



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería



Área Académica en Química

Licenciatura en Química

“Estudio del efecto del Mn sobre catalizadores NiMo soportados en Al₂O₃-MnO para obtener catalizadores más activos y selectivos en la hidrosulfuración de dibenzotiofeno”.

T E S I S

Que para obtener el título de

LICENCIADO EN QUÍMICA

P R E S E N T A

Giovanni Porfirio Baez Flores

Asesor:

Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de soto, Hidalgo, 2012

El presente trabajo fue realizado bajo la dirección del
Dr. Alfredo Guevara Lara en el laboratorio de
Electroquímica del Centro de Investigaciones
Químicas de la Universidad Autónoma del Estado
de Hidalgo.

He aquí que el temor del Señor es la sabiduría,

Y el apartarse del mal, la inteligencia.

Job 28:28

AGRADECIMIENTO A DIOS

Gracias DIOS maravilloso por tu misericordia y tu fidelidad, ya que gracias a ti he logrado concluir una etapa importante de mi vida. En todo momento estabas ahí para guiarme, en momentos de soledad, en momentos de escases, en momentos de desesperación, en momentos de alegría, en momentos de rebeldía seguías estando ahí, grande es el amor que has tenido con mi vida, mi alma nunca terminara de decirte GRACIAS.

A quien más iré, a quien más acudiré si solo tú me das lo que yo necesito.

Nunca olvidare los momentos en que me demostraste que estabas con migo, me dabas gracia delante de mis profesores, me abrias puertas en todo momento, y hasta me ayudabas a pasar mis materias. Aunque mis compañeros lo veían imposible yo lo veía posible porque sé quién eres en realidad. Bienaventurados los que no vieron y creyeron.

Ayúdame a no apartarme de tu camino, quiero que mis pensamientos sigan siendo como tus pensamientos y mi corazón como tu corazón. Lléname con el fuego de tu espíritu y guíame todos los días de mi vida...

DEDICO ESTA TESIS

A mi mamá Alberta Baez Flores.

Con la mayor gratitud por todos tus esfuerzos, tus sacrificios para que yo pudiera terminar mi carrera profesional. Por tus noches de desvelos, por tus oraciones, por haberme dado todo y por enseñarme a luchar por lo que se quiere. Gracias por guiar mi camino y estar siempre junto a mí en los momentos difíciles.

Mi triunfo es tuyo.

Gracias mamita hermosa...

A mis abuelitos Porfirio Baez Medina y Josefina Flores Vásquez, que siempre han estado conmigo, brindándome sus consejos y apoyo.

A mis hermanos Natalio, Arturo y Dorian, que me apoyaron y estuvieron conmigo en todo tiempo comprendiéndome y queriéndome.

A mi esposa amada Laura y a mi pequeña hija Naomi, por formar parte de mi vida y por estar a mi lado en este logro.

A cada uno de los profesores que me aportaron sus enseñanzas, conocimientos y experiencias, Dios los bendiga.

Agradecimientos

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, que me brindo el apoyo y oportunidad para mi formación académica.

Al Dr. Alfredo Guevara Lara por el apoyo incondicional, sus exhortaciones y amistad, que me motivaron a concluir este proyecto.

Al Dr. José Alberto Gordillo Martínez que me oriento en todo tiempo hasta concluir esta etapa de mi vida.

A mis sinodales que gracias a sus aportes se logro mejorar este trabajo.

A mis amigos de la licenciatura, Karen, Jonathan, Rafa, Angélica y Saray que siempre me comprendieron y me extendieron la mano.

A mis amigos del laboratorio, Alida, Julio, Judith, que me compartieron sus conocimientos y me apoyaron para realizar los experimentos y que me brindaron muchas bendiciones.

A don Fredy y a su familia, que me brindaron su apoyo cuando llegue a esta ciudad y estuvieron conmigo.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES.

I.1. Introducción.	1
I.II. Antecedentes.	2
I.II.1. Gasolina.	2
I.II.1.1. Obtención de gasolina.	2
I.II.2. Diesel.	2
I.II.3. Hidrotratamiento catalítico (HDT).	3
I.II.4. Hidrodesulfuración (HDS).	3
I.II.4.1. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.	3
I.II.4.2. Hidrodesulfuración de combustible diesel.	4
I.II.5. Selección del catalizador.	5
I.II.6. ¿Qué se espera de los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$?	6
I.II.7. Óxido de Molibdeno.	6
I.II.8. Efecto promotor del níquel.	7
I.II.9. Estructuras Ni–Mo–S.	7
I.II.10. Efecto de las propiedades del soporte en la estructura de las fases activas.	9
I.II.11. Molibdeno en solución acuosa.	10
I.III. Objetivo general.	11
I.III.1. Objetivos específicos.	11
I.IV. Justificación	11
I.V. Bibliografía.	12

CAPÍTULO II. ESPECIES EN SOLUCIÓN.

II.I. Níquel, Molibdeno y Níquel-Molibdeno en solución acuosa.	14
II.II. Determinación de especies de molibdeno en solución.	14
II.II.1. Preparación de Mo en solución.	20
II.II.2. Espectroscopia Raman.	20
II.II.3. Caracterización mediante espectroscopia Raman de las soluciones de Mo.	20

II.III. Determinación de especies de Ni en solución.	26
II.III.1. Preparación de la solución de Ni.	27
II.III.2. Espectroscopia de reflectancia difusa ultra violeta-visible (EDR-UV-Vis).	28
II.III.3. Caracterización por espectroscopia de absorbancia UV-Visible de las soluciones de Ni.	28
II.IV. Determinación de especies de Ni-Mo en solución.	30
II.IV.1. Preparación de Ni-Mo en solución.	31
II.IV.2. Caracterización por espectroscopia de absorbancia UV-Visible de las soluciones de Ni-Mo.	31
II.V. Bibliografía.	35

CAPÍTULO III. ÓXIDO MIXTO DE Al_2O_3 -MnO.

