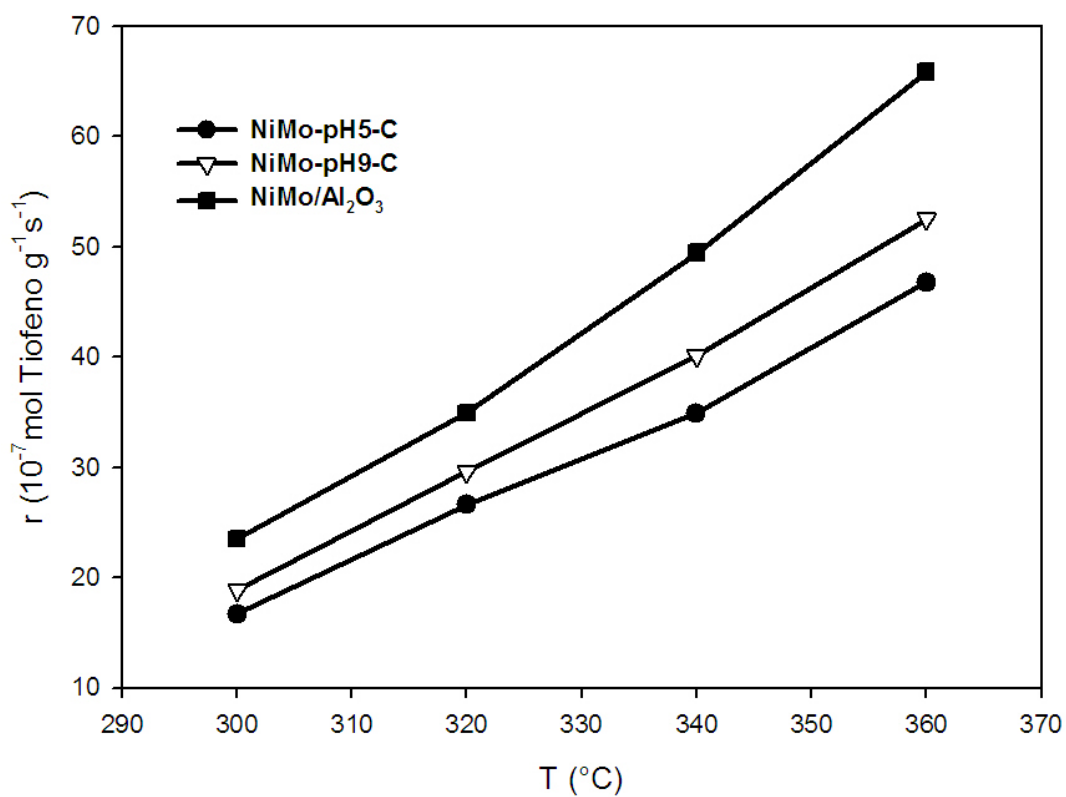


Figura IV.18. Actividad en la HDS de tiofeno en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Capítulo IV

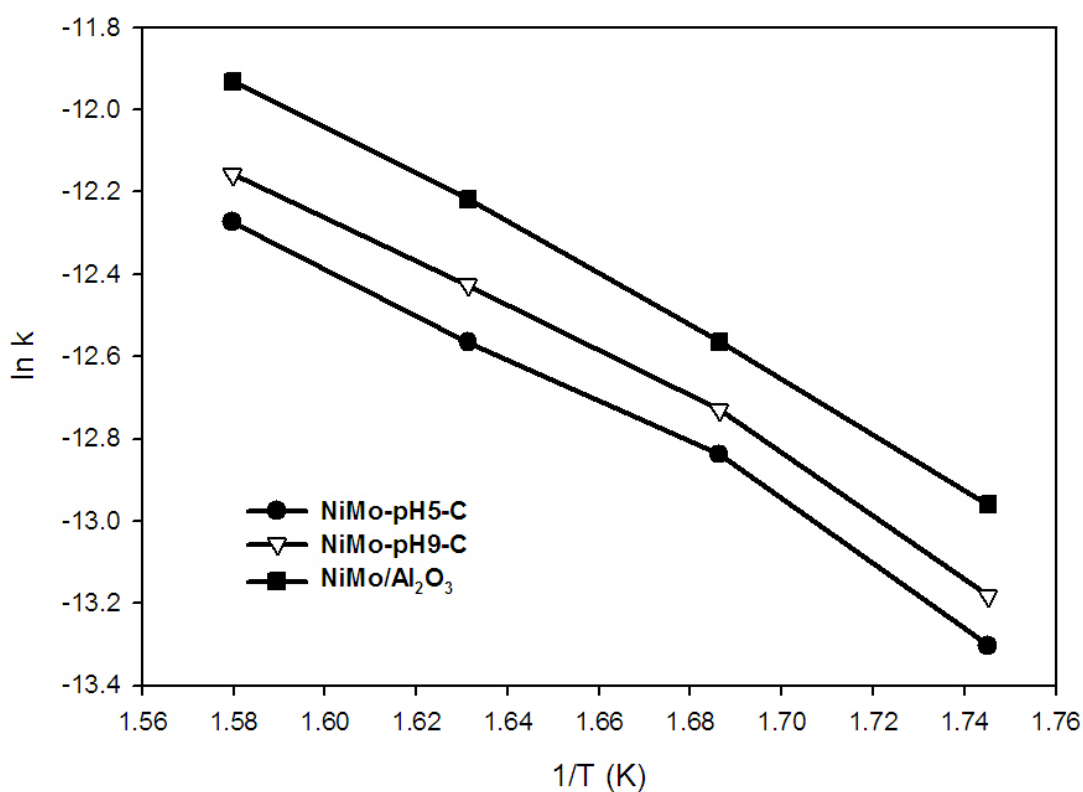


Figura IV.19. Gráfica de Arrhenius de la HDS de tiofeno de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla IV.7. Energía de activación de la reacción de HDS de tiofeno.

Catalizador	Energía de activación KCal/mol
NiMo-pH5-C	12.13
NiMo-pH9-C	12.20
NiMo/Al ₂ O ₃	12.37

La tabla IV.8 muestra la selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de tiofeno, la desulfuración directa es mayor que la hidrogenación, al presentar como productos 2- buteno, buteno y butano. Por otro lado, no presentó la formación de

Capítulo IV

tetrahidrotiofeno, lo que sugiere que los catalizadores son más selectivos a hacia los productos de desulfuración directa que hacia los productos de la hidrogenación.

Tabla IV.8. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS de tiofeno.

Catalizador	T °C	Selectividad		
		%		
		2-buteno	1-buteno	butano
NiMo-pH5-C	300	64	24	12
	320	67	22	11
	340	64	23	13
	360	64	24	12
NiMo-pH9-C	300	55	30	15
	320	59	18	23
	340	55	18	27
	360	55	17	28
NiMo/Al ₂ O ₃	300	30	55	15
	320	32	53	15
	340	29	54	17
	360	30	56	14

Capítulo IV

IV.5.2. Evaluación en la reacción de HDS de DBT.

Los mecanismos de reacción de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se muestran en la Figura IV.20. Éstos son: a) desulfuración directa que consume poco H_2 y produce principalmente bifenil y b) hidrogenación en la cual se observa como principales productos dicitclohexil (DCH) y ciclohexilfenil (CHF) esta última consume valioso H_2 (figura IV.23).

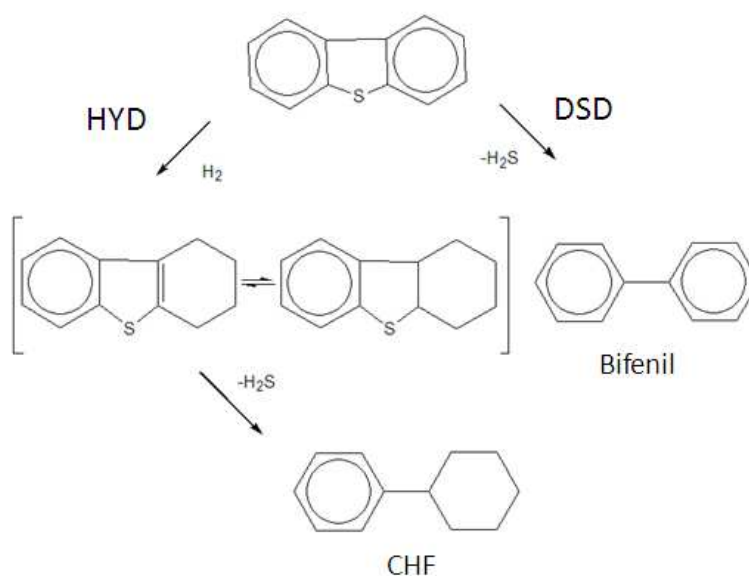


Figura IV.20. Mecanismo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Los resultados de la HDS de DBT se resumen en la tabla IV.9. El catalizador industrial $NiMo/Al_2O_3$ y el $NiMo-pH9-C$ es el más activo, sin embargo el catalizador $NiMo-pH9-C$ muestra mayor actividad por átomo de Mo. A $300\text{ }^\circ C$, la reactividad muestra el siguiente orden $NiMo/Al_2O_3 \approx NiMo-pH9-C > NiMo-pH5-C$. Sin embargo a partir de los $320\text{ }^\circ C$ la actividad del catalizador industrial aumenta con respecto a la del $NiMo-pH9-C$. Esto sugiere que las fases activas del catalizador $NiMo/Al_2O_3$ son más estables al aumentar la temperatura. Estos resultados se muestran de manera gráfica en la figura IV.21

Capítulo IV

Tabla IV.9. Actividad y selectividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS de DBT. P=30 atm.

Catalizador	T °C	Conversión %	$r \times 10^{-8}$ $\frac{molDBT}{s * g_{cat}}$	$r \times 10^{-21}$ $\frac{molDBT}{s * AtomMo}$
NiMo-pH5-C	300	62	27	43
	310	65	28	45
	320	68	29	46
	330	71	30	48
NiMo-pH9-C	300	73	31	50
	310	77	33	53
	320	81	34	55
	330	83	36	58
NiMo/Al₂O₃	300	73	31	30
	310	78	33	32
	320	82	35	34
	330	88	38	37

La gráfica de Arrhenius de la reacción de HDS de DBT se muestra en la figura IV.22. En ésta, las gráficas de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ presentan pendientes similares o energía aparente de activación similares Tabla IV.10. La gráfica del catalizador industrial muestra una pendiente mayor y por lo tanto una energía de activación mayor.

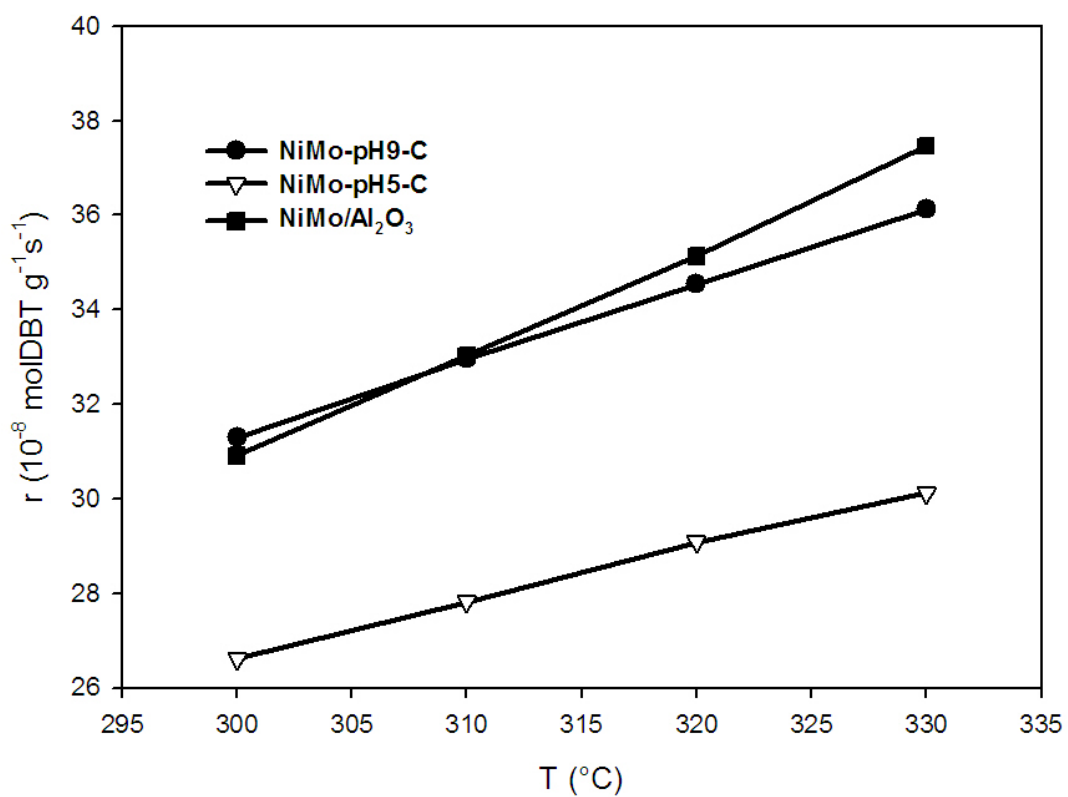


Figura IV.21. Actividad en la HDS de DBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Capítulo IV

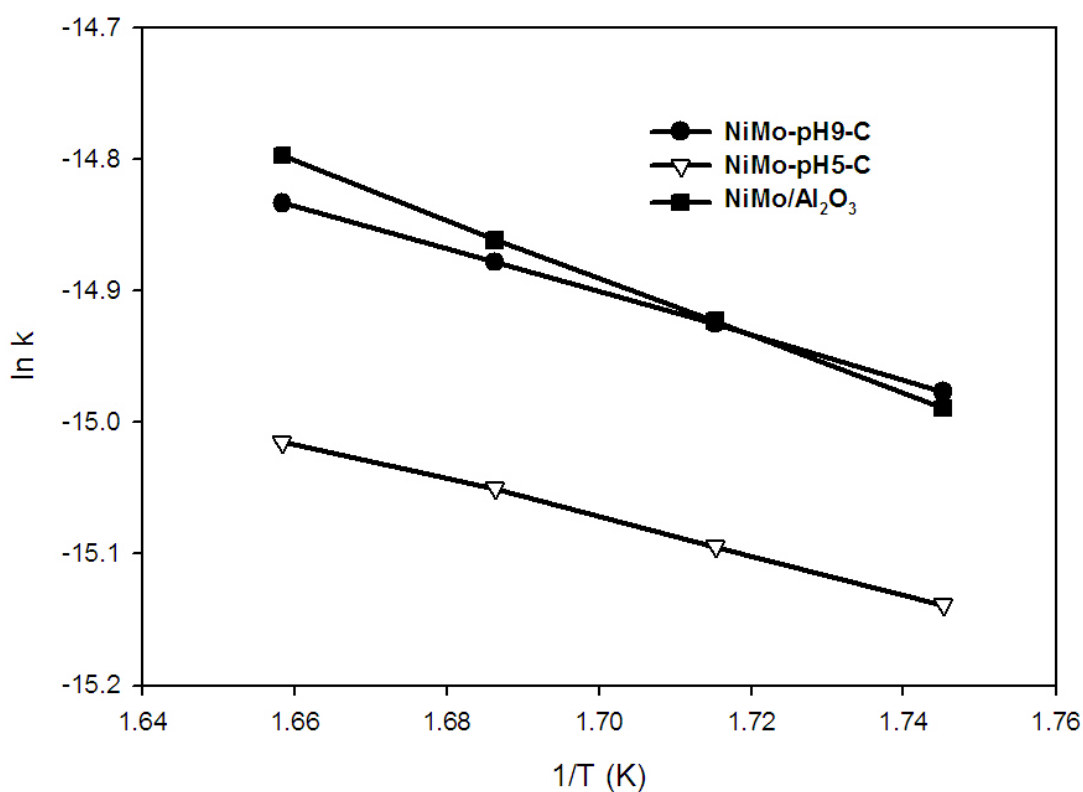


Figura IV.22. Gráfica de Arrhenius de la HDS de DBT de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla IV.10. Energía de activación de la reacción de HDS de DBT.

Catalizador	Energía de activación KCal/mol
NiMo-pH5-C	2.9
NiMo-pH9-C	3.3
NiMo/Al ₂ O ₃	4.4

Capítulo IV

La selectividad de los catalizadores en la HDS de DBT se muestra en la tabla IV.11. El mecanismo de reacción que se favoreció en la serie de catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ es la desulfuración directa al obtener como producto principal el bifenil. Además no presenta dicitclohexil, que es el producto final por la vía de hidrogenación. El porcentaje de productos obtenidos no se modifica por el pH de impregnación. Sin embargo, la selectividad de bifenil y CHF de la HDS con el catalizador industrial, es diferente a la obtenida con los catalizadores soportados en MgO-TiO₂. Esto sugiere que la naturaleza del soporte puede direccionar la selectividad de los catalizadores.

Tabla IV.11. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS de DBT.

Catalizador	T °C	Selectividad		
		%		
		Bifenil	CHF	DCH
NiMo-pH5-C	300	95	5	0
	310	94	6	0
	320	95	5	0
	330	94	6	0
NiMo-pH9-C	300	95	5	0
	310	95	5	0
	320	95	5	0
	330	95	5	0
NiMo/Al ₂ O ₃	300	46	50	4
	310	44	51	5
	320	45	51	4
	330	45	50	5

Capítulo IV

IV.5.3. Evaluación en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

La HDS de 4,6-DMDBT puede proceder a través de dos mecanismos de reacción paralelos, Figura IV.23. El primer mecanismo es por desulfuración directa (DDS), éste genera derivados del bifenil. La segunda vía es la hidrogenación (HYD), la cual consiste en la hidrogenación preliminar del anillo aromático, produciendo sucesivamente tetrahydro (TH-) hexahidro (HH-DMDBT) y dodecahidrodimetildibenzotiofeno (DD-DMDBT) sustituidos, los cuales pueden ser desulfurados posteriormente. Si el catalizador tiene sitios ácidos, el 4,6-DMDBT puede isomerizarse en compuestos menos refractarios mediante el cambio de posición de un grupo metilo en el anillo aromático y esto conduce a la disminución del impedimento estérico alrededor del átomo de azufre ^[25].

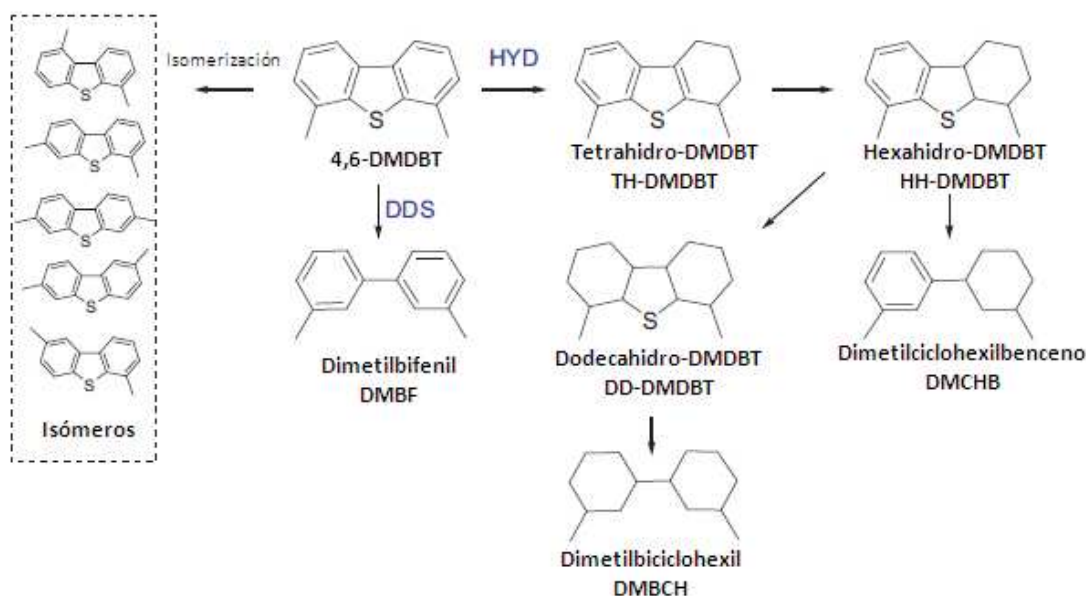


Figura IV.23. Vías de reacción por las que procede la HDS del 4,6-DMDBT ^[25].