III.I. Metodología para óxidos mixtos.	35
III.I.1. Preparación de óxidos mixtos de Al_2O_3 -MnO por el método sol-gel.	35
III.I.2. Método sol-gel.	35
III.II. Caracterización fisicoquímica.	35
III.II.1. Fisorción de nitrógeno (Área superficial BET).	35
III.II.2. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos.	36
III.II.3. Potencial- ζ .	37
III.II.4. Espectroscopia de reflectancia difusa Ultra Violeta-Visible (EDR-UV-Vis) del óxido mixto Al_2O_3 -MnO.	39
III.III. Bibliografía.	40

CAPÍTULO IV. CATALIZADORES Mo y NiMo/ Al_2O_3 -MnO

IV.I. Preparación de catalizadores Mo y NiMo/ Al_2O_3 -MnO.	41
IV.II. Resultados de la caracterización de los catalizadores Mo/ Al_2O_3 -MnO y NiMo/ Al_2O_3 -MnO =0.3 y 0.4.	42
IV.II.1. Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores secos.	42

IV.II.2. Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores calcinados.	44
IV.II.3. Caracterización por espectroscopia Raman de los catalizadores secos.	45
IV.II.4. Caracterización por espectroscopia Raman de los catalizadores calcinados.	46
IV.III. Bibliografía.	48

CAPÍTULO V. EVALUACIÓN CATALÍTICA.

V.I. Reacción general.	49
V.I.1. Evaluación de la actividad catalítica.	50
V.I.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica.	51
V.I.3. Actividad del catalizador de referencia.	53
V.II. Bibliografía.	54

CAPÍTULO VI. CONCLUSIONES GENERALES.

VII. Discusión y Conclusiones.	55
--------------------------------	----

APÉNDICE

A.I. Parámetros morfológicos de sólidos.	57
A.2. Clasificación de las isothermas de adsorción de N ₂ .	58
A.3. Bibliografía.	61

ÍNDICE DE ABREVIATURAS.

BIF: Bifenil.

DBT: Dibenzotiofeno.

DCH: Diciclohexilo.

DDS: Desulfuración directa.

HDS: Hidrodesulfuración.

HDT: Hidrotratamiento catalítico.

HHDBT: Hexahidrodibenzotiofeno.

HID: Ruta de hidrogenación.

pcc: Punto de carga cero.

pie: Punto iso-eléctrico.

PST: Partículas sólidas totales.

SCR: Reducción catalítica selectiva (*Selective Catalytic Reduction*).

THDBT: Tetrahidrodibenzotiofeno.

ULSD: Diesel de ultra bajo azufre (*Ultra low sulfur diesel*).

ÍNDICE DE FIGURAS

Capítulo I.

Figura I.1. Rutas de reacción de la HDS para la conversión de DBT e H_2 en presencia de $CoMo/Al_2O_3$ sulfurado a $300^\circ C$ y 102 atm.

Figura I.2. Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS_2 en los soportes.

Figura I.3. Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración.

Capítulo II.

Figura II.1. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[MoO_4]^{2-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_3Mo_7O_{24}]^{3-}$ y el $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Figura II.2. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$ y el $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Figura II.3. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, y el $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Figura II.4. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, y el $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Figura II.5. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$, $[HMo_7O_{24}]^{5-}$, $[H_2Mo_7O_{24}]^{4-}$ y el $[Mo_8O_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Figura II.6. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con $pH=5.1$ y $T=25^\circ C$.

Figura II.7. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con $pH=4.3$ y $T=25^\circ C$.

Figura II.8. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con $pH=3.5$ y $T=25^\circ C$.

Figura II.9. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con $pH=3.1$ y $T=25^\circ C$.

Figura II.10. Diagrama de zona predominio realizado en Hidra Medusa que muestra las zonas en que predominan las especies $[\text{Ni}]^{2+}$, $[\text{Ni}_4(\text{OH})_4]^{4+}$, $[\text{Ni}(\text{OH})_3]^-$, y el $[\text{NiOH}]^+$ en solución.

Figura II.11. Espectros de absorbancia EDR (UV-Vis) de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en función del pH, de 200 a 1100 nm.

Figura II.12. Espectro de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en agua desionizada en función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

Figura II.13. Espectro de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en agua desionizada en la región de 550-850 nm.

Figura II.14. Espectros UV-Vis de las soluciones de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en agua desionizada como una función del pH a 25°C .

Figura II.15. Espectros de absorbancia (200-400 nm) de las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en agua desionizada, como una función del pH a $T=25^\circ\text{C}$.

Figura II.16. Espectros de absorbancia visible (400-1000 nm) de las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel como una función del pH a $T=25^\circ\text{C}$.

Capítulo III.

Figura III.1. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del sólido MnAl (5:95) calcinado a 550°C .

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

Figura III.3. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del sólido MnAl (5:95) calcinado a 550°C .

Capítulo IV.

Figura IV.1. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$.

Figura IV.2. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores secos.

Figura IV.3. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores calcinados.

Figura IV.4. Espectros Raman de los catalizadores secos a 120°C .

Figura IV.5. Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 400°C .

Capítulo V.

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

Figura V.2. Conversión obtenida por los catalizadores calcinados en la HDS de DBT.

Apéndice

Figura A.1. Modelos de poros comunes.

Figura A.2. Tipos de poros comunes.

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

Figura A.4. Formas de las histéresis de adsorción de N₂ obtenidas por fisorción de N₂.

ÍNDICE DE TABLAS

Capítulo II.

Tabla II.1. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Brown y colaboradores.

Tabla II.2. Especies de molibdeno encontrados en los estudios de Cruywagen.

Tabla II.3. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Ozeki y colaboradores.

Tabla II.4. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Cruywagen y Heyns.

Tabla II.5. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Aveston y colaboradores.

Tabla II.6. Comparación de Log β de las especies de molibdeno en solución acuosa.

Tabla II.7. Valores de log β de Hidra Medusa y los equilibrios propuestos para cada especie de níquel.

Tabla II.8. Resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman.

Tabla II.9. Resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis.

Capítulo III.

Tabla III.1. Propiedades morfológicas y área superficial BET del óxido mixto Al_2O_3 -MnO calcinados a 550°C.

Tabla III.2. Punto de carga cero (pcc) obtenido por el método de potencial- ζ aplicado al óxido mixto Al_2O_3 -MnO calcinados a 550°C.

Capítulo IV.

Tabla IV.1. Valores de las sales de Ni y Mo en el soporte.

Tabla IV.2. Nomenclatura de los catalizadores soportados en Al_2O_3 -MnO.

Tabla IV.3. Resumen de las especies de molibdeno presentes en los catalizadores secos y calcinados.

Capítulo V.