Los resultados de la actividad en la HDS de 4,6-DMDBT se resumen en la tabla IV.12. El catalizador industrial NiMo/Al₂O₃ es el más activo. No obstante, éste presenta mayor contenido de molibdeno. A 300 °C la actividad catalítica de la serie muestra el siguiente orden NiMo/Al₂O₃>NiMo-pH9-C>NiMo-pH5-C. Sin embargo, al considerar la actividad por átomo de Mo, el catalizador más activo es el NiMo-pH9-C, de tal manera que la actividad sigue el orden: NiMo-pH9-C>NiMo/Al₂O₃>NiMo-pH5-C. Esta tendencia se mantiene al aumentar la temperatura, estos resultados se presentan de manera gráfica en la figura IV.24.

Capítulo IV

Tabla IV.12. Actividad y selectividad catalítica en función de la temperatura de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. P=30 atm.

Catalizador	T °C	Conversión %	$r \times 10^{-8}$	$r \times 10^{-21}$
			$\frac{mol_{4,6DMDBT}}{s * g_{cat}}$	$\frac{mol_{4,6DMDBT}}{s * AtomMo}$
NiMo-pH5-C	300	13	8	14
	320	22	14	22
	340	31	19	32
	360	40	25	40
NiMo-pH9-C	300	18	12	19
	320	29	18	30
	340	41	25	42
	360	50	33	51
NiMo/Al ₂ O ₃	300	30	19	19
	320	45	27	28
	340	60	37	38
	360	69	46	43

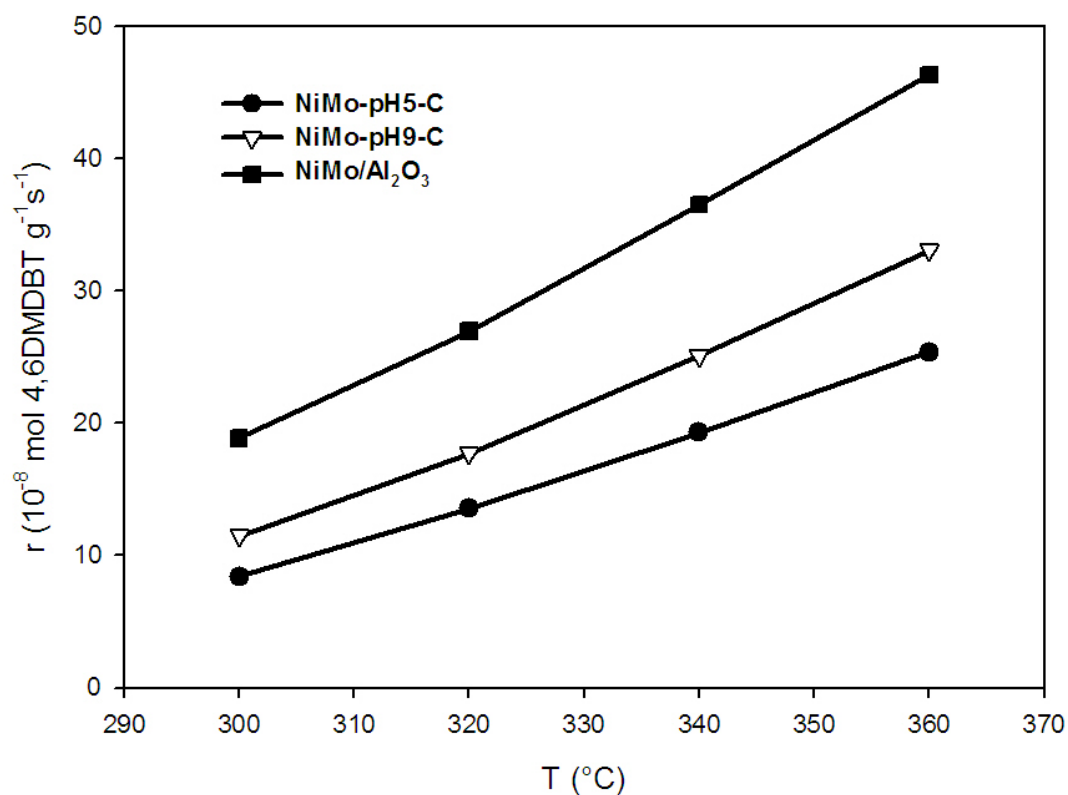


Figura IV.24. Actividad en la HDS del 4,6-DMDBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

La gráfica de Arrhenius de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se muestra en la figura IV.25. En estas gráficas con pendientes similares o energía aparente de activación similares Tabla IV.13 sugieren que los catalizadores presentan una fase activa estable con la temperatura en la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

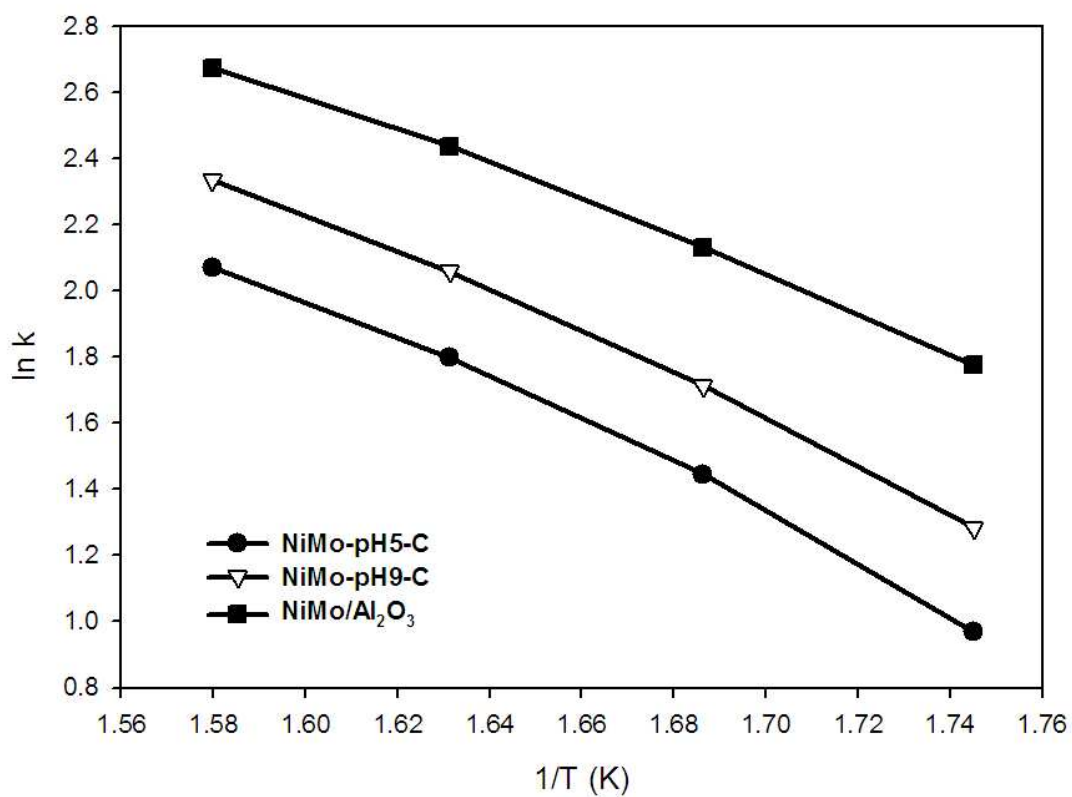


Figura IV.25. Gráfica de Arrhenius de la HDS del 4,6-DMDBT de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla IV.13. Energía de activación de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Catalizador	Energía de activación KCal/mol
NiMo-pH5-C	13.20
NiMo-pH9-C	12.63
NiMo/Al ₂ O ₃	10.81

Capítulo IV

La selectividad mostrada por los catalizadores NiMo-pH5-C y NiMo-pH9-C se presenta en la tabla IV.14. A 300 °C en ambos se favorece la ruta de reacción por hidrogenación al obtener en mayor porcentaje los productos TH-DMDBT, HH-DMDBT y el (DMCHB), este último indica la completa desulfuración del 4,6-DMDBT. Sin embargo la selectividad por la vía de desulfuración directa aumenta con la temperatura. De tal manera que a 360 °C, el porcentaje de DMBF obtenido por desulfuración directa es mayor. Esto sugiere que las fases activas se modifican con el aumento de temperatura. No se detectaron isómeros del 4,6-DMDBT y esto se debe probablemente a la falta de acidez del soporte. Ambos catalizadores produjeron DMBF, esto significa que ambos sistemas son activos para el rompimiento del enlace C – S.

Tabla IV.14. Selectividad en función de la temperatura de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. P=30 atm.

Catalizador	T °C	Selectividad %		
		DSD DMBF	HYD TH-DMDBT, HH- DMDBT	HYD DMCHB
NiMo-pH5-C	300	10	54	36
	320	26	32	48
	340	37	20	43
	360	52	9	39
NiMo-pH9-C	300	22	40	38
	320	38	27	35
	340	53	16	31
	360	67	10	23
NiMo/Al ₂ O ₃	300	31	21	48
	320	51	7	42
	340	69	4	27
	360	81	4	15

Capítulo IV

IV.5.4. Evaluación en la reacción de HDS de diesel.

Las condiciones de reacción del proceso de hidrodesulfuración varían de acuerdo al tipo de crudo; mientras que los combustibles ligeros son fáciles de desulfurar, los asfaltenos y metales que se encuentran en las fracciones pesadas en grandes cantidades acortan la vida de los catalizadores y hacen muy difícil la desulfuración de combustibles pesados. En este trabajo se evaluó la actividad en la HDS de un aceite cíclico ligero.

Los resultados de la actividad en la HDS del aceite cíclico ligero se resumen en la tabla IV.15. El catalizador más activo es el industrial NiMo/Al₂O₃. A 300°C, la actividad de los catalizadores mostró el siguiente orden: NiMo/Al₂O₃>NiMo-pH9-C>NiMo-pH5-C. El catalizador industrial es 33 % más activo que el NiMo-pH9-C. Sin embargo al comparar la actividad por átomo de molibdeno, el catalizador NiMo-pH9-C y el industrial presentan velocidades de reacción similares, de tal manera que la actividad de los catalizadores es: NiMo-pH9-C≈NiMo/Al₂O₃>NiMo-pH5-C. Estas diferencias se mantienen al aumentar la temperatura. Los resultados obtenidos se muestran gráficamente en la figura IV.26.

Tabla IV.15. Actividad en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel. P=30 atm.

Catalizador	T °C	Conversión %	$r \times 10^{-6}$	$r \times 10^{-27}$
			$\frac{gS}{s * g_{cat}}$	$\frac{gS}{s * AtomMo}$
NiMo-pH5-C	300	6	2	3
	320	17	7	11
	340	30	12	19
	360	44	18	29
NiMo-pH9-C	300	11	5	8
	320	25	10	16
	340	39	16	26
	360	55	22	35
NiMo/Al ₂ O ₃	300	32	13	13
	320	48	20	20
	340	66	27	26
	360	82	33	32

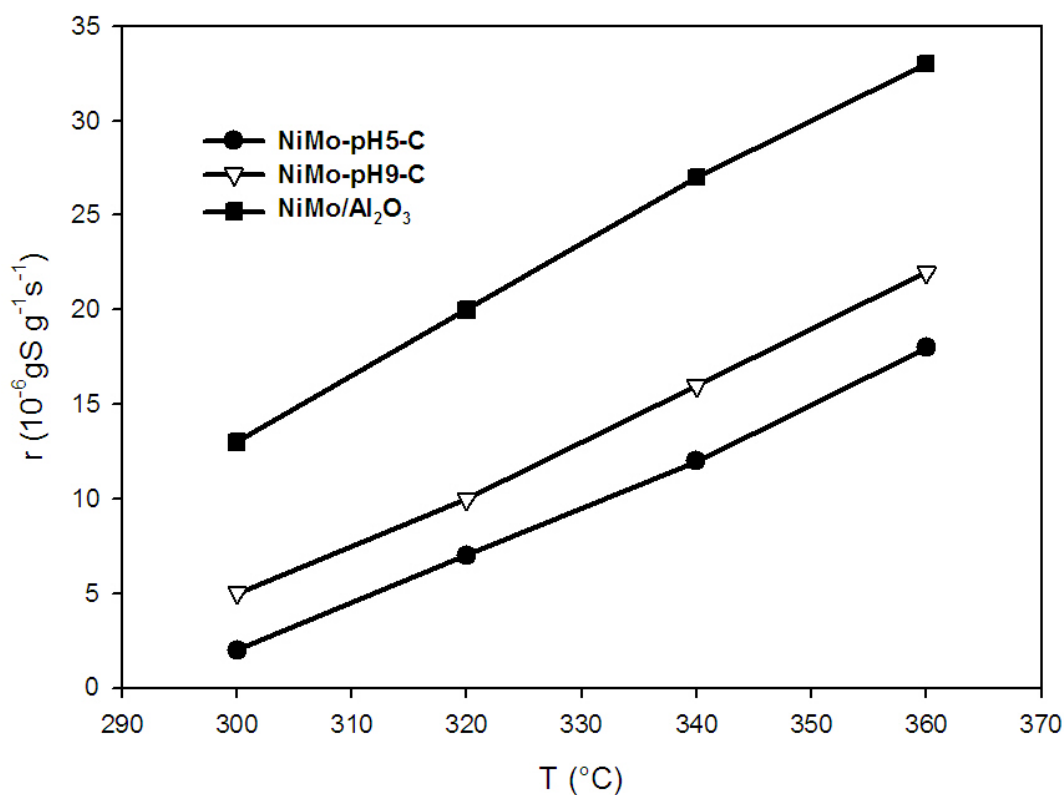


Figura IV.26. Actividad en la HDS de diesel en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

La gráfica de Arrhenius de la reacción de HDS de diesel se muestra en la figura IV.27. Estas gráficas con pendientes similares o energía aparente de activación similares, Tabla IV.13, sugieren que los catalizadores presentan una fase activa estable con la temperatura en la hidrodesulfuración de diesel.

Capítulo IV

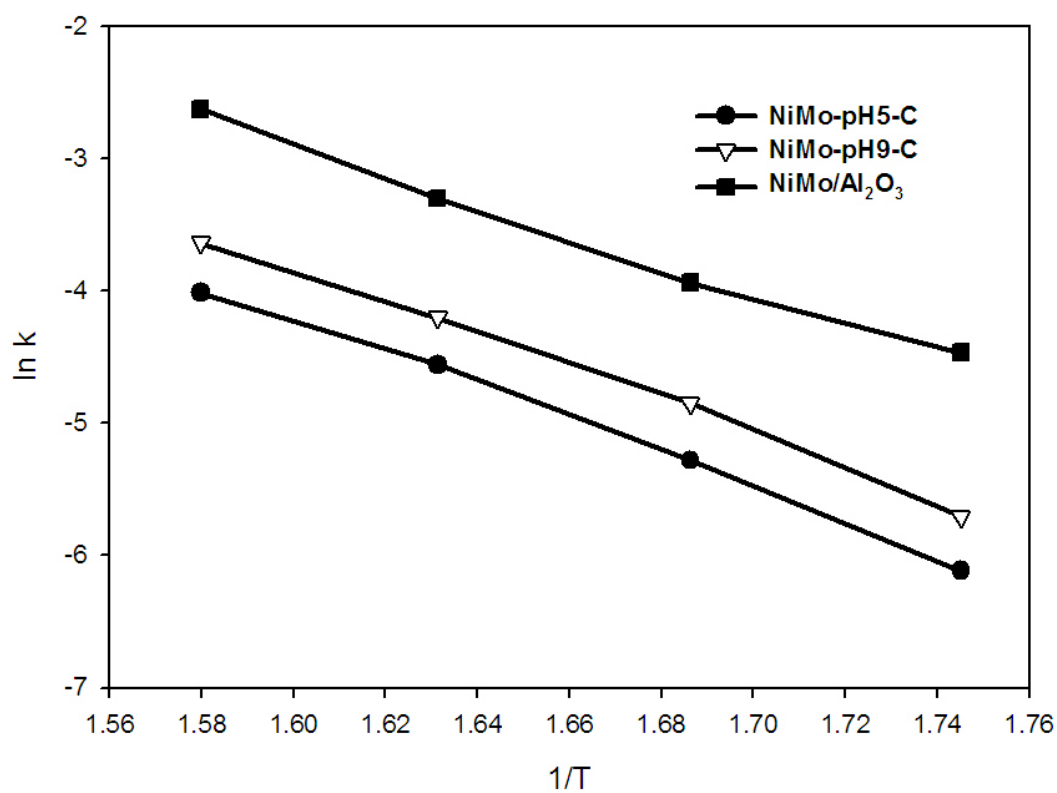


Figura IV.27. Gráfica de Arrhenius de la HDS de diesel de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla IV.16. Energía de activación de la reacción de HDS de diesel de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Catalizador	Energía de activación KCal/mol
NiMo-pH5-C	25.23
NiMo-pH9-C	24.66
NiMo/Al ₂ O ₃	22.08

Capítulo IV

La tendencia en la actividad para los catalizadores soportados en MgO-TiO₂ fue la misma para las reacciones de HDS de las diferentes moléculas modelo y diesel: el catalizador: NiMo-pH9-C > NiMo-pH5-C. Esto se debe a que durante la impregnación a pH = 9.0, la interacción Ni-Mo, ocasionada por la saturación de la superficie por los HO⁻ de la solución, disminuye las interacciones Ni-Mg y Mo-Mg y entonces evita la formación de las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄. En consecuencia, permite que durante la sulfuración de las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻, el níquel se encuentre disponible para la formación de las fases activas NiMoS, de tal manera que su actividad aumenta con respecto al impregnado a pH=5.6.

Por otro lado, la actividad del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃ fue mayor que la obtenida por los catalizadores soportados en MgO-TiO₂ en todas las evaluaciones. Esto se debe a que el catalizador industrial presenta mayor contenido de MoO₃ (19.71 % p/p). Sin embargo, al comparar las actividades por átomo de molibdeno, el catalizador NiMo-pH9-C presenta una actividad similar a la del industrial NiMo/Al₂O₃.

Las selectividades para los productos principales en todas las evaluaciones, son las mismas para los catalizadores soportados en MgO-TiO₂. Estos resultados indican que la naturaleza de las fases activas de ambos catalizadores es la misma.