Tabla V.1. Velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores calcinados en la HDS de DBT. $m_{\text{catalizador}}= 0.5$ g, 500 ppm S, un flujo de 0.3 ml/min, P=30 bar, T=300°C, de los catalizadores MoS_2 y NiMoS.

Tabla V.2. Velocidades de reacción y selectividad del catalizador más activo de la serie y el catalizador de referencia. $m_{\text{catalizador}}=0.5$ g, P=30 bar, T=300°C, 500 ppm S y un flujo de 0.3 ml/min.



CAPÍTULO I
INTRODUCCIÓN Y ANTECEDENTES



I.1. Introducción.

Los niveles de contaminación atmosférica constituyen uno de los problemas principales de la actualidad dado sus efectos negativos sobre la calidad del medio ambiente y sobre la salud humana. Estos efectos se hacen evidentes con especial énfasis en las grandes ciudades debido a la creciente urbanización, a la actividad industrial, y por compuestos contaminantes como el ozono (O_3), monóxido de carbono (CO), bióxido de azufre (SO_2), bióxido de nitrógeno (NO_2) y partículas sólidas totales (PST) [1]. Los SO_x se emiten por la combustión de combustibles. Cuando se combinan con la humedad del aire forman ácido sulfuroso (H_2SO_3) y sulfúrico (H_2SO_4). Con las partículas en suspensión se pueden formar sulfitos y sulfatos. Una de las alternativas para disminuir este problema es reducir el contenido de azufre a 15 ppm o menos para la gasolina y el combustible diesel.

En la actualidad, el proceso con el que se eliminan los compuestos azufrados de las cargas de combústibles es la hidrodesulfuración (HDS), en este proceso se emplean por lo general, catalizadores de soportados en $\gamma-Al_2O_3$ promovidos por átomos de níquel o cobalto. Sin embargo, las nuevas legislaciones ambientales con respecto al contenido de azufre en diesel y gasolina requieren del diseño de nuevos catalizadores que permitan la eliminación de las moléculas azufradas.

El diseño de nuevos catalizadores contempla, por un lado, modificar o cambiar la fase activa "NiMoS", y por otro usar nuevos soportes que le confieran mayor actividad a la fase activa. En esta tesis se estudiará el desarrollo de un catalizador, en el que cada paso de preparación será caracterizado y analizado. El catalizador se preparará con la adición del MnO al Al_2O_3 el cual será evidenciado con estudios de textura y morfología.

La preparación de las soluciones de Ni+Mo será caracterizada ya que las especies dependen del pH de la solución. Posteriormente se analizará la incorporación del Ni+Mo sobre los soportes de Al_2O_3 -MnO.

Finalmente los catalizadores se evaluarán en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Esta última permitirá proponer qué estructura de Ni+Mo es la mejor promotora de la fase NiMoS.

I.II. Antecedentes.

I.II.1. Gasolina.

La gasolina es una mezcla de varios hidrocarburos de C_4 a C_8 , como parafínicos, iso-parafínicos, olefínicos, aromáticos y nafténicos que provienen del petróleo. Es líquida a temperatura y presión normal y su densidad es aproximadamente de 720 g/L [2].

I.II.1.1. Obtención de gasolina.

La gasolina se obtiene a partir de procesos de refinación como la destilación fraccionada, craqueo catalítico, reformación catalítica, isomerización, alquilación, además de refinados provenientes de la separación extractiva del benceno y tolueno, a través de las siguientes etapas generales [2]:

- a) Proceso de desintegración de los componentes pesados del petróleo para convertirlos en gasolina y gas licuado.
- b) Proceso de destilación, la cual es la separación física de los componentes del petróleo por diferencia de volatilidad entre cada uno de ellos. A partir de este proceso se obtiene la gasolina natural.
- c) Procesos de purificación que permitan obtener gasolinas más limpias, tales como la hidrodesulfuración (HDS).
- d) Procesos que se emplean para mejorar las características de las gasolinas como el de reformado catalítico, isomerización, alquilación y adición de compuestos oxigenantes como el metil terbutil éter (MTBE), metil teramil éter (TAME) y más recientemente etanol carburante.

I.II.2. Diesel.

El diesel es una mezcla de hidrocarburos de C_{12} a C_{18} , que son principalmente compuestos aromáticos y saturados; 75% parafinas y cicloparafinas y 25% naftalinas, incluyendo los alquilbencenos. Se obtiene de la destilación fraccionada del petróleo y su densidad es aproximadamente de 850 g/L. Es un destilado fraccionario específico del gasóleo que se utiliza como combustible en motores diesel y para la calefacción doméstica [2].

I.II.3 Hidrotratamiento catalítico (HDT).

El hidrotratamiento es uno de los procesos más importantes en la industria de refinación del petróleo. En este proceso fracciones de hidrocarburos reaccionan con hidrógeno a altas temperaturas (~523 a 700 K) y altas presiones (~5.5 a 17.3 MPa). Durante el hidrotratamiento se eliminan compuestos de azufre (hidrodesulfuración), oxígeno (hidrodesoxigenación) y nitrógeno (desnitrogenación) los cuales contribuyen a la lluvia ácida en las grandes ciudades. El propósito de los hidroprocesos es conseguir una mejora en la calidad de los combustibles en cuanto a limpieza, color, olor, octanaje, estabilidad o evitar posibles inconvenientes en el posterior tratamiento de cargas [3,4].

I.II.4. Hidrodesulfuración (HDS).

Actualmente la HDS es un proceso eficaz para la eliminación del azufre de la gasolina y diesel. En el proceso de HDS, los compuestos orgánicos azufrados presentes en los combustibles líquidos se transforman en hidrocarburos y H₂S utilizando catalizadores de NiMo/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃. El contenido de azufre puede reducirse alrededor de 500 ppm.

Los reactores HDS suelen operar a temperaturas de 300-360°C y en presiones H₂ de 3.0-5.0 MPa. La reactividad de los compuestos organosulfurados en la HDS es la siguiente [5]:

Tiofeno>benzotiofeno>benzonaftotiofeno>tetrahidrobenzonaftotiofeno>dibenzotiofeno.