Capítulo IV

IV.6. Conclusiones

- El soporte MgO-TiO₂ permite que el níquel y el molibdeno se depositen en forma de Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻. Los grupos HO⁻ presentes durante la impregnación a pH = 9 disminuyen las interacciones Ni-soporte y Mg-soporte lo que favorece la interacción Ni-Mo. De esta manera se evita la formación de las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄ después del proceso de calcinación. Después de la sulfuración, se forman multicapas de cúmulos de MoS₂ que se enlazan entre sí para formar estructuras con longitudes mayores a 20 nm. Además, permite que el níquel pueda ser aprovechado para la formación de las fases activas NiMoS. Esto conduce a un aumento de la actividad catalítica con respecto al impregnado a pH = 5.6 en las reacciones de HDS de tiofeno, DBT, 4,6-DMDBT y aceite cíclico ligero.
- La impregnación a pH = 5.6 ocasiona que las interacciones Ni-soporte y Mo-soporte formen las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄ después del proceso de calcinación, sin permitir una interacción Ni-Mo. Esto conduce a la escasa formación de cúmulos de MoS₂ en forma de monocapas aisladas después de la sulfuración. Además, evita que el níquel no se encuentre disponible para la formación de las fases NiMoS. Lo cual ocasiona la pérdida de la actividad catalítica.
- La selectividad de las reacciones de HDS no se ve afectada por el pH de impregnación. Los productos obtenidos en las diferentes evaluaciones mostraron que la selectividad que se favorece en la HDS de tiofeno y DBT es por la vía de desulfuración directa. Mientras que en la HDS de 4,6-DMDBT a 300 °C la selectividad que se favorece es por la vía de hidrogenación, sin embargo ésta se desplaza hacia la vía por desulfuración directa al aumentar la temperatura. Esto sugiere que la naturaleza de las fases activas de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ se modifica con la temperatura.

Capítulo IV

IV.7. Bibliografía.

- [1] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 328, 2007, 99.
- [2] H. Hu, S. R. Bare, y I. E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 10897.
- [3] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 328, 2007, 99.
- [4] A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys". Theoretical Chem. 33; 2nd edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984.
- [5] C.J. Carter, P. K. Khulbe., J. Gray., J. W. Van Zeec, *Analytica Chimica Acta* 514, 2004, 241.
- [6] S. C. Chang, M. A. Leugers, S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 10358.
- [7] C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 3137.
- [8] F. Iova, A. Trutia, *Opt. Mater.* 13, 2000, 455.
- [9] M.L. Jocono, M. Schavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75, 1971, 1044.
- [10] H. Jeziorowski, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* 83, 1979, 1166.
- [11] V.L.S.T. da Silva, R. Frety, M. Schmal, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33, 1994, 169.
- [12] J. A. Wang, O. Novaro, X. Bokhimi, T. López, R. Gómez, J. Navarrete, M. E. Llanos, E. López Salinas, *J. Phys. Chem. B* 101, 1997, 7448
- [13] Y. Sakashita, *Surf. Science*, 489, 2001, 45.
- [14] R.D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32, 1976, 751.
- [15] L. Portela, P. Grange, B. Delmon, *J. Catal.* 156, 1995, 243.
- [16] C.P. Li, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 88, 1984, 456.
- [17] C. Francq Glasson, These Université Claude Bernard Lyon 1, 1999.
- [18] L. Coulier, G. Kishan, J.A.R. van Veen, J. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 106 429, 2002, 5897

Capítulo IV

- [19] A. Spojakinaa, R. Palchevaa, K. Jiratovab, G. Tyulieva, L. Petrova, *Catal. Lett.* 104, 2005, 45.
- [20] L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 98 (1986) 229.
- [21] J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, *Solid State Ionics* 63–65, 1993, 432.
- [22] D. Solis, T. Klimova, J. Ramírez, T. Cortez, *Cat. Today* 98, 2004, 99.
- [23] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 1991, 30, 2021.
- [24] Vrinat, M. L. *Appl. Catal.* 6, 1983, 137.
- [25] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170, 1997, 29.
- [26] F.B. Garreau, H. Toulhoat, S. Kasztelan, R. Paulus, *Polyhedron*, 5, 1986, 211.
- [27] F. Pedraza, S. Fuentes, *Catal. Letters*, 65, 2000, 107.
- [28] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Cat. Today*, 93, 2004, 751.

CAPÍTULO V

Efecto del contenido de molibdeno sobre la distribución
y actividad de las especies de molibdeno y níquel.

Capítulo V

V. Efecto del contenido de molibdeno sobre la distribución y actividad de las especies de molibdeno y níquel.

Chang y col. ^[1] reportaron que el MgO tiene alta capacidad de dispersión de Mo en estado óxido. El soporte de MgO-Al₂O₃ presenta un punto de carga cero que sugiere que este soporte posee también una alta capacidad de dispersión. Por lo anterior se prepararon catalizadores con 12, 15 y 20 % p/p de MoO₃.

Nuestro grupo de trabajo ^[2] reportó que los soportes con MgO pueden formar fácilmente espinelas de NiMgO. Por lo que, también se estudió la concentración de Ni. La Tabla V.1 se resume la nomenclatura de los catalizadores presentados en este capítulo.

Tabla V.1. Nomenclatura de los catalizadores en los que se evaluó el efecto del contenido de molibdeno.

Catalizador	MoO ₃ % p/p	Ni/(Ni+Mo)	Tratamiento
12Mo-NC	12	0	Secos a 120 °C
15Mo-NC	15		
20Mo-NC	20		
12NiMo-NC	12	0.3	
15NiMo-NC	15		
20NiMo-NC	20		
12Mo-C	12	0	Calcinados a 400 °C
15Mo-C	15		
20Mo-C	20		
12NiMo-C	12	0.3	
15NiMo-C	15		
20NiMo-C	20		

Capítulo V

V.1. Efecto del molibdeno sobre la distribución de las especies Ni y Mo en fase óxido.

La figura V.1 muestra los espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ secos. Las bandas Raman a 905 y 320 cm⁻¹ que corresponde a la vibración del enlace Mo=O y Mo – O – Mo del ion MoO₄²⁻ [1]. Estas bandas no cambian al aumentar la cantidad de Mo, lo que sugiere que el soporte permite que el Mo esté disperso en forma de MoO₄²⁻. La solución de impregnación a pH= 9 contiene principalmente iones de MoO₄²⁻. Los cuales se depositan sin cambios sobre el soporte MgO-TiO₂. El MgO es inestable en contacto de la solución acuosa ya que se observa una banda 450 cm⁻¹ que corresponde al estiramiento (A_{1g}) del enlace Mg-O del Mg(OH)₂ [1].

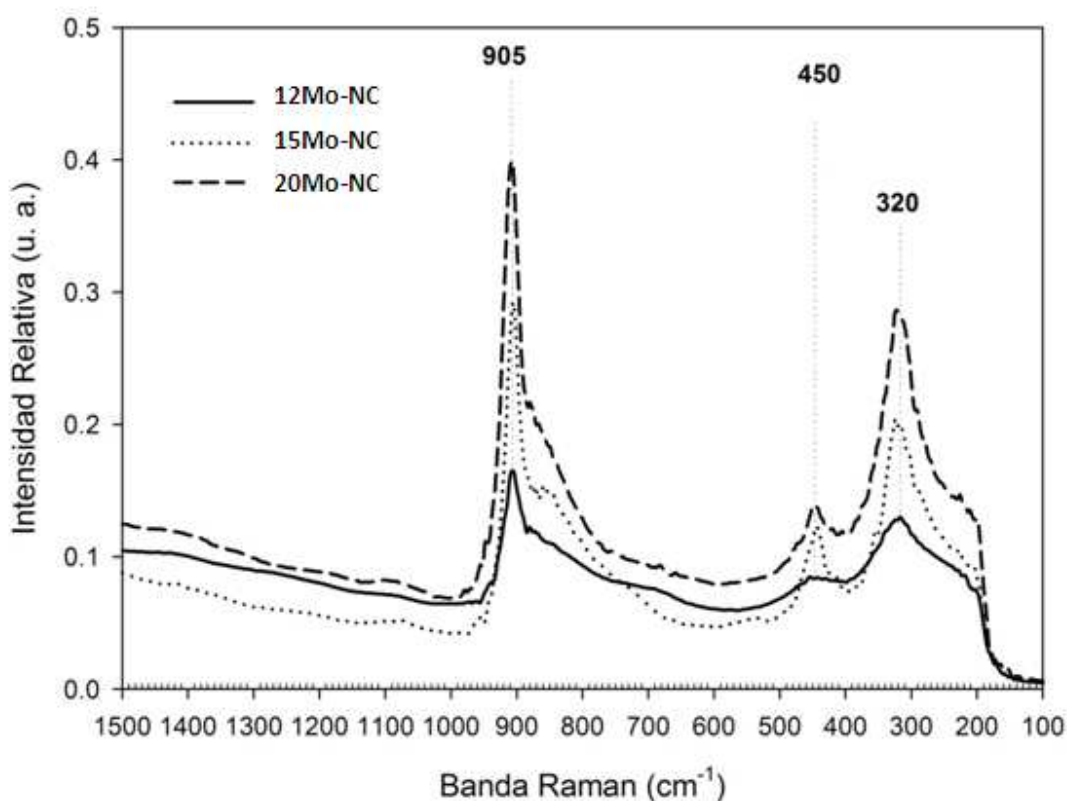


Figura V.1. Espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ sin calcinar.

Capítulo V

Durante la preparación de las fases activas NiMoS se requiere que el Ni se encuentre disponible para interactuar con el Mo. Por lo que es importante conocer si durante la impregnación con Ni, las especies de Mo se mantienen en la forma MoO_4^{2-} .

Los espectros de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ presentan señales a 905 y 320 cm⁻¹ que corresponden al MoO_4^{2-} [1], Figura V.2. Al igual que en los catalizadores de Mo/MgO-TiO₂, la concentración de Mo no muestra cambios en la distribución MoO_4^{2-} . La señal a 1040 cm⁻¹ es característica de los iones NO_3^- [3] provenientes de la sal de nitrato de níquel. Además, se observa la presencia de $\text{Mg}(\text{OH})_2$.

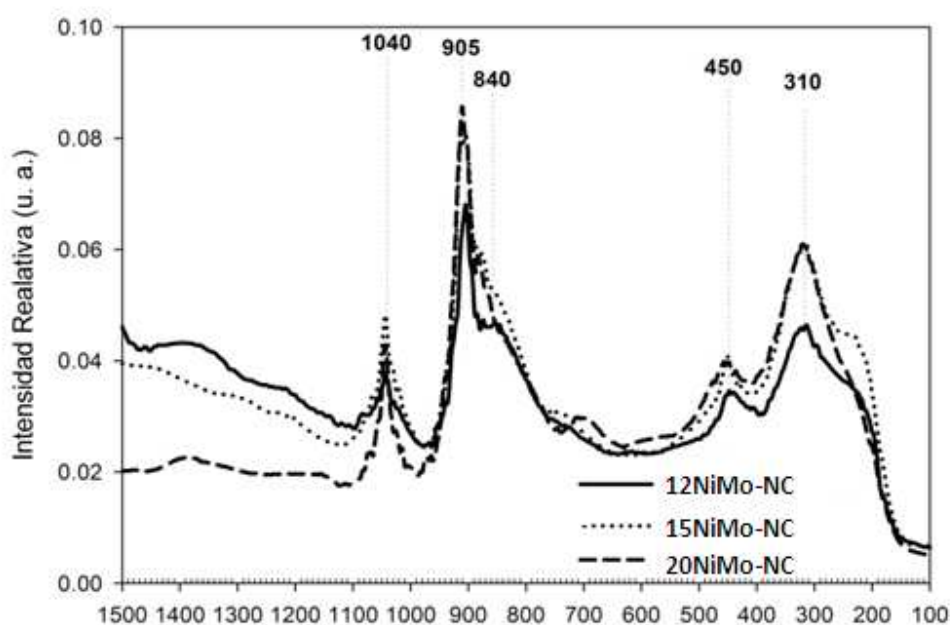


Figura V.2. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ sin calcinar

La figura V.3 muestra los espectros de RD-UV-Visible de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂. Los tres catalizadores muestran una banda a 390 nm, la cual se relaciona al níquel octaédrico acuoso $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [4]. La banda amplia entre 680 y 760 nm corresponde al ion Ni con simetría local octaédrica distorsionada, $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ [4-6]. La presencia del ion Ni con simetría local tetraédrica se evidencia con la banda a 950 nm [4]. Estas bandas sugieren que el ion Ni mantiene una simetría local octaédrica con el aumento de la concentración de Mo.

Capítulo V

Los resultados por espectroscopia Raman mostraron que prevalece el MoO_4^{2-} y la ERD-UV-Vis mostró que el níquel encuentra con simetría local octaédrica, lo que sugiere la formación de $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{MoO}_4^{2-}$ y $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{MgO}$. Sin embargo, el aumento en la concentración metálica sugiere una mayor interacción Ni-Mo.

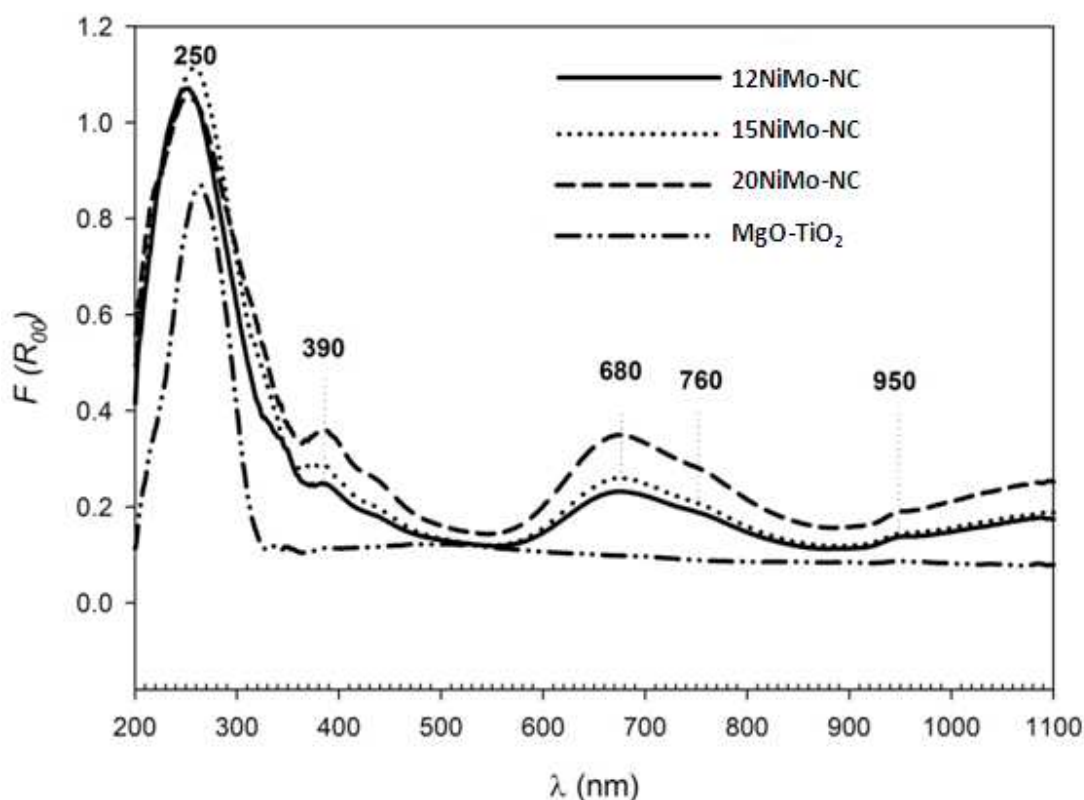


Figura V.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ sin calcinar.

Con la finalidad de seguir el comportamiento de las especies de Ni y Mo durante la preparación del catalizador, la figura V.4 se muestra los espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ y NiMo/MgOTiO₂ calcinados. Los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ presentan señales a 920 y 320 cm^{-1} que identifican al MoO_4^{2-} ^[1]. Lo que sugiere que esta especie se mantiene durante la impregnación y después de la calcinación. Los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados no presentan bandas. A pesar de aumentar la concentración de metales, el Ni ocasiona que las interacciones Ni-Mo y Mo-soporte en los

Capítulo V

catalizadores calcinados sean lo suficientemente fuertes para no permitir apreciar las vibraciones Mo-O-Mo y Mo=O.

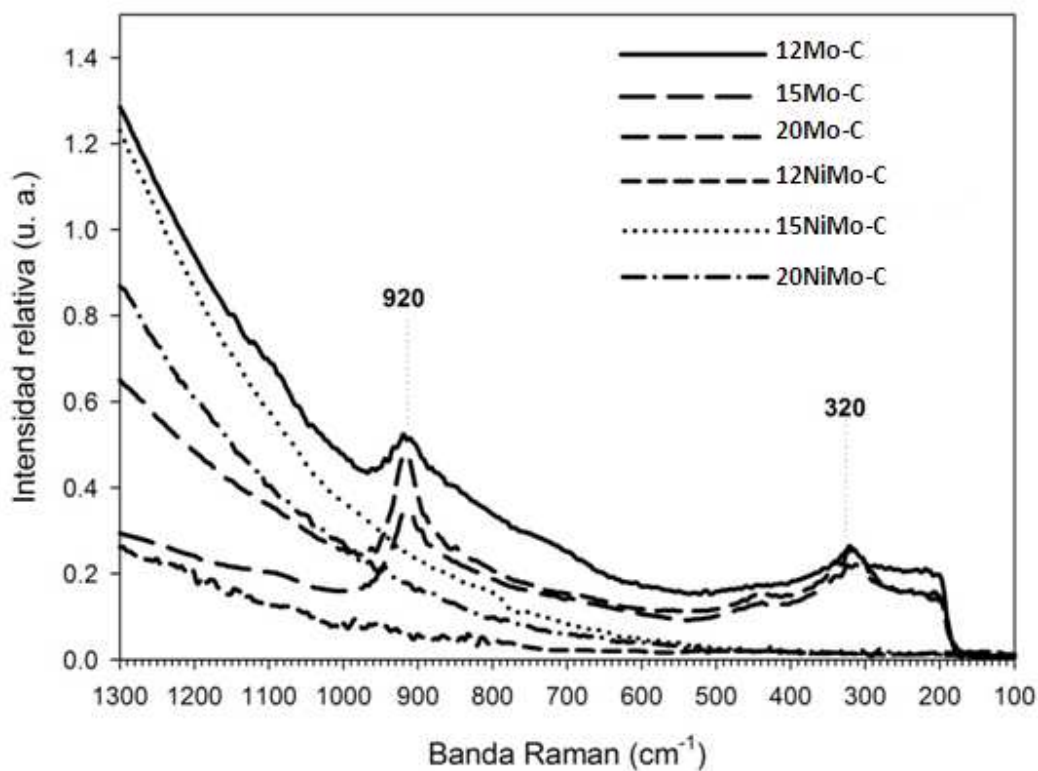


Figura V.4. Espectros Raman de los catalizadores Mo/MgO-TiO₂ y NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

Capítulo V

La figura V.5 muestra los espectros de RD-UV-visible de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

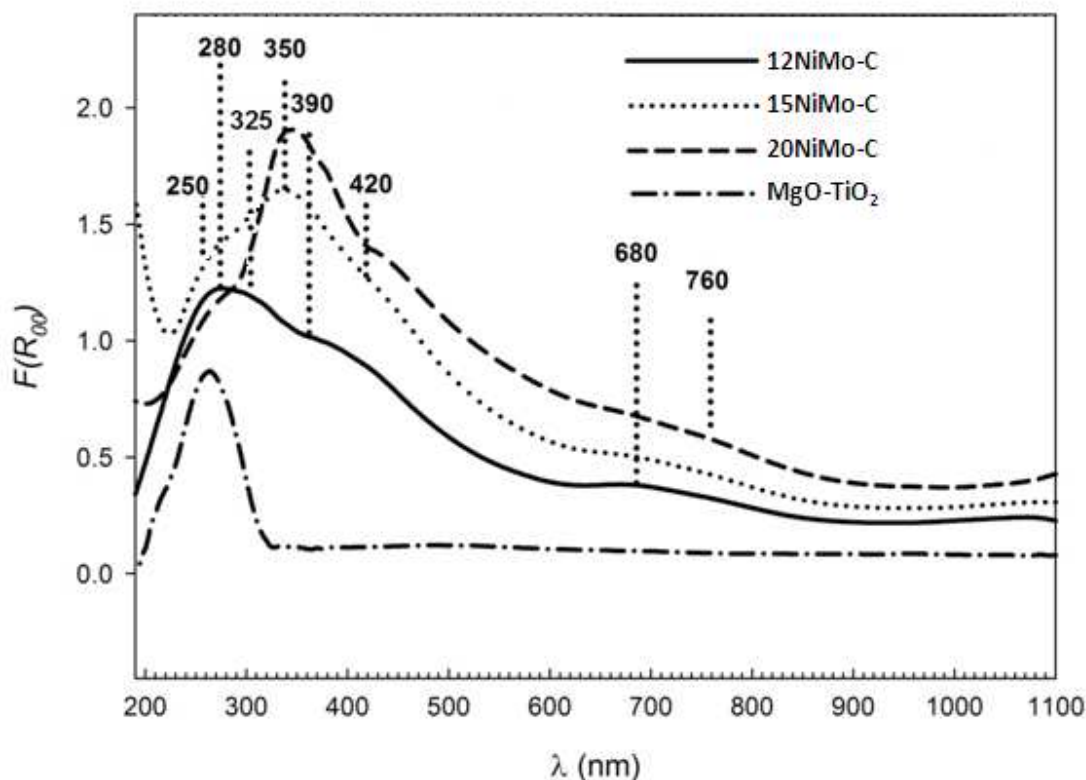


Figura V. 5. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

La calcinación favorece la presencia de bandas a 390 y 420 nm, las cuales son reportadas para la solución sólida NiMgO [7]. Estas bandas se intensifican al aumentar el contenido de Mo y Ni. La presencia de las bandas alrededor de 680 y 760 nm corresponden al Ni²⁺_{Oh} con simetría distorsionada. La intensidad de esta banda aumentó después de la calcinación. El Ni²⁺_{Oh} puede relacionarse con la interacción Ni-Mo [4, 6, 8, 9].

Las espectroscopías Raman y UV-Vis evidenciaron la formación de MoO₄²⁻ durante el proceso de impregnación, y después de la calcinación, la interacción Mo-soporte no permite observar los modos de vibración, por lo que es de esperar que esta alta interacción modifique las propiedades texturales del soporte. La tabla V.2 muestra que el

Capítulo V

área superficial disminuye durante la impregnación. Sin embargo, estas áreas no son representativas ya que el catalizador se encuentra tratado térmicamente a 120 °C. En los catalizadores calcinados se observa que el área superficial disminuye al aumentar la concentración de Mo en la serie de catalizadores Mo/MgO-TiO₂. Los catalizadores que contienen níquel, el catalizador 20NiMo-C muestra mayor área superficial, a pesar de que el diámetro y el volumen de poro son menores que los del 15NiMo-C. Lo que sugiere que después de 20 % p/p de Mo el catalizador sufre cambios importantes en su textura.

Tabla V.2. Propiedades texturales del soporte y de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Catalizador	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)
MgO – TiO ₂	266	8	0.5
12Mo-NC	11	21	0.4
12NiMo- NC	4	23	0.03
12Mo-C	214	9	0.4
15Mo-C	154	23	0.9
20Mo-C	138	4	0.2
12NiMo-C	146	23	0.8
15NiMo-C	140	22	0.8
20NiMo-C	177	11	0.5

V.2. Efecto del contenido de molibdeno sobre la hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

La Tabla V.3 resume los resultados la velocidad de hidrosulfuración de dibenzotiofeno de la serie de catalizadores. El catalizador 12-Mo-C presenta la más baja actividad de la serie. Los catalizadores muestran un aumento de velocidad importante al pasar de 12 a 15 % p/p Mo. Pero este aumento es menor con 20 % p/p. Esto sugiere que las especies de Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ observadas sufren un cambio importante debido a la sulfuración en concentraciones de más de 15 % p/p de Mo, en acuerdo a la disminución del área superficial. La calcinación favorece la actividad catalítica, ya que los catalizadores calcinados son los más activos de la serie.

Capítulo V

Tabla V.3. Velocidad de reacción de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ después de 10 h de HDS de DBT, P=30 bar, T=300°C.

Catalizador	$r \times 10^{-8}$ $\frac{molDBT}{s * g_{cat}}$	$r \times 10^{-21}$ $\frac{molDBT}{s * AtomMo}$	Efecto promotor r_{NiMo}/r_{Mo}
12Mo-C	3	5	0
12NiMo-NC	5	9	2
15NiMo-NC	25	27	8
20NiMo-NC	28	27	9
12NiMo-C	31	54	10
15NiMo-C	41	56	14
20NiMo-C	42	40	14
NiMo/Al ₂ O ₃	31	30	--

Con la finalidad de observar, la dispersión de los catalizadores sulfuros se presenta la velocidad de reacción en función de los átomos de Mo. De esta manera, el catalizador 15-NiMo-C presenta la mayor actividad de la serie. Al aumentar la concentración de metálica de 15 a 20 no se observan cambios en la velocidad de reacción, esto sugiere que la sulfuración de MoO₄²⁻ en los catalizadores calcinados lleva a especies de MoS₂ similares.

En los catalizadores de Mo secos y calcinados se observó la especie MoO₄²⁻. Sin embargo, la adición de Ni ocasionó que en los catalizadores calcinados no se observaran especies de MoO₄²⁻, pero el Ni se encuentra con simetría local octaédrica en los secos y se distorsiona en los calcinados. Estos cambios se manifiestan en la velocidad de reacción con el efecto promotor de Ni (r_{NiMo}/r_{Mo}), Tabla V.3. Este efecto del Ni se tomó usando como referencia la velocidad de reacción del 12Mo-C. El efecto promotor en los catalizadores secos es menor que en los calcinados. Lo que sugiere que el Ni se aprovecha mejor para formar la fase NiMoS. El efecto promotor de Ni en los catalizadores 15NiMo-C y 20NiMo-C es similar, esto se asocia a que el Ni forma espinelas de NiMgO, como se observó en los ERD-UV-Vis. Por otro lado, el catalizador industrial presenta la misma actividad que el 12NiMo-C. Pero el 15NiMo-C es 33 % más activo que el industrial.

Capítulo V

La tabla V.4 resume los resultados de selectividad y conversión de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. El catalizador con Mo/MgO-TiO₂ muestra la desulfuración directa, obtener como producto principal al bifenil. La serie de catalizadores de catalizadores Ni-Mo soportados sobre MgO-TiO₂ produce principalmente bifenil y solo trazas de ciclohexilfenil. Lo que sugiere que el aumento de la concentración metálica no modifica la selectividad de los catalizadores que es de desulfuración directa. El catalizador NiMo/Al₂O₃ muestra una mayor cantidad de productos de hidrogenación. Lo que sugiere que en este caso el soporte de MgO-TiO₂ orienta el mecanismo de reacción hacia la desulfuración directa.

Tabla V.4. Selectividad mostrada por los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ después de 10 h de HDS de DBT, P=30 bar, T=300°C.

Catalizador	Conversión (%)	Selectividad (%)		
		Bifenil	Ciclohexilfenil	Diciclohexil
12Mo-C	10	100	0	0
12NiMo-NC	12	99	1	0
15NiMo-NC	46	96	4	0
20NiMo-NC	52	96	4	0
12NiMo-C	62	95	5	0
15NiMo-C	84	94	6	0
20NiMo-C	85	94	6	0
NiMo/Al ₂ O ₃	62	48	48	4

El catalizador 20NiMo/MgO-TiO₂ resultó con una actividad mayor que el NiMo/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de DBT. El efecto promotor del Ni sugiere que la interacción Ni – Mo es mejor que la Ni – soporte. Por lo que, durante la impregnación las especies se depositan de forma Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻, la cual es favorecida por la calcinación. Sin embargo, también la velocidad de reacción hace evidente la formación de NiMgO, ya que el catalizador 15NiMo-C presenta la misma velocidad de reacción que el 20NiMo-C.

V. 3. Conclusiones.

- El MgO del soporte MgO-TiO₂ es inestable al entrar en contacto con la solución acuosa durante la impregnación. Sin embargo el Mo y el Ni se encontraron dispersos en las formas Ni²⁺_{Oh}/MoO₄²⁻ y Ni²⁺/MgO.
- La simetría del Ni²⁺_{Oh} se distorsionó después de la calcinación, esto indica una mayor interacción Ni-Mo, la cual se ve reflejada en la mayor actividad y efecto promotor en los catalizadores calcinados.
- Los resultados de HDS de DBT sugieren que las interacciones Mo-Mg y Ni-Mg son optimas a 20 %p/p de MoO₃, a pesar de la formación de las espinelas NiMgO y MgMoO₄, las cuales disminuyen el aprovechamiento del Ni para la formación de la fase NiMoS.

Capítulo V

V.4. Bibliografía.

- [1] S. C. Chang, M. A. Leugers, S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 10358.
- [2] A. Guevara, A. E. Cruz Pérez, Z. Contreras Valdez, J. Mogica Betancourt, A. Alvarez Hernández, M. Vrinat. *Cat. Today*, 149, 2010, 288.
- [3] C.J. Carter, P. K. Khulbe., J. Gray., J. W. Van Zeec, *Analytica Chimica Acta* 514, 2004, 241.
- [4] C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 3137.
- [5] F. Iova, A. Trutia, *Opt. Mater.* 13, 2000, 455.
- [6] K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80, 1976, 2094.
- [7] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.* 119, 1989, 400.
- [8] L. Rodrigo, K. Marcinkowska, C. P. Lafrance, C. P. Roberge, S. Kaliaguine, "Proceedings, 9th Ibero-American Symp. Catal., Lisbon," p. 675, 1984.
- [9] N. Mironova-Ulmane, V. Skvortsova, A. Kuzmin, U. Ulmanis, I. Sildos, E. Cazzanelli, G. Mariotto, *Phys. Solid State*, 8, 2005, 1516.

CAPÍTULO VI
Estudio de la concentración de Ni sobre los
catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Capítulo VI

VI. Estudio de la concentración de Ni sobre los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂.

Como se mencionó en el capítulo anterior el Ni interactúa fuertemente con el soporte para formar la espinela NiMgO. Lo que lleva a una pérdida en la actividad catalítica. Con la finalidad de evaluar el efecto del contenido de níquel en la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂. En este capítulo se estudiará el efecto de la concentración de Ni manteniendo la concentración de Mo constante. La nomenclatura que se empleará para identificar a los catalizadores en este capítulo se muestra en la Tabla VI.1, la concentración de MoO₃ es de 13.0 % p/p. Mientras que la relación de Ni/(Ni+Mo) se varió en 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4. Los catalizadores se caracterizaron secos y calcinados.

Tabla VI.1. Nomenclatura de los catalizadores con diferente relación molar Ni/(Ni+Mo)

Catalizador	Ni/(Ni+Mo)	Tratamiento
NiMo-0.1-NC	0.1	Seco a 120 °C
NiMo-0.2-NC	0.2	
NiMo-0.3-NC	0.3	
NiMo-0.4-NC	0.4	
NiMo-0.1-C	0.1	Calcinado a 400 °C
NiMo-0.2-C	0.2	
NiMo-0.3-C	0.3	
NiMo-0.4-C	0.4	

Capítulo VI

VI.1. Efecto del contenido de níquel en las propiedades texturales de los catalizadores en fase óxido y fase sulfuro.

En la tabla VI.2 se muestra el área superficial de los catalizadores calcinados en fase óxido y en fase sulfuro. En los catalizadores en estado óxido, la concentración de Ni modifica el área superficial, el diámetro y el volumen de poro. Esto sugiere que existe una interacción Ni-Mg. La activación por sulfuración cambia la estructura tanto de las especies de Ni y Mo como las del soporte. En este caso, el aumento en la concentración del Ni lleva a una disminución en el área superficial del catalizador.

Tabla VI.2. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en fase óxido y fase sulfuro.

Catalizador	Fase óxido			Fase sulfuro		
	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)	A _{BET} (m ² g ⁻¹)	Volumen de poro (cm ³ g ⁻¹)	Diámetro de poro (nm)
NiMo-0.2-C	169	0.2	5	161	0.2	4
NiMo-0.3-C	129	0.8	9	128	0.3	10
NiMo-0.4-C	205	0.3	6	109	0.2	9

VI.2. Efecto del contenido de Ni en la distribución de las especies de molibdeno superficiales.

La figura VI.1 muestra los espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ antes del proceso de calcinación. La concentración de Ni parece no afectar las especies de Mo, ya que toda la serie de catalizadores antes del proceso de calcinación presenta señales a 908, 867 y 444 cm⁻¹ del MoO₄²⁻ [3]. Sin embargo, disminuyen su intensidad al aumentar el contenido de Ni²⁺, es probable que el Mo se encuentre interactuando con el Ni para formar el enlace Ni – O – Mo, conduciendo a la disminución de los modos de vibración Mo=O.

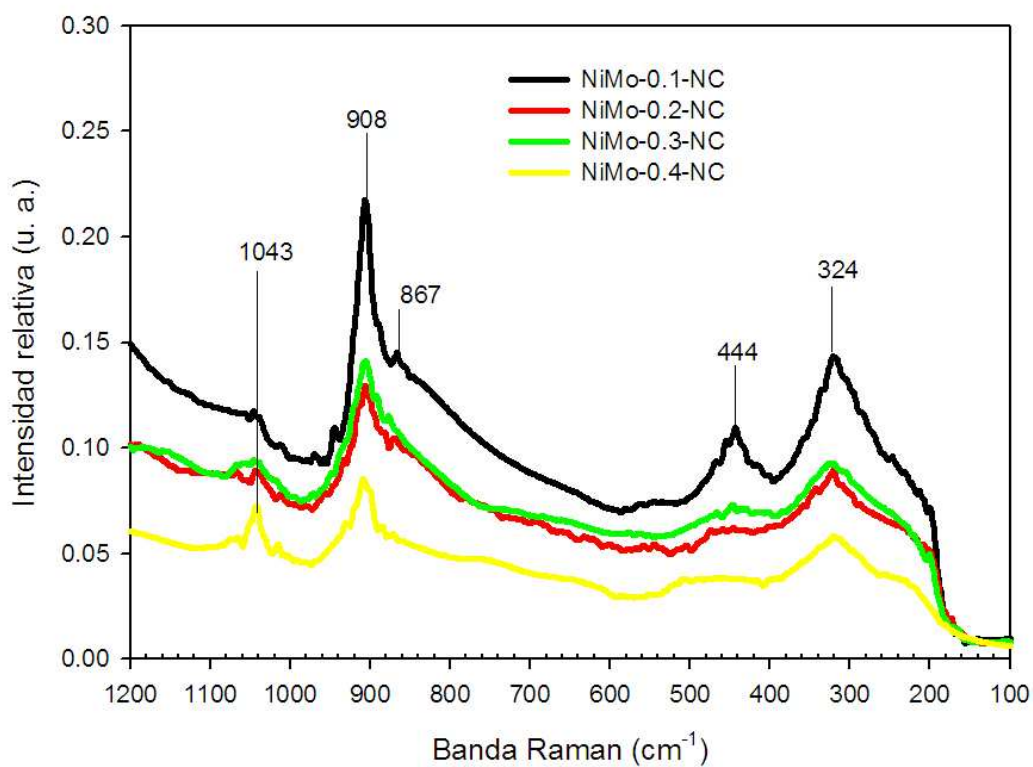


Figura VI.1. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

Los espectros de los catalizadores calcinados se muestran en la Figura VI.2. Éstos no presentan señales, esto se debe a la que la interacción Ni – Mo no permite observar las vibraciones del MoO₄²⁻.

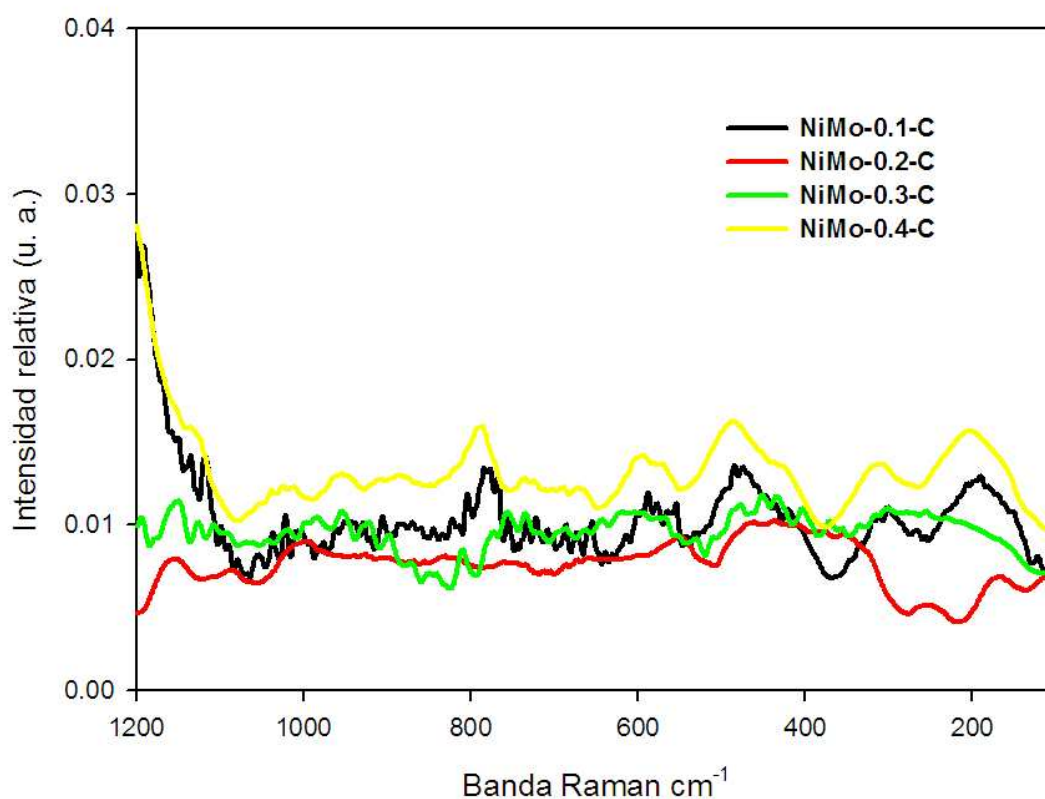


Figura VI.2. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados.

VI.3. Distribución del níquel superficial en función de su concentración.

Los espectros de los catalizadores secos (-NC) se muestran en las figuras VI.3 y VI.4. Las bandas a 680 y 728 nm demuestran que el soporte MgO-TiO₂ permite la dispersión del níquel en la forma presencia del Ni²⁺_{oh} en toda la serie. Éstas aumentan de intensidad con el contenido de níquel.