I.II.4.1. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

El mecanismo de la HDS de compuestos refractarios organosulfurados sigue siendo tema de investigación. Sin embargo, la HDS probablemente procede a través del mecanismo de reacción propuesto por Houalla y colaboradores [6]. Esto se ilustra en la figura I.1 para la HDS de dibenzotiofeno (DBT) a 300°C y 102 atm. La reacción entre el hidrógeno y el dibenzotiofeno procede a través de dos rutas de reacción [5]:

El 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y 1,2,3,4,5,6,-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) son reactivos intermediarios que son difíciles de aislar y de desulfurar para poder formar el producto secundario, que es ciclohexilbenceno (CHB). Esta ruta se conoce como la vía de hidrogenación, ya que el azufre es el compuesto hidrogenado antes de la desulfuración. El CHB también se produce a través de una contribución de

la hidrogenación secuencial del bifenilo (BIF), que es forma directa a través de hidrogenólisis enlace C-S del DBT.

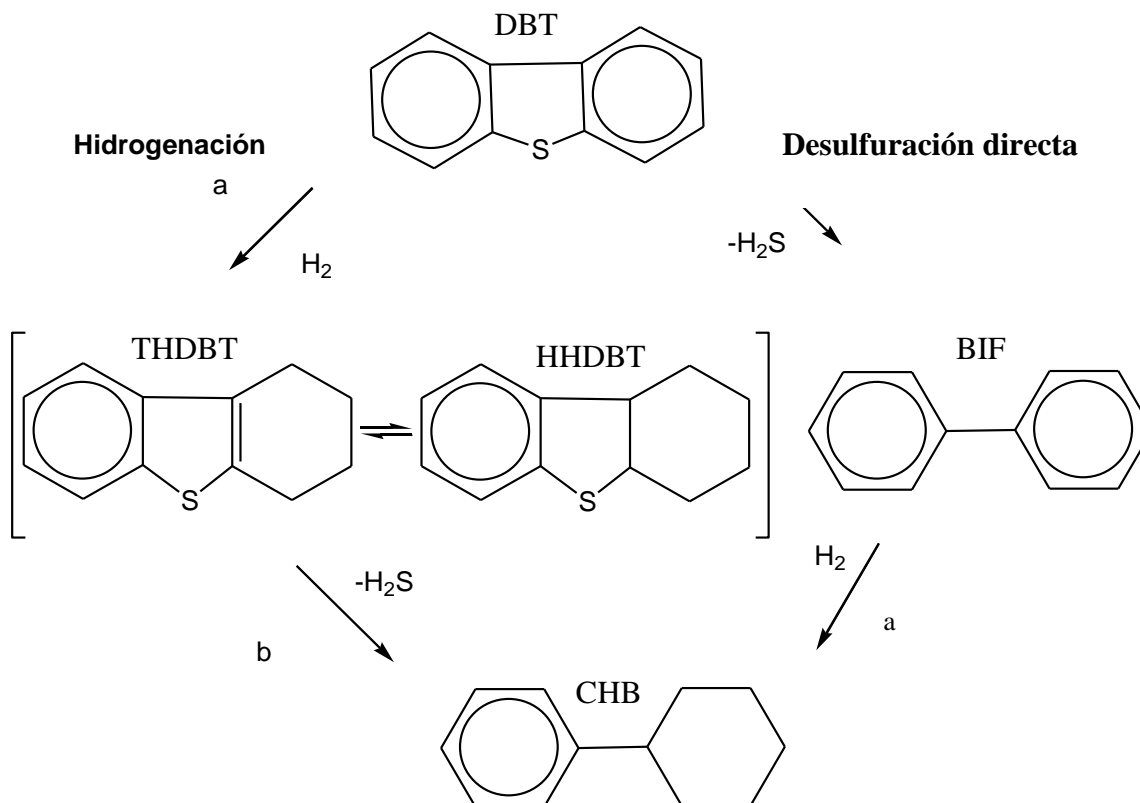


Figura I.1. Rutas de reacción de la HDS para la conversión de DBT e H_2 en presencia de $CoMo/Al_2O_3$ sulfurado a $300^\circ C$ y 102 atm. [6]

Es importante hacer notar que con el fin de evitar la reducción de los anillos aromáticos durante la reacción se requiere de catalizadores que favorezcan la ruta de HDS directa.

I.II.4.2. Hidrodesulfuración de combustible diesel.

Los compuestos de azufre restantes en el combustible diesel después de un proceso de desulfuración son predominantemente: dibenzotiofenos alquil-sustituidos, en particular, alquildibenzotiofenos β -sustituidos como el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Los diversos componentes, tales como compuestos con nitrógeno y especies aromáticas, pueden afectar la selectividad en la HDS de compuestos refractarios de azufre. La influencia de estos componentes en la actividad del catalizador de HDS se vuelve más significativa en las condiciones de HDS profunda. [7]

I.II 5. Selección del catalizador.

Las combinaciones más importantes de metales activos en el hidrotratamiento catalítico son CoMo, NiW y NiMo [4]. Las concentraciones usadas de estos metales son de 1-4% para Co y Ni, 12-25% para W y 8-16% para Mo. Los soportes típicos son: alúmina, sílica-alúmina, zeolitas, TiO₂ entre otros. Estos soportes poseen áreas superficiales en el rango de 100 a 300 m²/g [4]. La desventaja al usar este tipo de soportes es que los metales de Co, Mo, Ni o W logran interactuar con el soporte formando espinelas, que disminuyen la actividad del catalizador.

Por otro lado, la selectividad de un catalizador depende del tamaño de partícula, de la dispersión de metales y de la distribución espacial del componente activo en el soporte poroso. Por lo tanto, es de gran interés examinar la influencia del método de preparación sobre las propiedades y la actividad del catalizador; así como en las interacciones Mo-Ni-soporte. A fin de obtener catalizadores altamente activos es necesario que el soporte permita una interacción Ni-Mo que favorezca la formación de las fases activas NiMoS. En este caso se propone un óxido mixto de MnO-Al₂O₃.

Los óxidos mixtos de metales de transición corresponden a un grupo de materiales con propiedades fisicoquímicas e interfaciales diferentes a las de los óxidos simples que los conforman. Al modificar la concentración de sus componentes, se puede controlar las propiedades ácidas o básicas de los óxidos puros [8].

Las propiedades adecuadas de un óxido mixto se basan en el tamaño de poro, la homogeneidad de los componentes, la superficie y distribución de las especies [9]. Los óxidos de manganeso pueden ser porosos o amorfos, o bien cristalizan como materiales de estructura túnel (tamices moleculares octaédricos) o materiales en capas (fases en capas octaédricas) [10]. El Mn soportado en Al₂O₃ se ha utilizado como catalizador para una variedad de reacciones químicas de oxidación de combustión catalítica de metano para la descomposición del óxido nitroso y el ozono. Además, los óxidos de manganeso soportados en alúmina funcionan muy bien como catalizadores para la reducción catalítica selectiva (SCR) de NO con NH₃ [11].