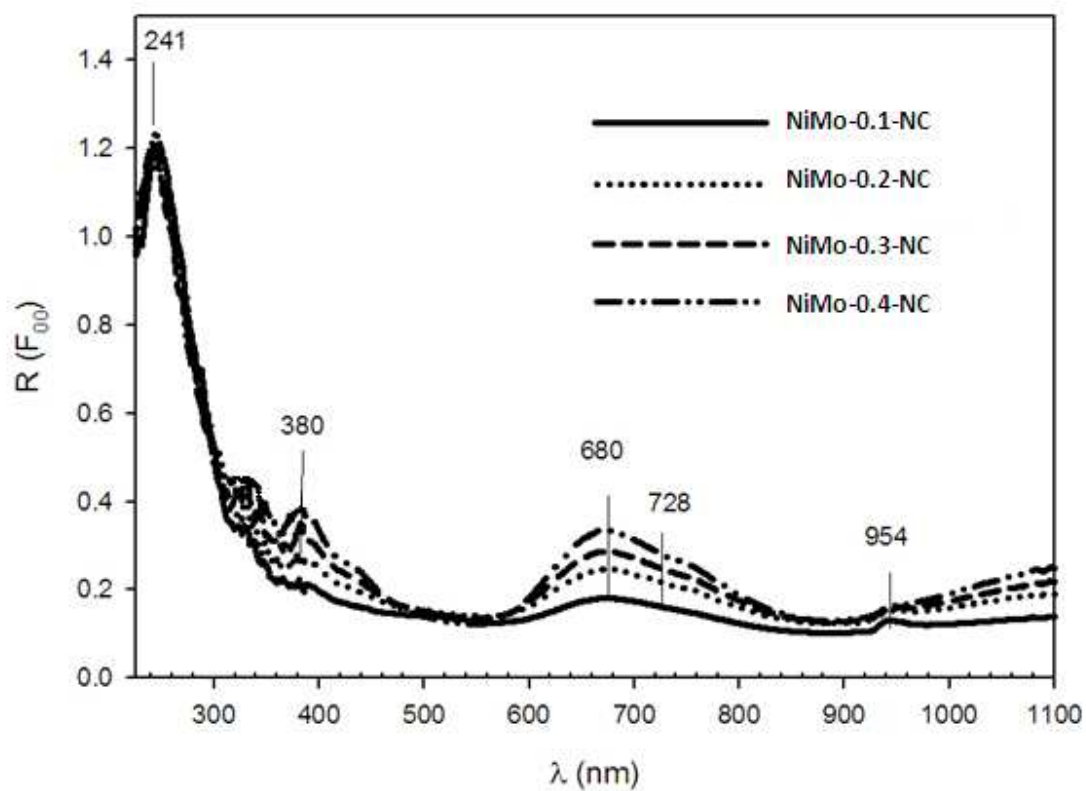


Figura VI.3. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

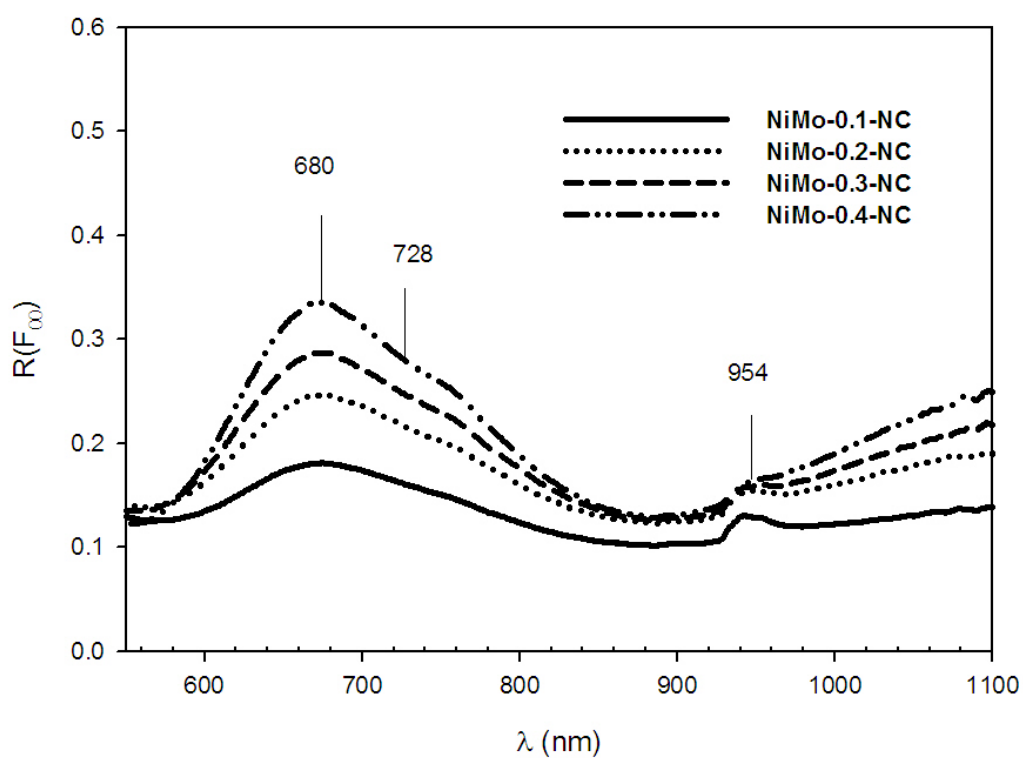


Figura VI.4. Ampliación de los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ secos.

Capítulo VI

La figura VI.5 muestra los espectros de RD-UV-visible de los catalizadores calcinados. La presencia de bandas alrededor de 667 y 738 nm indican la presencia de $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}$ distorsionada. Éstas se intensifican en el catalizador NiMo-0.4-C.

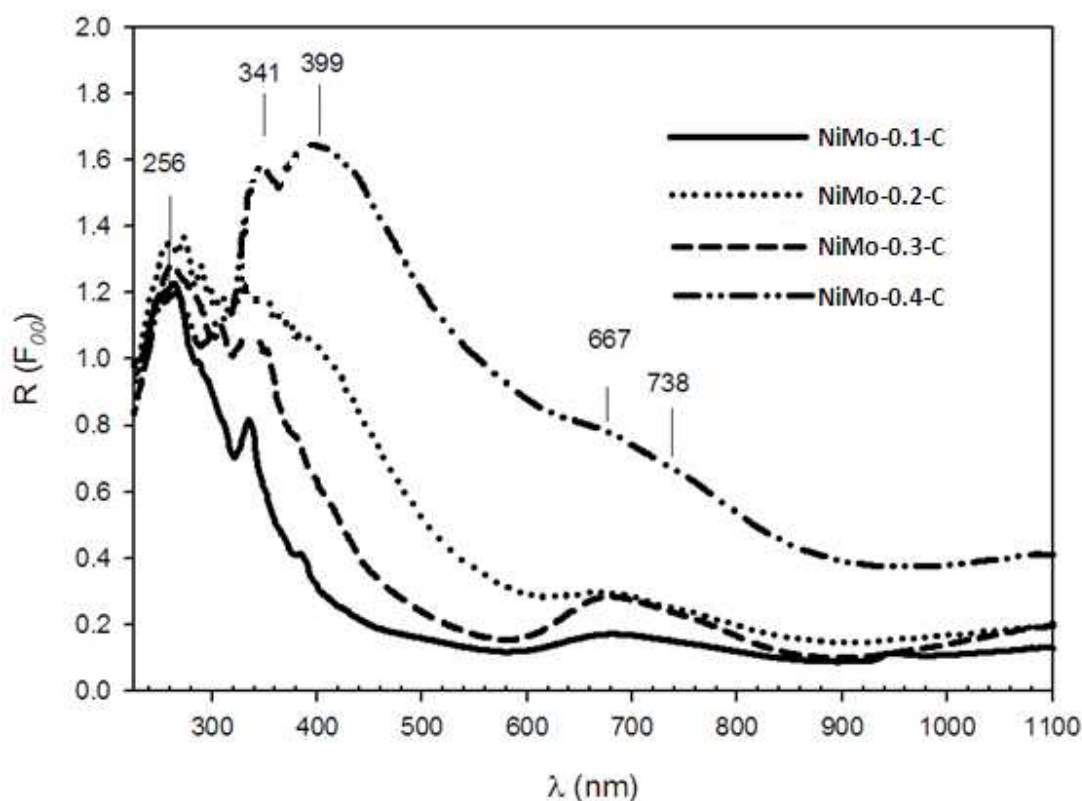


Figura VI.5. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores calcinados.

El efecto de la concentración de Ni se evidencia después de la calcinación, Figura VI.5, la banda a 399 nm es asignada a la transición electrónica ${}^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^1T_{1g}(G)$ de la especie NiMgO. Esta banda se presenta con mayor intensidad en el catalizador NiMo-0.4-C. Esto indica que la solución sólida se forma con una relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.4$.

De acuerdo con los resultados obtenidos por espectroscopia de reflectancia difusa UV-visible y Raman. Después del proceso de impregnación, el soporte MgO-TiO_2 permite la dispersión del molibdeno y del níquel en la forma $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{MoO}_4^{2-}$. Sin embargo, después del proceso de calcinación, en el catalizador NiMo-0.4-C se forma la solución sólida NiMgO. Por lo tanto, la interacción Ni-Mo alcanza su máximo con una relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$, cuando ésta es mayor, la interacción Ni-Mg se favorece hasta formar la solución

Capítulo VI

sólida NiMgO. Esto puede afectar al efecto promotor del níquel y en consecuencia, a la actividad catalítica, con la finalidad de evaluarlo, a continuación se discuten los resultados obtenidos en la HDS de DBT.

VI.4. Efecto del contenido de níquel en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

El efecto del contenido de níquel en la actividad en la reacción de HDS de DBT se resume en la Figura VI.6. La actividad aumenta mientras la relación molar Ni/(Ni+Mo) se aproxima ≈ 0.3 . En donde alcanza su máximo. Pero en la relación molar de 0.4 la actividad disminuye drásticamente hasta ser similar a la actividad del catalizador sin promotor Ni. Por lo tanto, la relación molar Ni/(Ni+Mo) óptima para los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ es de 0.3.

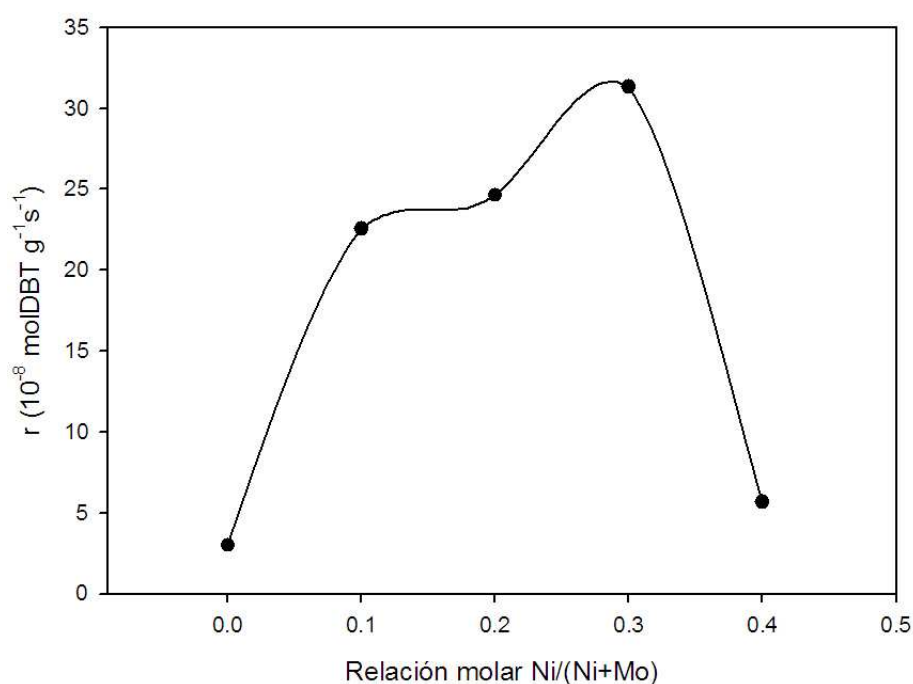


Figura VI.6. Actividad de los catalizadores calcinados en función de la relación molar Ni/(Ni+Mo). T = 300 °C, P= 30 bar.

La interacción Ni-Mo entre las especies Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ llega a su máximo cuando la relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.3. Esto favorece a la actividad de los catalizadores en la

Capítulo VI

HDS de DBT. Sin embargo, al aumentar la concentración de níquel, la interacción Ni-Mg se favorece sobre la interacción Ni-Mo, en acuerdo con la disminución del área superficial, se forma la solución sólida NiMgO. Lo que esto resulta en la pérdida de la actividad catalítica.

Las actividades de los catalizadores calcinados se muestran en la Figura VI.7. El catalizador con mayor actividad es el NiMo-0.3-C. Los resultados muestran que la clasificación NiMo-0.3-C≈NiMo/Al₂O₃>NiMo-0.2-C≈NiMo-0.1-C >> NiMo-0.4-C.

La figura VI.8 muestra estos resultados en forma de la ecuación de Arrhenius y en la Tabla VI.3 se muestra la energía aparente de activación. Estos resultados sugieren que el catalizador NiMo-0.3-C presenta una estabilidad térmica similar al catalizador NiMo/Al₂O₃ industrial en las fases activas en intervalo de 300 a 330 °C.

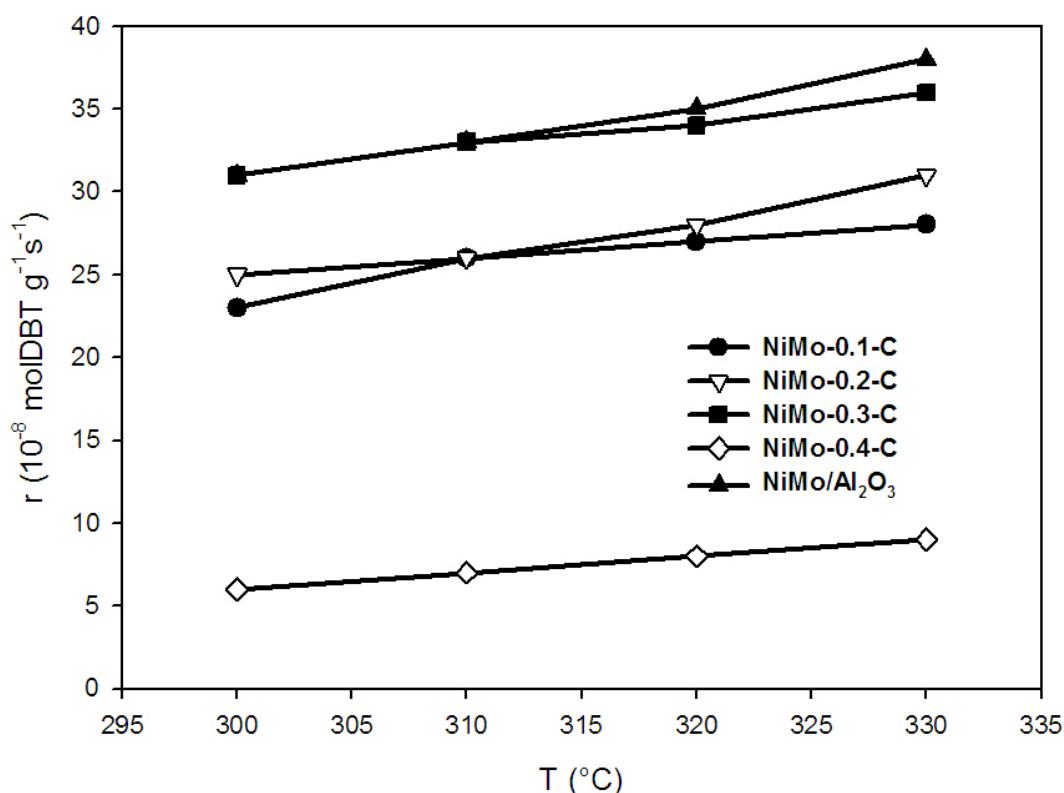


Figura VI.7. Actividad en la HDS de DBT en función de la temperatura de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Capítulo VI

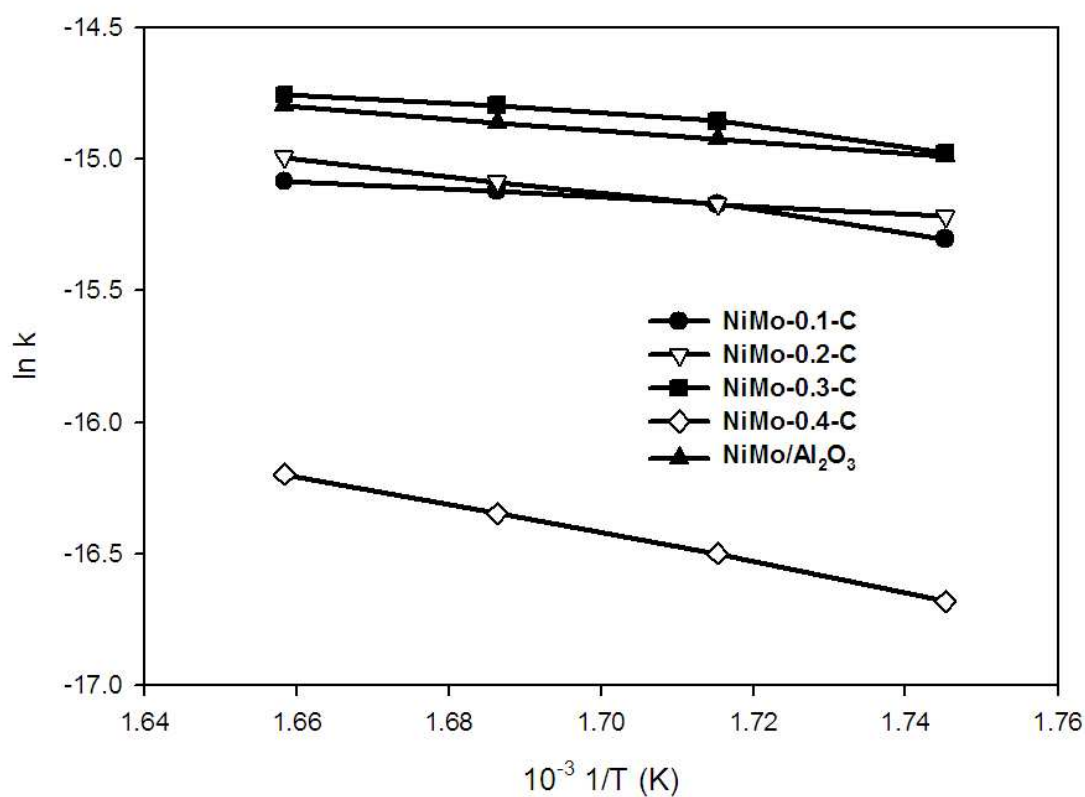


Figura VI.8. Gráfica de Arrhenius de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla VI.3. Energías de activación aparente de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Catalizador	Energía de activación aparente (kcal/mol)
NiMo-0.1-C	3.1
NiMo-0.2-C	7.0
NiMo-0.3-C	3.3
NiMo-0.4-C	11.0
NiMo/Al ₂ O ₃	4.4

Capítulo VI

La actividad en la reacción de HDS de DBT se resume en la tabla VI.4. El efecto promotor se calculó tomando como referencia la actividad obtenida con el catalizador Mo/MgO-TiO₂ a 300 °C.

Tabla VI.4. Actividad y efecto promotor de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Catalizador	T (°C)	$r \times 10^{-8}$ $\frac{molDBT}{s * g_{cat}}$	$r \times 10^{-21}$ $\frac{molDBT}{s * AtomMo}$	Efecto promotor r_{Mo}/r_{NiMo}	Conversión %
Mo/MgO-TiO ₂	300	3	5	0	10
NiMo-0.1-C	300	23	36	8	53
	310	26	41	9	60
	320	27	43	9	64
	330	28	45	9	66
NiMo-0.2-C	300	25	39	8	58
	310	26	41	9	60
	320	28	45	9	70
	330	31	49	10	72
NiMo-0.3-C	300	31	50	10	73
	310	33	53	11	77
	320	34	55	11	81
	330	36	58	12	83
NiMo-0.4-C	300	6	9	3	13
	310	7	11	4	16
	320	8	13	4	19
	330	9	15	5	22
NiMo/Al ₂ O ₃	300	31	30	--	73
	310	33	32	--	78
	320	35	34	--	82
	330	38	37	--	88

El efecto promotor del níquel fue mayor en el catalizador NiMo-0.3-C y el que mostró menor efecto fue el catalizador NiMo-0.4-C. Esto sugiere que el níquel disperso en la forma Ni²⁺_{oh}/MoO₄²⁻, se encuentra contribuyendo para la formación de la fase activa

Capítulo VI

NiMoS, y por tanto permite que la actividad en la HDS aumente con el contenido de níquel.

La formación de la fase sólida NiMgO ocasiona que el níquel no sea aprovechado en su totalidad para que se generen las estructuras NiMoS y conduce a que el efecto promotor se pierda casi por completo cuando la relación molar Ni/(Ni+Mo) se aproxima a 0.4.

Por otra parte, el catalizador NiMo-0.3-C, el cual fue el más activo de la serie de catalizadores soportados en MgO-TiO₂. Este presenta la mejor actividad por átomo de molibdeno que el industrial NiMo/Al₂O₃. Esto sugiere que el soporte MgO-TiO₂ favorece la interacción Ni-Mo, de tal manera que el efecto promotor del níquel por átomo de molibdeno es mayor que en los soportados en Al₂O₃.

La selectividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se muestra en la Tabla VI.5. El producto que se obtuvo en mayor porcentaje fue el bifenil, lo cual indica que los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ favorecen la desulfuración directa. Además, su selectividad fue similar en cada una de las evaluaciones a diferentes temperaturas. El catalizador NiMo/Al₂O₃ muestra una selectividad distinta. Esto sugiere que la naturaleza de las fases NiMoS de los catalizadores soportados NiMo/MgO-TiO₂ es diferente a la del soportado Al₂O₃.

Capítulo VI

Tabla VI.5. Selectividad de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ y NiMo/Al₂O₃ en la reacción de HDS de DBT.

Catalizador	T (°C)	Selectividad (%)		
		Bifenil	CHB	DCH
NiMo-0.1-C	300	95	5	0
	310	94	6	0
	320	95	5	0
	330	94	6	0
NiMo-0.2-C	300	92	8	0
	310	92	8	0
	320	93	7	0
	330	93	7	0
NiMo-0.3-C	300	95	5	0
	310	95	5	0
	320	95	5	0
	330	95	5	0
NiMo-0.4-C	300	100	0	0
	310	100	0	0
	320	100	0	0
	330	100	0	0
NiMo/Al ₂ O ₃	300	46	50	4
	310	44	51	5
	320	45	51	4
	330	45	50	5

VI.5. Conclusiones.

- Durante la impregnación acuosa, la dispersión de las especies de níquel y molibdeno permanece en la forma Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ al aumentar el contenido de níquel hasta una relación de 0.3.
- Después de la calcinación el soporte MgO-TiO₂ permite la dispersión del níquel en la forma Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻, en la cual la interacción Ni-Mo favorece a la contribución del níquel para la formación de las fases activas NiMoS. Esto ocasiona que el efecto promotor en la HDS de DBT aumente con el contenido de níquel hasta la

Capítulo VI

relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$. En una relación de 0.4, la interacción Ni-Mg se vuelve mayor que la Ni-Mo y forma la solución sólida NiMgO, la cual evita que el níquel sea aprovechado en su totalidad para la formación de las estructuras NiMoS. De tal manera que el efecto promotor es despreciable y su actividad catalítica es similar al catalizador sin Ni.

- El soporte MgO-TiO₂ favorece la interacción Ni-Mo en las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{MoO}_4^{2-}$, de tal manera que el efecto promotor por átomo de molibdeno es mayor que la del industrial NiMo/Al₂O₃.

Capítulo VI

VI.6. Bibliografía.

- [1] I. Wachs. Characterization of catalytic materials, Butterworth – Heinemann, 1992.
- [2] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, Appl. Catal. A 97, 1993, L1.
- [3] S. C. Chang, M. A. Leugers, S.R. Bare, J. Phys. Chem.. 96, 1992, 10358.
- [4] C. Lepetit, M. Che, J. Phys. Chem. 100, 1996, 3137.
- [5] A. Guevara-Lara, R. Bacaud, M. Vrinat, Appl. Catal. A 328, 2007,99
- [6] K.T. Ng, D.M. Hercules, J. Phys. Chem. 80, 1976, 2094
- [7] H. Jeziorowski, H. Knözinger, J. Phys. Chem. 83, 1979, 1166.

CAPÍTULO VII
Estudio de las interacciones intermoleculares Ni-W en
los catalizadores NiW/Al₂O₃-TiO₂.

Capítulo VII

VII. Estudio de las interacciones intermoleculares Ni-W en los catalizadores NiW/Al₂O₃-TiO₂.

En este capítulo se muestran los resultados de caracterización y actividad de los catalizadores Ni-W obtenidos durante el proceso de impregnación, calcinación y sulfuración. La nomenclatura que se empleará en este capítulo se muestra en la tabla VII.1.

Tabla VII.1. Nomenclatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Catalizador	pH de impregnación	Tratamiento
NiW(4)-NC	4.0	Seco a 120 °C
NiW(9)-NC	9.0	
NiW(4)-C	4.0	Calcinado a 400 °C
NiW(9)-C	9.0	
NiWS(4)-NC	4.0	Seco y sulfurado
NiWS(9)-NC	9.0	
NiWS(4)-C	4.0	Calcinado y sulfurado
NiWS(9)-C	9.0	

VII.1. Estudio de las especies superficiales de W en los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

De acuerdo a lo reportado [4-10], las especies de W muestran bandas Raman entre 800-900 cm⁻¹ para el enlace terminal W=O, mientras que para los modos de vibración W – O – W aparecen entre 200 y 800 cm⁻¹. Sin embargo, la estructura de la anatasa presenta bandas Raman a 640, 510, 390 y 200 cm⁻¹ [11]. Por esta razón, sólo las señales del enlace terminal W=O se tomarán en cuenta para el análisis de las especies.

La solución acuosa de impregnación a pH = 4 contiene los iones W₁₂O₄₀⁸⁻ [8], Ni²⁺_{Td} y Ni²⁺_{Oh} [4, 12, 13]. Mientras que a pH = 9, la solución acuosa contiene los iones WO₄²⁻ [8] y Ni²⁺_{Td} [4,12,13].

Capítulo VII

El $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ posee un pcc de 6, este pcc sugiere que las especies presentes en la solución a $\text{pH} = 4$ deberían mantenerse después de la impregnación. Por el contrario, las especies WO_4^{2-} contenidas en la solución a $\text{pH} = 9$ deberían polimerizarse en $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. En base a lo anterior, los espectros Raman de los catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ impregnados a $\text{pH} = 4$ y 9 se explicarían. Las figuras VII.1 muestra los espectros de los catalizadores calcinados(-C) y no calcinados (-NC). Las señales a 639, 518, 397 y 196 cm^{-1} corresponden al TiO_2 en fase anatasa, la banda a 1045 cm^{-1} se relaciona a los iones NO_3^- [14], la cual desaparece después del proceso de calcinación. En orden de apreciar las especies de W, la Figura VII.2 muestra una ampliación de la Figura VII.1

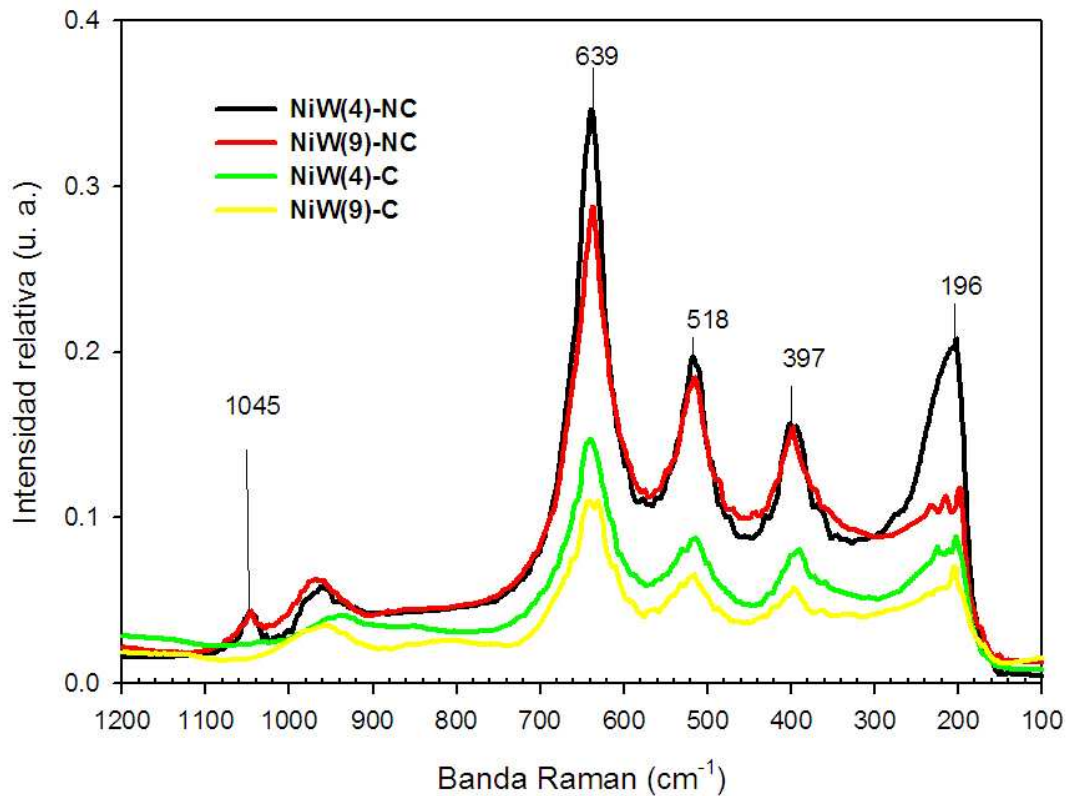


Figura VII.1. Espectros Raman de los catalizadores $\text{NiW/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ secos y calcinados.

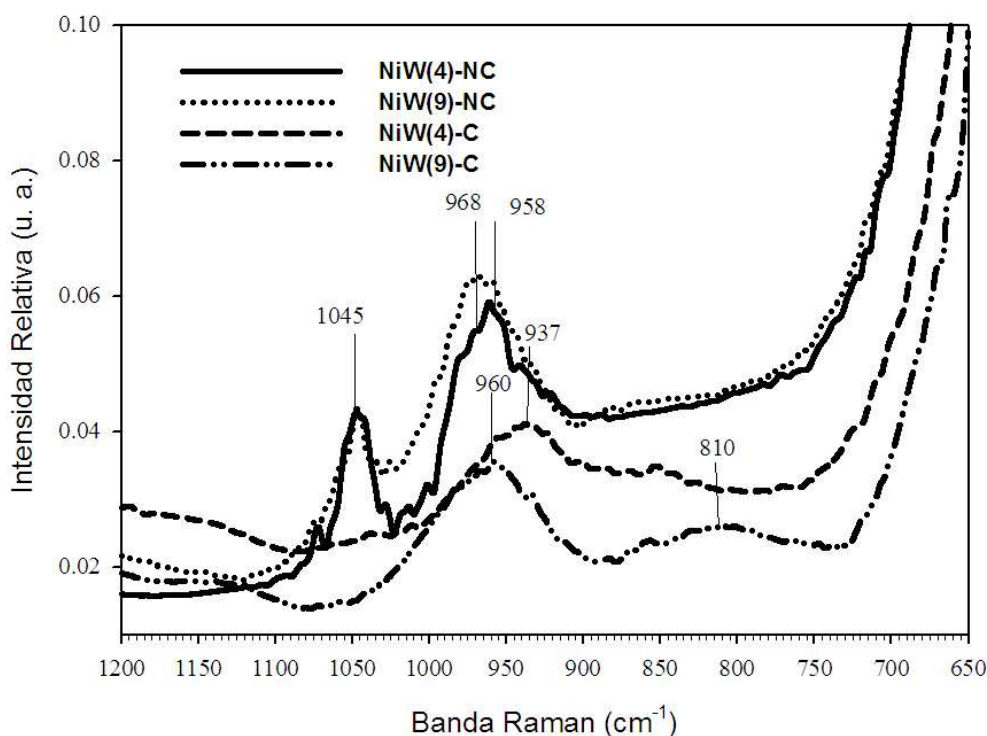


Figura VII.2. Ampliación de los espectros Raman de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ secos y calcinados.

El punto de carga cero ($pzc=6$) del TiO₂ – Al₂O₃ conduce a la polimerización de los monómeros WO₄²⁻ de la solución a pH=9, en el W₁₂O₄₀⁸⁻ soportado. El catalizador NiW(9)-NC muestra una banda ancha entre 958 – 968 cm⁻¹, que corresponde a las vibraciones de estiramiento simétrico del enlace W=O del W₁₂O₄₀⁸⁻.

El catalizador NiW(4)-NC presenta una señal a 960 cm⁻¹ que corresponde al ión W₁₂O₄₀⁸⁻. El W₁₂O₄₀⁸⁻ que proviene de la solución a pH =4.0 permanece durante la impregnación acuosa.

Ambos catalizadores, NiW(9)-NC y NiW(4)-NC exhiben la especie W₁₂O₄₀⁸⁻, pero las bandas Raman sugieren que la impregnación a pH = 9 permite la formación de un politungstato diferente al (NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀·H₂O.

En el espectro del catalizador NiW(4)-C la banda a 937 cm⁻¹ se asocia con el monómero WO₄²⁻. Lo que sugiere que la calcinación ocasiona que el W₁₂O₄₀⁸⁻ sea segregado en

Capítulo VII

monómeros de WO_4^{2-} . En el catalizador NiW(9)-C, las bandas a 958 y 810 cm^{-1} , se asocian a las especies $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ y WO_3 , respectivamente.

VII.2. Estudio de las especies superficiales de Ni.

Los espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiW se muestran en la figura VII.3. Ambos catalizadores sin calcinar presentan bandas anchas alrededor de 680 y 760 nm que corresponde al $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ con simetría distorsionada [4,15,16]. Sin embargo, éstas se intensifican en el NiW(9)-NC, lo que sugiere una fuerte distorsión de la simetría del ión Ni^{2+} durante la impregnación a $\text{pH} = 9.0$.

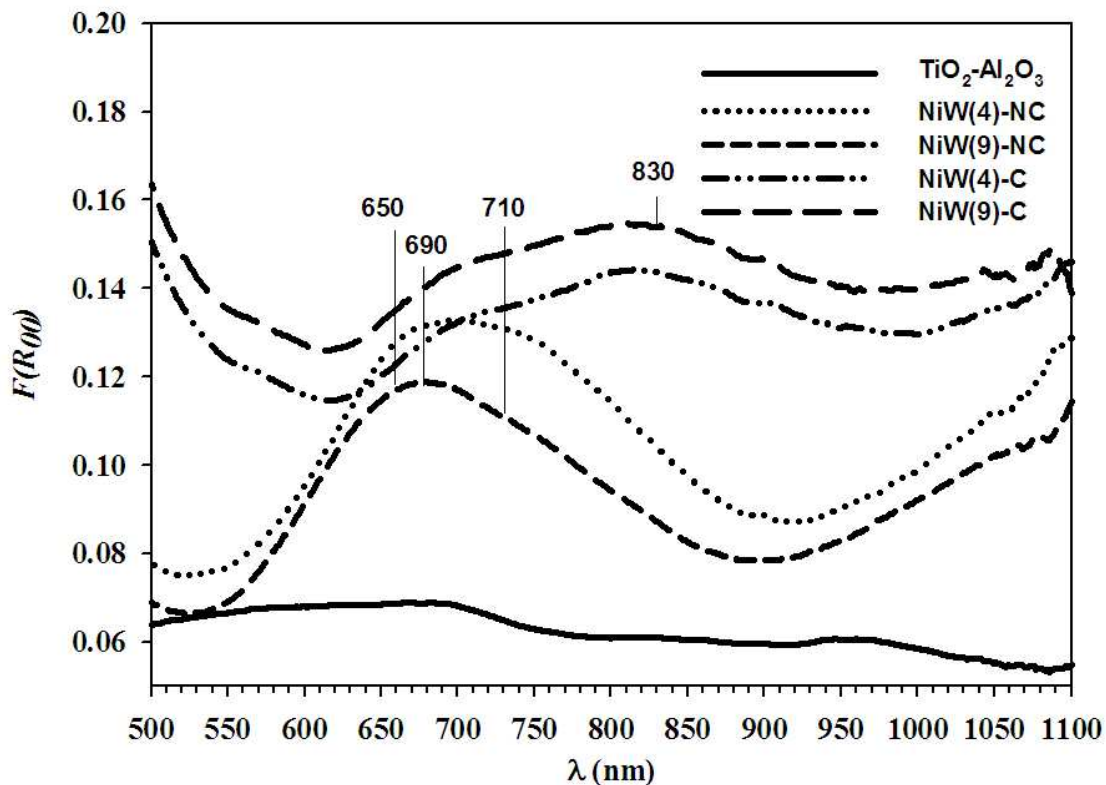


Figura VII.3. Espectros de reflectancia difusa UV-visible de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃

Capítulo VII

Tomando en cuenta los resultados obtenidos por Raman, durante la impregnación a pH = 9, los monómeros $\text{Ni}^{2+}_{\text{Td}}$ y WO_4^{2-} se polimerizaron en el heteropolioxometalato $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$, en el cual, las especies de Ni^{2+} se encuentran atrapadas dentro de la estructura del $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$.

En el caso de la impregnación a pH = 4, el polioxometalato $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ mantiene su estructura y el ión $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}$ es adsorbido sobre la estructura del $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$, probablemente como el heteropolioxometalato $\text{NiW}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$.

En los catalizadores calcinados, Figura VII.3, los espectros de ambos sólidos muestran una banda ancha entre 680-830 nm. Esto sugiere que el proceso de calcinación permite la distorsión de la simetría octaédrica del ión Ni^{2+} . Lo cual se debe a la fuerte interacción Ni – W. De acuerdo con los resultados por espectroscopia Raman, durante la impregnación a pH = 9, los hidroxilos HO^- presentes en la solución pudieron haber saturado la superficie del soporte y así evitaron la adsorción de las especies de Ni y W, lo cual indujo a una fuerte interacción, la cual permitió la formación del $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ en su superficie durante el proceso de calcinación.