El Mn puede formar los siguientes óxidos; Mn_2O_7 , MnO_2 , Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO . El MnO_2 es el óxido de manganeso más importante aunque no es el más estable. El MnO_2 a $530^\circ C$ se convierte a Mn_2O_3 .

Cualquier óxido de manganeso calentado por encima de $1000^\circ C$ origina Mn_3O_4 que es una espinela de Mn (II) con simetría de coordinación tetraédrica y Mn (III) con simetría de coordinación octaédrica.

La alúmina es un soporte anfótero con una gran cantidad de grupos OH^- superficiales. Existen varias modificaciones cristalinas del Al_2O_3 entre los 200 y $1200^\circ C$. [12]

Las formas más comunes son la $\alpha-Al_2O_3$ y la $\gamma-Al_2O_3$. La $\alpha-Al_2O_3$ es una de las sustancias más duras y tiene forma cristalina octaédrica. Mientras que la $\gamma-Al_2O_3$ es un óxido metaestable y no se encuentra de forma natural, se caracteriza por formar partículas de tamaño pequeño, volúmenes de poro de $1\text{ cm}^3/g$ y de gran área superficial ($300\text{ m}^2/g$) [12].

La $\gamma-Al_2O_3$ representa una buena alternativa, pues proporciona una buena área superficial específica, ya que la estabilidad del catalizador consiste de una buena dispersión del componente activo en el soporte. Posee moderada acidez de Lewis, pero los cationes de Ni y Co tienden a formar aluminatos que son altamente estables e inertes [12].

I.II.6. ¿Qué se espera de los soportes Al_2O_3 -MnO?

Los catalizadores de óxidos de Ni y Mo soportados en $\gamma-Al_2O_3$ requieren ser mejorados para alcanzar los límites de 10 ppm de azufre en peso en gasolinas y diesel. La adición de MnO al Al_2O_3 permitirá obtener soportes que estabilicen las especies $[MoO_4]^{2-}$, $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ y $[Mo_8O_{26}]^{4-}$, para que después de ser sulfurados, se tengan catalizadores más activos y selectivos hacia la ruta de desulfuración directa en la que exista un menor consumo de H_2 .

I.II.7. Óxido de Molibdeno.

Los catalizadores de óxido de molibdeno soportados en alúmina se utilizan ampliamente en un gran número de reacciones como la isomerización, la polimerización de etileno y en la hidrosulfuración. Barath y colaboradores [13]

estudiaron el catalizador de $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para la reformación de hexanos y concluyeron que la reducción y la actividad catalítica dependen principalmente del contenido de molibdeno. Sin embargo, la actividad del catalizador depende en gran medida de su entorno químico.

Una gran cantidad de óxidos y sales pueden dispersarse en la superficie de los soportes ya que una sola capa es termodinámicamente estable. El MoO_3 se puede dispersar en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y TiO_2 a temperaturas de 350-450°C. [14]

I.II.8. Efecto promotor del níquel.

La actividad en la HDS y HDN aumenta considerablemente con la adición de los promotores Co y Ni. El efecto del promotor resulta en un aumento en la velocidad de reacción. Las teorías que se han propuesto al respecto se mencionan a continuación [13]:

- 1.- El promotor crea más sitios activos modificando la textura de la superficie del catalizador.
- 2.- El níquel puede crear más sitios activos de MoS_2 , Mo(IV) ó Mo(VI) .
- 3.- El promotor puede inducir una reconstrucción de la superficie de las capas de MoS_2 , aportando más cationes de Mo expuestos y, por lo tanto, mayor actividad.
- 4.- Es muy común la idea de que el ión promotor influya a un sitio de molibdeno vecino y así crear un sitio mucho más activo.
- 5.- Cálculos de los orbitales moleculares de los complejos $(\text{MS}_6)^{n-}$ (donde M es un metal de transición) indican que la diferencia de actividades se debe a factores electrónicos, como la ocupación del orbital HOMO y la covalencia de los orbitales d.

I.II.9. Estructuras Ni–Mo–S

En la preparación de catalizadores de hidrotratamiento se utilizan óxidos precursores que son sulfurados para generar las fases activas. Para los catalizadores, la distribución y la naturaleza de la especie oxidada en la superficie son de gran importancia para su activación [15].

Existen diferentes tipos de estructuras Ni–Mo–S y sólo algunas de éstas presentan sitios catalíticos altamente activos. La actividad catalítica de las estructuras Ni–Mo–S

depende de la orientación de los cúmulos MoS_2 en el soporte, de sus dimensiones laterales y de su grosor, se conocen al menos dos tipos de estructuras Ni–Mo–S:

- a). **Ni–Mo–S tipo (I).** Tiene una fuerte interacción con el soporte, se presenta generalmente en las monocapas de MoS_2 , en el cuál los átomos de níquel se encuentran unidos a sus orillas.
- b). **Ni–Mo–S tipo (II).** Presenta una débil interacción con el soporte y es más activa que la del tipo Ni–Mo–S (I), es característica en las multicapas de MoS_2 con átomos de Ni en la superficie.

El modelo propuesto por Topsøe y col [4], muestra que el catalizador sulfurado de $\text{Co(Ni)Mo}/\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$, contiene la fase MoS_2 en la superficie de la alúmina, presente en formas de láminas hexagonales, en donde el Co o Ni están ocupando posiciones entre las láminas o las esquinas de éstas.

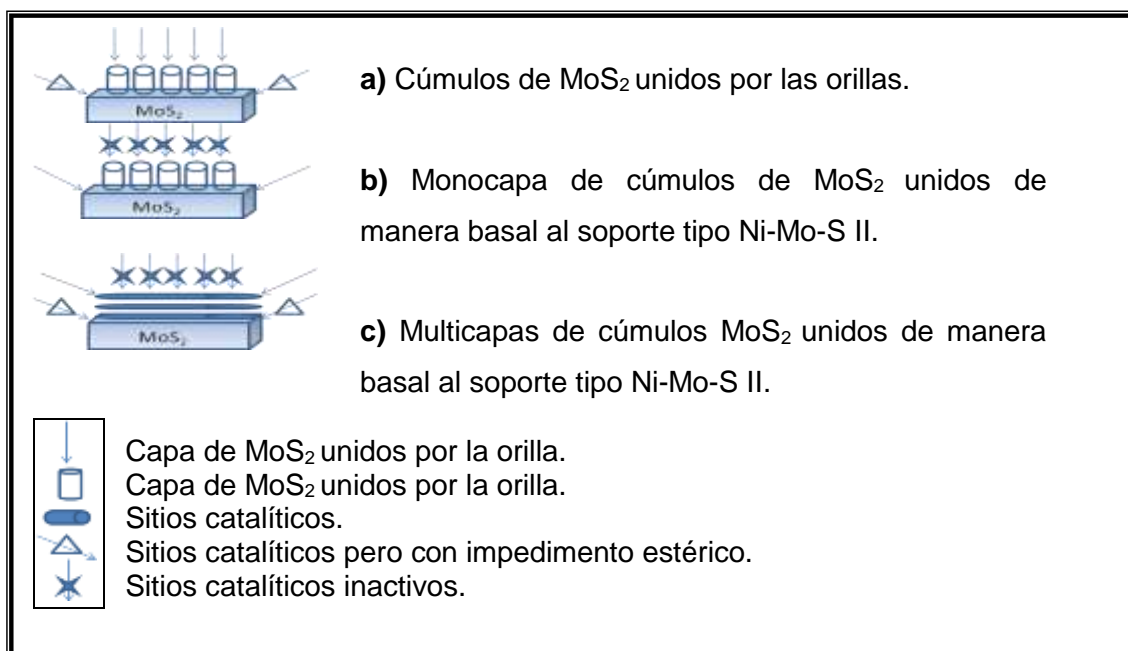


Figura I.2. Representación esquemática de la orientación de los cúmulos de MoS₂ en los soportes [4].

Sakashita [16] reporta que la sulfuración a altas temperaturas afecta el tamaño y la orientación de cúmulos de MoS₂. La figura I.3 es una representación esquemática del arreglo estructural en los estados oxidados, se observa que la orientación de las especies NiMoS depende de las estructuras de los óxidos. En el plano (1) se favorecen las especies poliméricas y tetraédricas de cúmulos de óxidos de molibdeno con enlaces terminales Mo=O, pero después de la sulfuración estos óxidos se transforman en cúmulos de MoS₂ unidos al soporte por las esquinas.

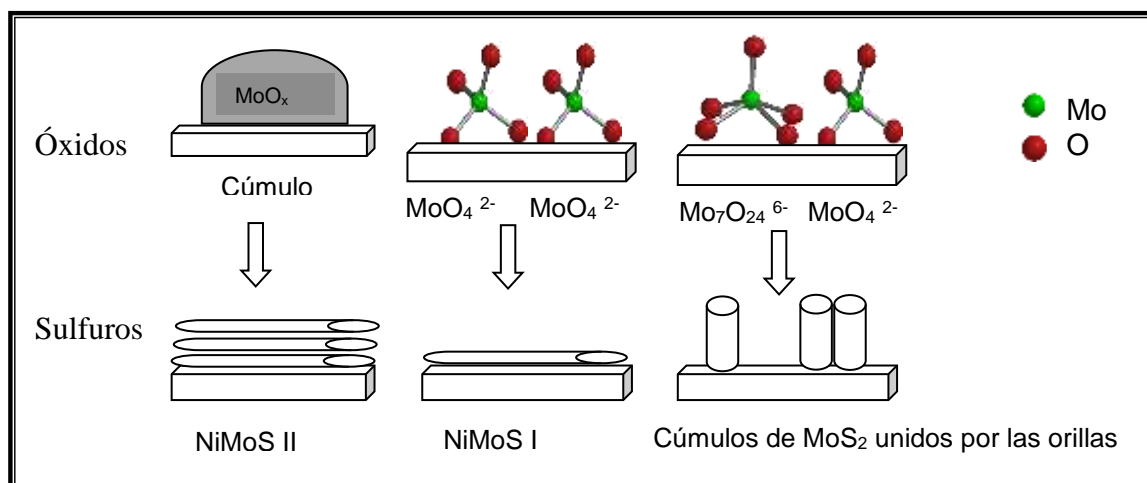


Figura I.3. Representación esquemática de las morfologías de los MoO_x y estructuras “NiMoS” después de la sulfuración [16].

I.II.10. Efecto de las propiedades del soporte en la estructura de las fases activas.

La fase activa Ni-Mo-S debe poseer propiedades físicas y químicas que permitan estabilizar los óxidos de Ni y Mo en fases dispersas o microcristalinas, sin la formación de fases inertes, y debe favorecer la formación de la fase sulfuro (fase activa) dispersa. Asimismo, el soporte debe presentar una textura porosa adecuada para las cargas petroleras (diesel y gasolina), una resistencia mecánica y térmica en las condiciones de reacción y regeneración.

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

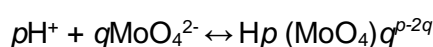
Como se ha mencionado anteriormente, la γ -Al₂O₃ ofrece propiedades texturales y mecánicas interesantes [17]. Sin embargo, al interaccionar con los átomos de Ni o Co de la fase activa del catalizador se pueden formar cúmulos de NiAl₂O₄ (CoAl₂O₄), conduciendo a la pérdida de actividad catalítica. Por otra parte, la interacción ácido–base entre el MoO₃ y el soporte puede favorecer una dispersión alta y estable de las especies de Mo en la fase precursora. Además, el carácter básico del soporte inhibe la formación de carbono sobre la superficie catalítica, con lo que se disminuye la desactivación del catalizador.

Por esta razón se utilizarán catalizadores con 12%Mo y una relación Ni/Ni+Mo=0.3 y 0.4 soportados en Al₂O₃/MnO, con el fin de evaluar el efecto promotor del níquel sobre el proceso de HDS del DBT.

I.II.11. Molibdeno en solución acuosa.