Por otro lado, el catalizador NiW(4)-C presentó las especies $\text{Ni}^{2+}/\text{WO}_4^{2-}$ que se obtuvieron a partir de las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{Oh}}/\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$. En este caso, la interacción Ni – W permitió una interacción W – soporte adecuada, la cual condujo a la segregación de la especie $\text{Ni}^{2+}/\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ en la forma $\text{Ni}^{2+}/\text{WO}_4^{2-}$.

En resumen, las especies de Ni y W en fase óxido sólo muestran diferencias en los catalizadores calcinados, por lo que únicamente éstos fueron estudiados en la fase sulfuro, a continuación se discutirán los resultados obtenidos.

VII.3. Estudio de las especies de Ni y W en fase sulfuro.

Las líneas espectrales de los catalizadores NiWS(4)-C y NiWS(9)-C se muestran en las figuras VII.4 y VII.5, respectivamente. La región del espectro contiene señales del Ti 3p y tres dobletes de W 4f. Los dobletes W 4f_{7/2} y 4f_{5/2} con energías de enlace a 32.1 y 34.3 eV son asociados al W^{4+} de la fase WS_2 [16-18]. El doblete con energías de enlace de 33.3 y 35.3 eV se correlaciona al W^{5+} de los oxisulfuros de la fase WOS_x [19] y, el doblete con energías de enlace a 35.4 y 37.6 eV son asociadas con el W^{6+} de las especies WO_3 [17, 18].

Capítulo VII

^{20]}. Además, el catalizador NiWS(4)-C muestra mayor porcentaje de la fase WOS_x que el catalizador NiWS(9)-C.

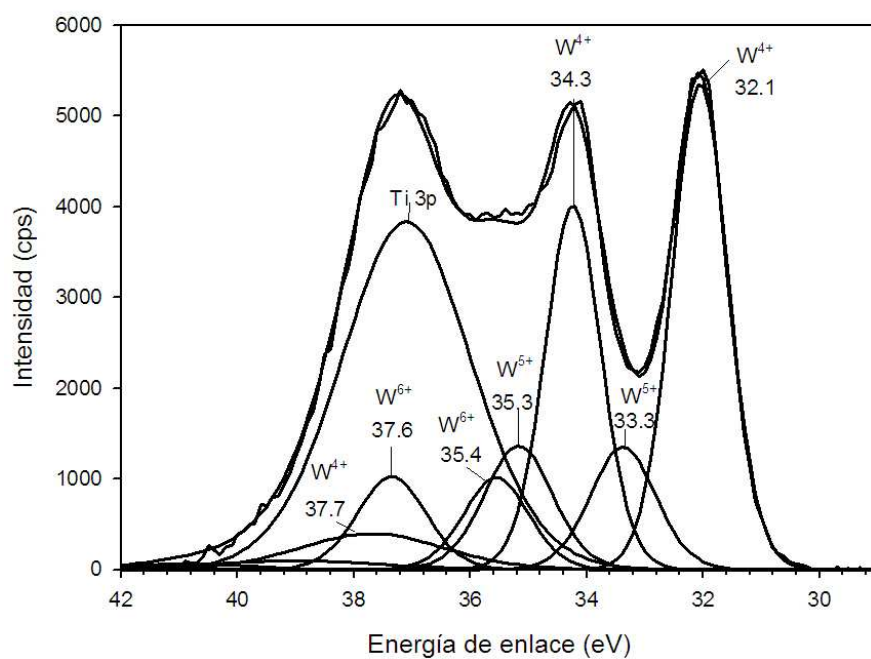


Figura VII.4. Espectros W 4f del catalizador NiWS(4)-C.

Capítulo VII

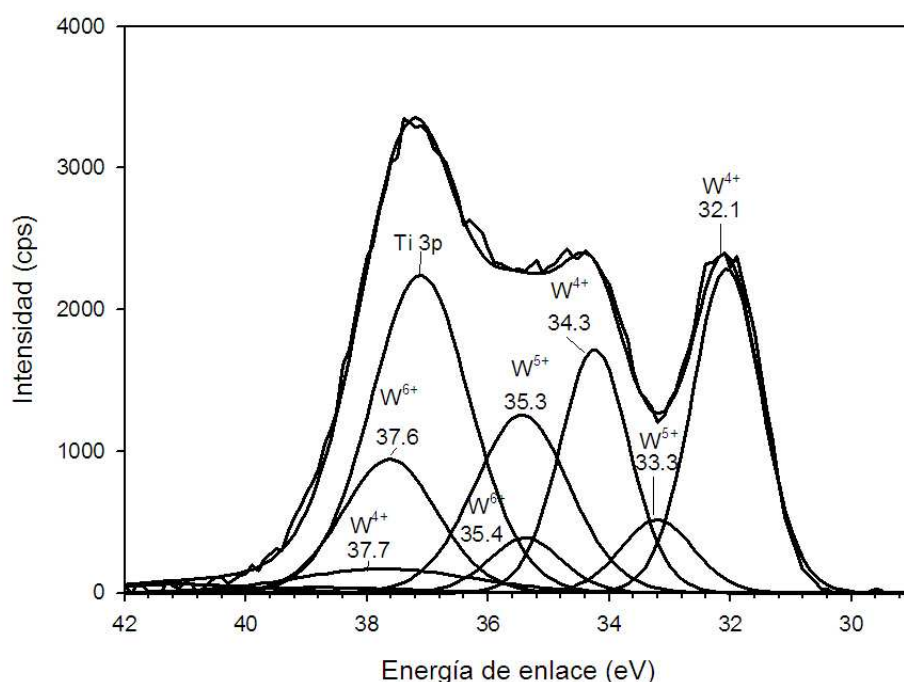


Figura VII.5. Espectros W 4f del catalizador NiWS(9)-C.

Los resultados obtenidos de la descomposición de los espectros W 4f, sugieren que el catalizador NiWS(4)-C se encuentra mejor sulfurado que el NiWS(9)-C, Tabla VII.2. La comparación de los porcentajes atómicos sugiere que el proceso de sulfuración es más eficiente para formar la fase NiWS en el catalizador NiW(4)-C que en el NiW(9)-C. En consecuencia las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{WO}_4^{2-}$ son mejor sulfuradas que el heteropolioxometalato $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

Tabla VII.2. Porcentajes atómicos obtenidos de la descomposición de las curva de W4f y Ni2p de los espectros de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Catalizador	W 4f			Ni 2p		
	%					
	WS ₂ (W ⁴⁺) 32.1 eV	WOS _x (W ⁵⁺) 33.3 eV	WO ₃ (W ⁶⁺) 35.4 eV	NiS _x 852.9 eV	NiWS 853.7 eV	NiO _x 855.9 eV
NiWS(4)-C	63	18	19	29	41	30
NiWS(9)-C	52	12	36	29	35	36

Capítulo VII

Las figuras VII.6 y VII.7 muestran las líneas espectrales de los catalizadores NiWS(4)-C y NiWS(9)-C, respectivamente. La región del espectro contiene tres señales del Ni 2p_{3/2} y sus respectivos satélites. La energía de enlace a 852.9 eV se relaciona con las especies NiS_x [20]; la energía de enlace a 853.7 eV se relaciona con la fase NiWS [21] y la señal a 855.9 eV se relaciona a las especies NiO_x [22]. La tabla VII.2 muestra que el catalizador NiWS(4)-C contiene mayor cantidad de la fase NiWS que el NiWS(9)-C. Las diferencias en la concentración de NiO_x sugieren que el Ni²⁺ en la estructura del Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ se sulfura con más facilidad que el que se encuentra en la estructura del Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻.

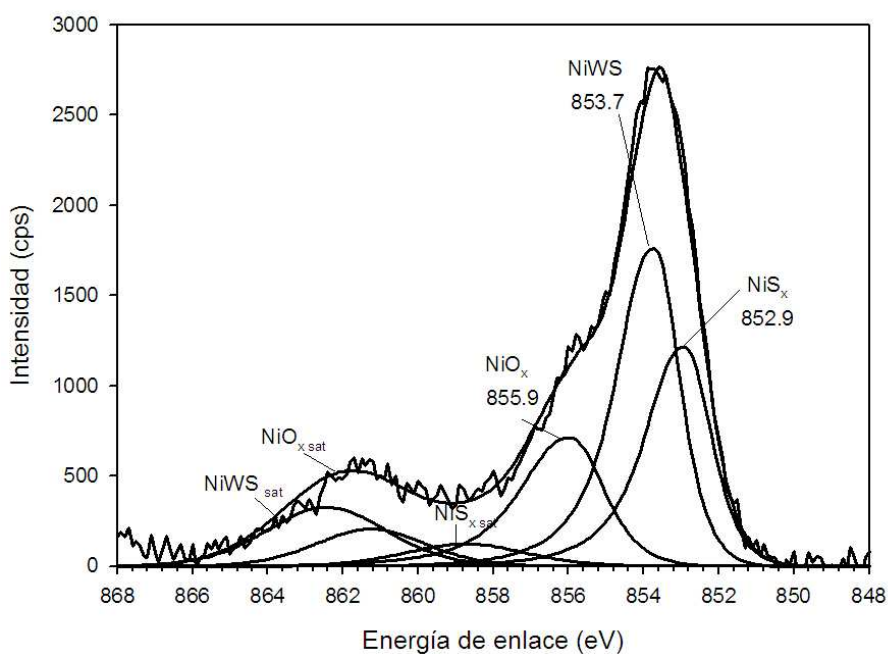


Figura VII.6. Espectros Ni 2p del catalizador NiWS(4)-C.

Capítulo VII

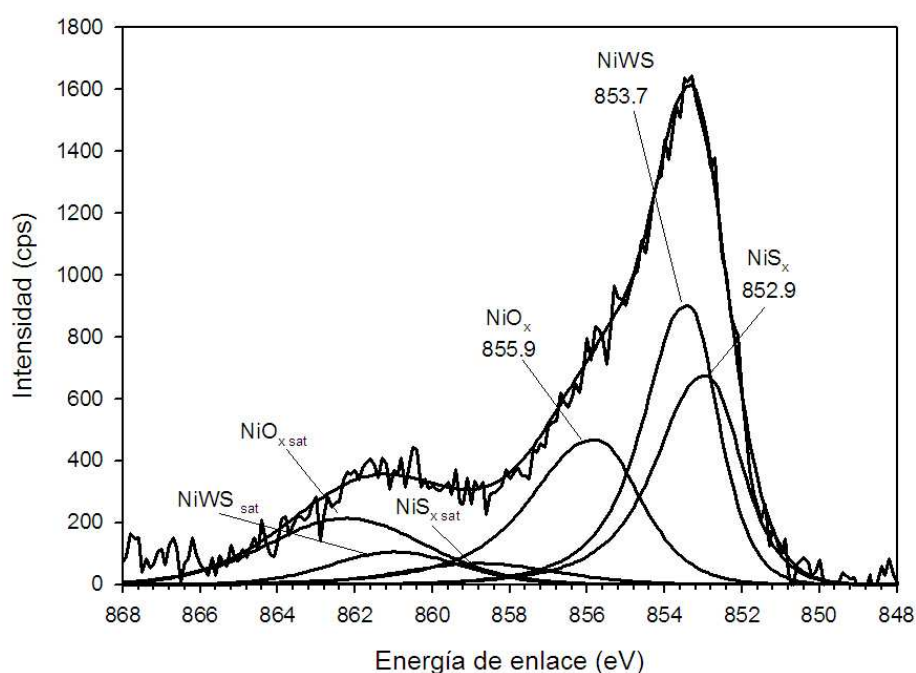


Figura VII.7. Espectros Ni 2p del catalizador NiWS(9)-C.

Los resultados obtenidos por XPS permiten el análisis de las concentraciones superficiales en forma de relaciones atómicas, Tabla VII.3. Las relaciones Ni/(Ti+Al), W/(Ti+Al), S/(Ti+Al) indican que la dispersión es similar en ambos catalizadores. Sin embargo, la relación Ni/(Ni+W) sugiere que la dispersión es mejor en el catalizador NiWS(4)-C. Éste también presenta mayor formación de las fases NiWS, por lo que, la formación de estas fases se favorece más a partir de las especies $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}/\text{WO}_4^{2-}$ que por el heteropolitungstato $\text{Ni}^{2+}_{\text{OH}}\text{-W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

Tabla VII.3. Relaciones atómicas obtenidas de la descomposición de las curva de W4f y Ni2p de los espectros de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃.

Catalizador	Ni/(Ni+W)	S/(Ni+W)	W/(Ti+Al)	Ni/(Ti+Al)
NiWS(4)-C	0.41	1.05	0.15	0.11
NiWS(9)-C	0.45	1.02	0.13	0.10

Capítulo VII

Con la finalidad de evaluar el efecto del pH de impregnación en la reacción de HDS, a continuación se discutirán los resultados obtenidos con los catalizadores calcinados en las evaluaciones de HDS de DBT y diesel.

VII.4. Evaluación en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

De acuerdo con los resultados presentados hasta el momento, las especies precursoras han sido afectadas por el pH de impregnación y por el proceso de calcinación, y por lo tanto se espera que estas etapas controlen la actividad catalítica. La tabla VII.4 resume los resultados obtenidos en la HDS de DBT.

Tabla VII.4. Actividad y selectividad de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ en la HDS de DBT. T=300 °C y P = 30 bar.

Catalizador	Conversión %	r (10 ⁻⁸ mols ⁻¹ g ⁻¹)	Selectividad %	
			Bifenil	CHF
NiWS(4)-NC	70.6	31	68	32
NiWS(9)-NC	60.7	29	59	41
NiWS(4)-C	96.6	46	81	19
NiWS(9)-C	80.9	39	75	25

Los catalizadores NiWS(4)-NC y NiWS(9)-NC, mostraron una velocidad de reacción similar. El NiWS(9)-NC presenta un aumento en la selectividad hacia la ruta por hidrogenación.

La calcinación tiene un efecto favorable sobre la velocidad de reacción, los catalizadores NiWS(4)-C y NiWS(9)-C mostraron mayor actividad que sus homólogos sulfurados sin calcinación previa. Además, la selectividad mostró un incremento en la desulfuración directa. Estos resultados sugieren que, el precursor Ni²⁺_{OH}/WO₄²⁻ en el catalizador NiWS(4)-C, puede sulfurarse con más facilidad y entonces permite la formación de la fase

Capítulo VII

NiWS en mayor proporción, esto ocasiona que el catalizador NiWS(4)-C, muestre mayor actividad que el catalizador NiWS(9)-C, el cual presenta en su superficie al heteropolioxometalato $\text{Ni}_{\text{Oh}}^{2+}\text{-W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$.

VII.5. Efecto del contenido de tungsteno en la HDS de diesel.

Con la finalidad de evaluar el efecto del contenido de tungsteno en la actividad de la HDS de diesel, se prepararon catalizadores con diferente contenido de WO_3 , el pH de la solución de impregnación se ajustó a 9.0 y el contenido de níquel se mantuvo constante con la relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W}) = 0.4$, la nomenclatura empleada se muestra en la tabla VII.5.

Tabla VII.5. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados para la evaluación del efecto de la concentración del tungsteno.

Catalizador	WO_3 % p/p	Tratamiento
13NiW-C	13	Calcinado y sulfurado.
19NiW-C	19	Calcinado y sulfurado.
24NiW-C	24	Calcinado y sulfurado.
30NiW-C	30	Calcinado y sulfurado.

La actividad en la HDS de diesel de los catalizadores $\text{NiW}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestran en las figuras VII.8 y VII.9, y en la tabla VII.6, el catalizador más activo de los catalizadores es el 24NiW-C-S. Aunque su actividad es menor al industrial $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. La tendencia que mostraron los catalizadores $\text{NiW}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue: 24NiW-C > 30NiW-C > 19NiW-C > 13NiW-C.

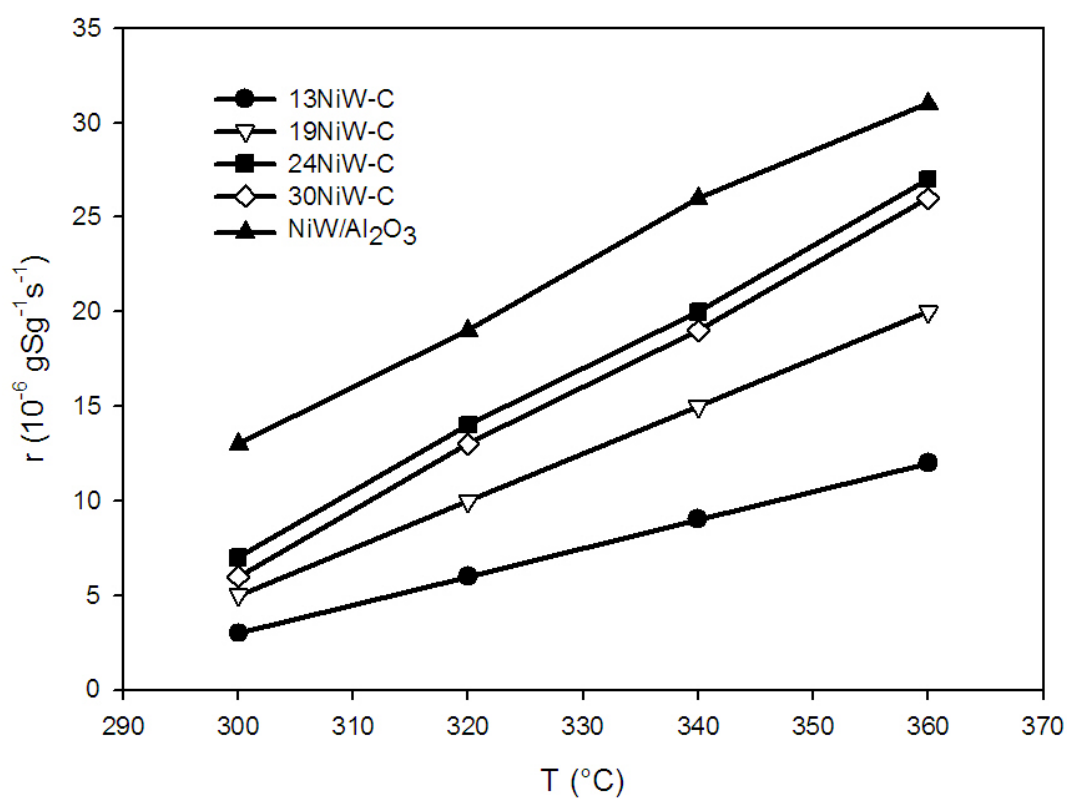


Figura VII.8. Actividad en la HDS de diesel en función de la temperatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y del catalizador industrial NiW/Al₂O₃.

Capítulo VII

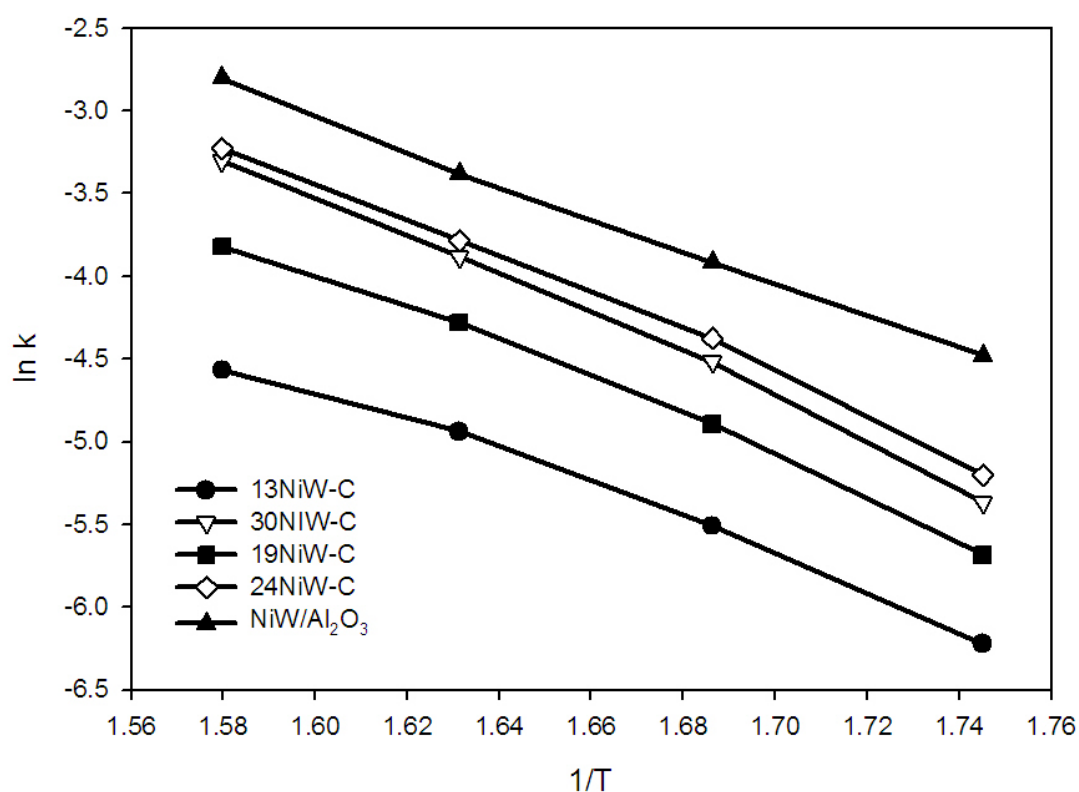


Figura VII.9. Gráfica de Arrhenius de la HDS de diesel de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y del catalizador industrial NiMo/Al₂O₃.

Tabla VII.6. Energía de activación de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y NiW/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel.

Catalizador	Energía de activación Kcal/mol
13NiW-C	20
19NiW-C	22
24NiW-C	23
30NiW-C	25
NiW/Al₂O₃	20

Capítulo VII

La actividad de los catalizadores calcinados y del catalizador industrial NiW/Al₂O₃ se resume en la tabla VII.7, el catalizador 24NiW-C es el más activo de la serie. Esto se debe probablemente a que las especies de níquel y tungsteno se mantienen dispersas en la forma Ni²⁺_{oh}/WO₄²⁻ al aumentar el contenido de tungsteno. Sin embargo, con la actividad mostrada por el catalizador 30NiW-C-S se evidencia que la interacción Ni–W disminuye al aumentar la concentración de WO₃ a valores mayores de 24 % p/p, esto se debe probablemente a que las interacciones Ni–soporte y W–soporte se fortalecen.

Tabla VII.7. Actividad en función de la temperatura de los catalizadores NiW/TiO₂-Al₂O₃ calcinados y NiW/Al₂O₃ en la reacción de HDS de diesel. P=30 atm.

Catalizador	T °C	$r \times 10^{-6}$	Conversión %
		$\frac{gS}{s * g_{cat}}$	
13NiW-C	300	3	7
	320	6	14
	340	9	22
	360	12	30
19NiW-C	300	5	12
	320	10	25
	340	15	38
	360	20	50
24NiW-C	300	7	18
	320	14	35
	340	20	51
	360	27	67
30NiW-C	300	6	16
	320	13	31
	340	19	48
	360	26	65
NiW/Al ₂ O ₃	300	13	19
	320	19	28
	340	26	37
	360	31	47

Capítulo VII

VII.6. Conclusiones.

- La impregnación con una solución básica seguida del proceso de calcinación permite la formación del heteropolioxometalato $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}\text{-W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ con una fuerte interacción Ni – W. Esta especie no se sulfura completamente bajo las condiciones de activación de este trabajo, lo cual conduce a una menor actividad catalítica.
- Al contrario, una impregnación a pH=4 seguida del proceso de calcinación conduce a la formación de la especie $\text{Ni}^{2+}/\text{WO}_4^{2-}$, la cual puede sulfurarse más fácilmente, conduciendo a una mayor formación de la fase NiWS y por lo tanto, se obtiene una mayor actividad.
- En el sistema NiW/TiO₂-Al₂O₃, la impregnación a pH = 9 puede causar una fuerte interacción Ni – W, lo cual conduce a una sulfuración ineficiente y por lo tanto, a una formación en menor concentración de la fase NiWS.
- La dispersión del níquel y tungsteno se mantiene en la forma $\text{Ni}^{2+}_{\text{oh}}/\text{WO}_4^{2-}$ al aumentar el contenido de tungsteno, sin embargo la interacción Ni–W y la actividad en la HDS disminuyen al impregnar con concentraciones mayores a 24 % p/p de WO₃.

Capítulo VII

VII.7. Bibliografía.

- [1] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. Santen, *Fuel Proc. Tech.* 61, 1999, 103.
- [2] H.R. Reindhoudt, R. Troost, A.D. van Langeveld, S.T. Sie, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *Fuel Proc. Tech.* 61, 1999, 133.
- [3] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 209, 2001, 237.
- [4] J. Ramírez, A. Gutiérrez Alejandro, *Catal. Today* 43, 1998, 123.
- [5] G. Deo, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 5889.
- [6] J.M. Stencel, *Raman Spectroscopy for Catalysis*, Van Nostrand Reinhold, New York, 1990.
- [7] S. Cheng, M. Leuges, S. Bare, *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 25.
- [8] G.D. Panagiotou, T. Petsi, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, *J. Catal.* 262, 2009, 266.
- [9] A. Vurman, I.E. Wachs, A.M. Hirt, *J. Phys. Chem.* 95, 1991, 9928.
- [10] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, N.C. Dispenziere Jr., *J. Catal.* 92, 1985, 1.
- [11] J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, *Appl. Catal.* 93, 1993, 163.
- [12] C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 3137.
- [13] A.B. Lever, *Inorganic Electronic Spectroscopy*, Studies in Physical Theoretical Chemistry, 33, Elsevier, Amsterdam, 1984, 507.
- [14] J.C. Carter, P.K. Khulbe, J. Gray, J.W. Van Zee, S.M. Angel, *Anal. Chim. Acta* 524, 2004, 241.
- [15] F. Iova, A. Trutia, *Opt. Mater.* 13, 2000, 455.

Capítulo VII

- [16] K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80, 1976, 2094.
- [17] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Mauge, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Catal. Today* 93, 2004, 751.
- [18] M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* 4, 1988, 39.
- [19] L. Coulier, G. Kishan, J.A.R. van Veen, J. Niemantsverdriet, *J. Phys. Chem. B* 106, 2002, 5897.
- [20] A. Spojakinaa, R. Palchevaa, K. Jiratovab, G. Tyulieva, L. Petrova, *Catal. Lett.* 104, 2005 45.
- [21] L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *J. Catal.* 98, 1986, 229.
- [22] J.P. Espinos, A.R. Gonzalez-Elipe, G. Munuera, *Solid State Ionics* 63, 1993, 748

CAPÍTULO VIII
Conclusiones generales.

Capítulo VIII

VII. Conclusiones generales.

- En este trabajo se evaluaron los efectos de los soportes MgO-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ sobre las interacciones Ni-Mo y Ni-W. En los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂, la interacción Ni-Mo se favorece por la impregnación a pH = 9.0 y por el proceso de calcinación. La presencia de grupos HO⁻ en la superficie evita que las interacciones Mo-Mg y Ni-Mg sean lo suficientemente fuertes para formar después de la calcinación las soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄ cuya presencia en los catalizadores impide que el níquel contribuya a la formación de las fases activas NiMoS y por lo tanto disminuye su actividad en las diferentes reacciones de hidrodesulfuración, tal como sucede con los catalizadores impregnados a pH = 5.6. Por otro lado, el soporte MgO-TiO₂ permite la dispersión del níquel y del molibdeno en la forma Ni²⁺_{OH}/MoO₄²⁻ al aumentar el contenido metálico. Sin embargo, la interacción Ni-Mo llega a su máximo en los catalizadores calcinados cuando la concentración de MoO₃ es de 15 % p/p y la relación molar Ni/(Ni+Mo) es 0.3. Las concentraciones mayores a éstas conducen a la formación de soluciones sólidas NiMgO y MgMoO₄.
- El pH de impregnación no afecta la selectividad en las reacciones de hidrodesulfuración. La selectividad de los catalizadores NiMo/MgO-TiO₂ en la HDS de tiofeno y DBT se favorece hacia la desulfuración directa. Mientras que en la HDS de 4,6- dimetildibenzotiofeno, la selectividad se desplaza hacia la vía por desulfuración directa al aumentar la temperatura. Esto sugiere que los sistemas catalíticos NiMo/MgO-TiO₂ poseen alta actividad en el rompimiento del enlace C-S.
- En el sistema NiW/TiO₂-Al₂O₃, la impregnación a pH = 9 seguida de la calcinación, conduce a una fuerte interacción Ni-W que forma el heteropolioxometalato Ni²⁺_{OH}-W₁₂O₄₁¹⁰⁻. Esto conduce a una sulfuración ineficiente y a una baja formación de la fase activa NiWS. Por el contrario, la impregnación a pH = 4 conduce a la formación de la especie Ni²⁺/WO₄²⁻, la cual permite una mayor formación de la fase activa NiWS y una mejor actividad catalítica. Sin embargo, la interacción Ni-W

Capítulo VIII

llega a su máximo cuando la concentración de $WO_3 \approx 24$ % p/p y una relación molar $Ni/(Ni+Mo) = 0.4$.

- En la serie de catalizadores $NiMo/MgO-TiO_2$, el sólido impregnado a $pH = 9$, con contenido ≈ 15 % p/p de MoO_3 y relación molar $Ni/(Ni+Mo) = 0.3$ es el más activo en las reacciones de HDS. Mientras que en la serie de catalizadores $NiW/TiO_2-Al_2O_3$, el sólido que presenta más actividad es el impregnado a $pH = 4$, con contenido ≈ 24 % p/p de WO_3 y relación molar $Ni/(Ni+Mo) = 0.4$. Sin embargo, la actividad de ambos es menor a la que presentan los catalizadores industriales $NiMo/Al_2O_3$ y NiW/Al_2O_3 .

Anexos

Anexos

AI. Área superficial. Método BET [1].

El modelo desarrollado por Emmet Bruanuer y Teller sigue siendo el más aceptado para la determinación del volumen de una multicapa (V_m) del adsorbato y por lo tanto el área superficial (A_s) de sólidos porosos, mediante la ecuación:

$$A_s = (V_m / 22414) N_a \sigma$$

Donde N_a es el número de Avogadro y σ es el área cubierta por una molécula de nitrógeno. El valor de σ , que por lo general se acepta es 0.162 nm^2 .

V_m puede calcularse por medio de la ecuación BET de tres parámetros, la cual se desarrolló asumiendo que:

1. El calor de adsorción de la primera monocapa es constante, (la superficie es uniforme mientras se lleva a cabo la adsorción).
2. La interacción lateral de las moléculas es despreciable.
3. Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede volverse a repetir.
4. El calor de adsorción de todas las multicapas, a excepción de la primera, es igual al calor de condensación.

De acuerdo con este modelo, el volumen adsorbido (V_{ads}) depende de la presión relativa (p/ps), V_m , un parámetro relacionado con el calor de adsorción y licuefacción (c) (alta c = alta interacción adsorbato-adsorbente), un parámetro relacionado con el número de capas que se pueden formar en el sólido (n). La ecuación (ecuación de tres parámetros BET) tiene la forma:

$$V_{ads} = V_m \frac{cp/ps}{1-ps} \frac{1 - (n+1)(p/ps)^n + n(p/ps)^{n+1}}{1 + (c+1)(p/ps) - c(p/ps)^{n+1}}$$

Si $n \rightarrow \infty$, la ecuación asume la siguiente forma, la cual es conocida como la ecuación de dos parámetros BET.

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

Anexos

Prácticamente esta ecuación es aplicable para $n > 6$ (sólidos macroporosos y mesoporosos): en este intervalo, las diferencias entre las dos formas de la ecuación BET no exceden el error experimental. Para $n \leq 6$ la ecuación de dos parámetros proporciona valores de área superficial más bajos (más del 20%) que la ecuación de tres parámetros.

A pesar de que las superficies no siguen el modelo propuesto, en el intervalo de presión relativa de 0.05 – 0.35 es posible interpolar los datos experimentales para la mayoría de los sólidos, dando valores muy próximos al valor real. Actualmente el método BET es el más usado para determinar el área superficial de sólidos y puede emplearse como un método de referencia.

La principal deficiencia de este método es el caso de los sólidos microporosos : en este caso, el volumen de la monocapa calculado mediante la ecuación BET corresponde al volumen del microporo más el volumen de la monocapa en la superficie externa del microporo.

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 ^[2].

A.II. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos ^[1].

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.

Anexos

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

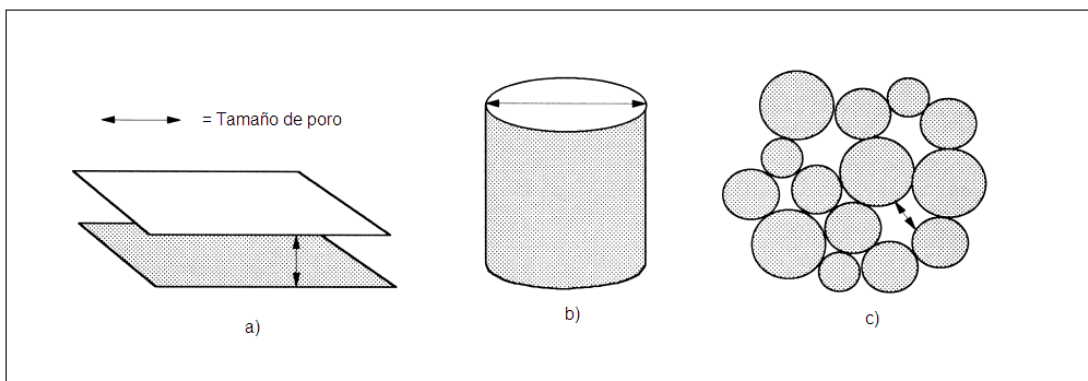


Figura A.1. Modelos comunes de poros ^[1].

Anexos

Estos modelos asumen que cada poro tiene un tamaño uniforme a lo largo de él (figura A.2a), pero por lo general presentan forma de “botella” (figura A.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 A.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 A.2g) o conectado a otros poros en una red porosa (figura A.2 h), los poros pueden ser:

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

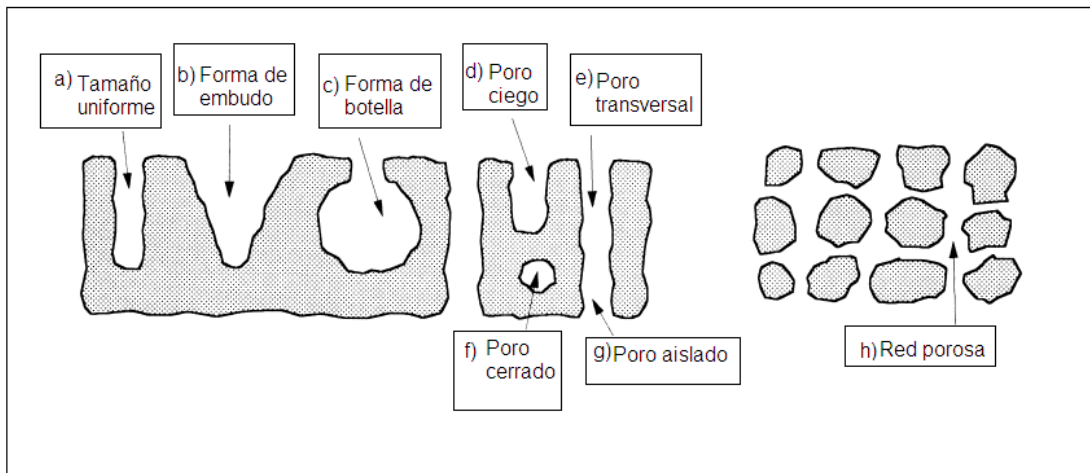


Figura A.2. Tipos de poros ^[1].

A.II.1. Clasificación de las isothermas de adsorción de N₂^[1].

La base de la fisisorción de N₂, es la determinación de la isoterma de adsorción de N₂, que es la gráfica de volumen de N₂ 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 A.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 A.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 A.3c). Esta isoterma es característica del carbón activado y las zeolitas.

Anexos

- 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 A.3d).

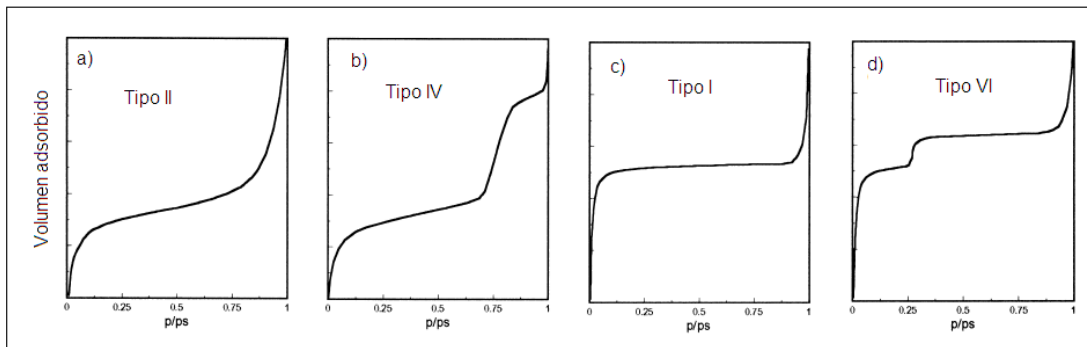


Figura A.3. Tipos de isothermas de adsorción de N_2 usualmente empleados en la caracterización de catalizadores ^[1].

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 A.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

Anexos

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 A.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.

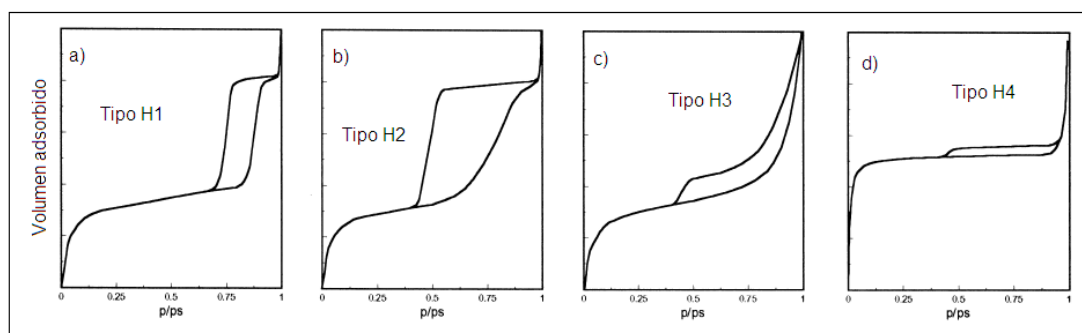


Figura A.4. Formas de las histeresis de adsorción de N_2 usualmente obtenidas por fisisorción de N_2 [1].

A.1.1. Bibliografía.

- [1] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, *Catal. Today*, 41, 1998, 207.
- [2] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, p.647.