En la primera etapa de la preparación se pone en contacto una solución acuosa con el soporte para que las especies de Mo de la solución de adsorban sobre la superficie del soporte. Por lo cual, es necesario conocer la química de adsorción. El molibdeno y el níquel de la solución experimentas cambio debido al pH de la solución y a la carga superficial del soporte. Diversos estudios potenciométricos y espectrofotométricos de los equilibrios en el pH del Mo⁶⁺, han obtenido datos de los iones monomericos [HMoO₄], H₂MoO₄, de los iones de heptamolibdato [Mo₇O₂₃(OH)]⁵⁻, [Mo₇O₂₂(OH)₂]⁴⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻, y también del ion octamolibdato [Mo₈O₂₆]⁴⁻ [18-23]

Los equilibrios de las diversas condensaciones y reacciones de protonación pueden ser representados por la ecuación general:



Las especies de molibdeno en los catalizadores Ni-Mo soportados, pueden ser similares a aquellas encontradas en solución acuosa. Por esta razón se analizarán el comportamiento de las especies Ni-Mo en solución y las soportadas.

I.III. Objetivo general.

Obtener soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ que permita estabilizar las especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, para que después de ser sulfurados, se tengan catalizadores más activos y selectivos en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

I.III.1. Objetivos específicos.

1. Preparar y caracterizar las soluciones de molibdeno, níquel y níquel-molibdeno por medio de espectroscopia UV-Vis y espectroscopia Raman.
2. Preparar soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ por el método sol-gel.
3. Caracterizar las propiedades físico-químicas de los soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ por medio de fisisorción de nitrógeno, potencial- ζ y espectroscopias de reflectancia difusa UV-Vis y de Raman.
4. Caracterizar las especies de Ni y Mo soportadas en fase óxido por y espectroscopias de reflectancia difusa UV-Vis y de Raman.
5. Evaluar los catalizadores sintetizados en el proceso de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

I.IV. Justificación

Los catalizadores de óxidos de Ni y Mo soportados en γ -Al₂O₃ requieren ser mejorados para alcanzar los límites de 10 ppm de azufre en peso en gasolinas y diesel. Se espera que la adición de MnO al Al₂O₃ permita obtener soportes que estabilicen las especies [MoO₄]²⁻, [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y [Mo₈O₂₆]⁴⁻, para que después de ser sulfurados, se tengan catalizadores más activos y selectivos hacia la ruta de desulfuración directa en la que exista un menor consumo de H₂.

I.V. Bibliografía.

- [1] SEMARNAT, Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales. (2010). Situación del medio ambiente en México: Compendios de estadísticas ambientales. Informe.
- [2] Badillo, M.A. (2009). Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo soportados en MgO-Al₂O₃, para mejorar el proceso de hidrosulfuración de gasolinas y diesel. Tesis de licenciatura. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- [3] Sabatier, P. (1993). *Catalysis in Organic Chemistry*, The Library Press.
- [4] Topsoe, H., Clausen, B.S., Massot, F.E. (1996). *Hidrotreating catalysis*. Ed. Springer Berlin. 114-127.
- [5] Shaker, H., Kinga, A.M., Steven, L.S., Can, E. *Fuels and Fuel Processing*.
- [6] Topsoe, H., Clausen, B.S., Candia, R., Wivel, C., Morup, S. (1981). *J. Catal.*, 68, 433.
- [7] Song, T., Zhang, Z., Chen, J., Ring, Z., Yang, H., Zheng, Y. (2006). *Energy & Fuels*. 20, 2344-2349.
- [8] Vante, N.A. (2003). "Electroquímica y electrocatálisis" [e-libro.net], 142.
- [9] Hamid A.A. (2009). *The Arabian Journal for Science and Engineering*. 34(1A).
- [10] Brock, S.L., Sanabria, M., Nair, J., Suib, S.L., Ressler, T. (2001). *J. Phys. Chem.* 105, 5404-5410.
-
-

-
-
- [11] Kijlstra, W.S., Poels, E.K., Blik and Alfred, B. (1997). *J. Phys. Chem.* 101, 309-316.
- [12] Beyrich, J.; Gautschi, W.; Regenass y Wiedmann. (1979). *Comp. Chem. Eng.* 3, 161.
- [13] Wachs, I.E. (1992). *Characterization of Catalytic Materials*, (Ed) Lee E. Fitzpatrick (Managing editor) Butter Worth-Heinemann, United States.
- [14] Zi Fenglan, Yan Jingfeng, Yang Pengcheng, Wang Xuekai, Guo Hongyoua and Wu Nianzu, *J. Mater. Chem.*, 2003, 13, 1206–1209
- [15] Breyse, M., Geantet, C., Afanasiev, P., Blanchard, J., Vrinat, M. (2008). *Catalysis Today*. 130, 3–13
- [16] González, R.D., López, T., Gómez, R. (1997). *Catal. Today*. 35, 293.
- [17] Hattori, H. (1995). *Chem. Rev.* 95, 537.
- [18] Brown, P.L., Shving, M.E., Svlva, R.N. (1987). *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 2149.
- [19] Aveston, E.W. Anacker, J.S. Johnson. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 735-746.
- [20] Ozeki, Kihara, H., Hikime, S. (1987). *Anal. Chem. (USA)*. 59, 945-950.
-
- [21] Cruywagen, Heyns, J. (1987). *Inorg. Chem.* 26, 2569-2572.
- [22] Cruywagen, J.J. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 552-554.
- [23] Aveston, J., Anacker, E.W., Johnson, J.S. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 735-746.
-
-



CAPÍTULO II
RESULTADOS Y DISCUSIÓN:
ESPECIES EN SOLUCIÓN



II.I. Níquel, Molibdeno y Níquel-Molibdeno en solución acuosa.

En este capítulo se presenta un estudio en base a los diagramas de zonas de predominio calculados mediante el programa Hidra Medusa. Además, se analizan los espectros Raman y los espectros UV-Vis de las soluciones de Ni, Mo y Ni-Mo que se prepararon.

Durante la síntesis de un catalizador es importante conocer las especies de Ni y Mo que se depositaron después de la impregnación. Ya que estas especies dependen de la interacción Ni-Mo-soporte. El molibdeno en solución, puede estar depositado en forma de $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, mientras que las especies en solución de níquel $^{2+}$ como $[\text{NiO}_6]^{10-}$, $[\text{NiO}_4]^{6-}$, $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{OH})]^+$.

Durante la impregnación, las especies de Ni y Mo deben interactuar entre ellas más fuertemente que con el soporte, i.e. no tener interacciones Ni-soporte ó Mo-soporte. Estas interacciones son estudiadas desde las soluciones de impregnación, los diagramas de especie predominio permiten predecir los polioxometalatos de Mo y especies de Ni en función del pH de la solución. Los óxidos de níquel-molibdeno soportados poseen humedad en condiciones ambientales. Por lo que, las especies hidratadas de óxido de molibdeno o níquel superficiales pueden ser similares a aquellas encontradas en disoluciones acuosas [1].

II.II. Determinación de especies de molibdeno en solución.

Para el molibdeno hay dos tipos de reacción de polimerización. La primera es la preservación de la geometría local tetraédrica, que va de monómeros a dímeros a trímeros, etc. La segunda involucra la expansión de coordinación a octaédrica, que es de monómeros a hexámeros o monómeros a heptámeros, etc. En ambas existe un intercambio de átomos de oxígeno [2].

A continuación se presentan algunos resultados de equilibrios de especies mono y polinucleares del Mo^{6+} en solución acuosa. En base a los datos de cada estudio se realizó un diagrama de zonas de predominio utilizando el programa llamado "Hydra Medusa".

El Diagrama de Zonas de Predominio (DZP) ayudó a determinar la especie de molibdeno en solución en función al pH y a la concentración.

Brown y colaboradores [2], investigaron las especies de molibdeno en solución acuosa. Los resultados de estos autores se resumen en la Tabla II.1. Las soluciones que utilizaron se prepararon a partir de molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) con una concentración 0.04M. Los resultados se analizaron mediante espectroscopia de absorción atómica.

Tabla II.1. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Brown y colaboradores [2].

log β	H ⁺	Mo	Especie	Equilibrio
3.92	1	1	[HMoO ₄] ⁻	H ⁺ + [MoO ₄] ²⁻ = [HMoO ₄] ⁻
8.09	2	1	H ₂ MoO ₄	2H ⁺ + [MoO ₄] ²⁻ = H ₂ MoO ₄
52.49	8	7	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻	8H ⁺ + 7 [MoO ₄] ²⁻ = [Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ + 4H ₂ O
57.57	9	7	[HMo ₇ O ₂₄] ⁵⁻	9H ⁺ + 7 [MoO ₄] ²⁻ = [HMo ₇ O ₂₄] ⁵⁻ + 4H ₂ O
61.33	10	7	[H ₂ Mo ₇ O ₂₄] ⁴⁻	10H ⁺ + 7 [MoO ₄] ²⁻ = [H ₂ Mo ₇ O ₂₄] ⁴⁻ + 4H ₂ O
64.96	11	7	[H ₃ Mo ₇ O ₂₄] ³⁻	11H ⁺ + 7 [MoO ₄] ²⁻ = [H ₃ Mo ₇ O ₂₄] ³⁻ + 4H ₂ O
73.18	12	8	[Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻	12H ⁺ + 8 [MoO ₄] ²⁻ = [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ + 6H ₂ O
79.15	12	10	[Mo ₁₀ O ₃₄] ⁸⁻	12H ⁺ + 10 [MoO ₄] ²⁻ = [Mo ₁₀ O ₃₄] ⁸⁻ + 6H ₂ O

En la figura II.1 se presenta la especie [Mo₁₀O₃₄]⁸⁻ que se ha identificado en estado sólido, sin embargo es posible que su estructura se modifique cuando esta se disuelve en agua [2].

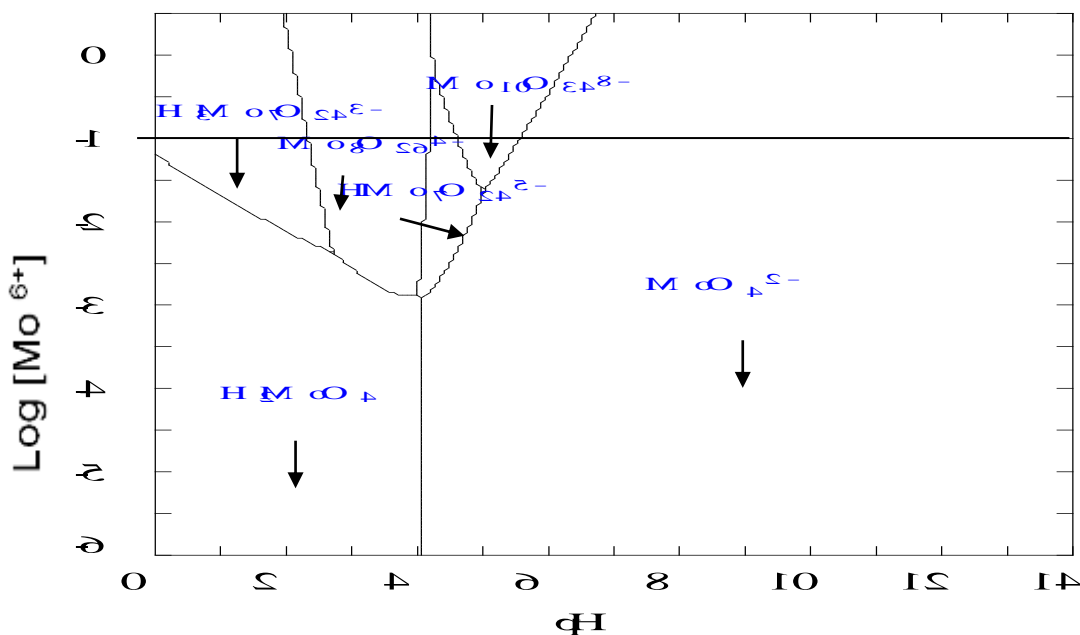


Figura II.1. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$ y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Cruywagen [3], realizó el análisis de equilibrio del molibdeno por valoración potenciométrica a 25°C, en un rango de pH de 6.5 a 2. Las soluciones se prepararon con agua desionizada, utilizando molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), que fue titulado con una solución de ácido clorhídrico (HCl). El cloruro de sodio se utiliza para mantener la concentración de cloruros en las soluciones a 1.0M.

Tabla II.2. Especies de molibdeno encontrados en los estudios de Cruywagen [3].

log β	H ⁺	No. Mo	Especie	Equilibrio
3.56	1	1	$[\text{HMoO}_4]^-$	$\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMoO}_4]^-$
7.33	2	1	H_2MoO_4	$2\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = \text{H}_2\text{MoO}_4$
52.60	8	7	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	$8\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$
57.52	9	7	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	$9\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$
60.82	10	7	$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	$10\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
71.57	12	8	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$12\text{H}^+ + 8 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$

En la figura II.2 se presenta la especie $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ que fue confirmada en los estudios posteriores de molibdeno.

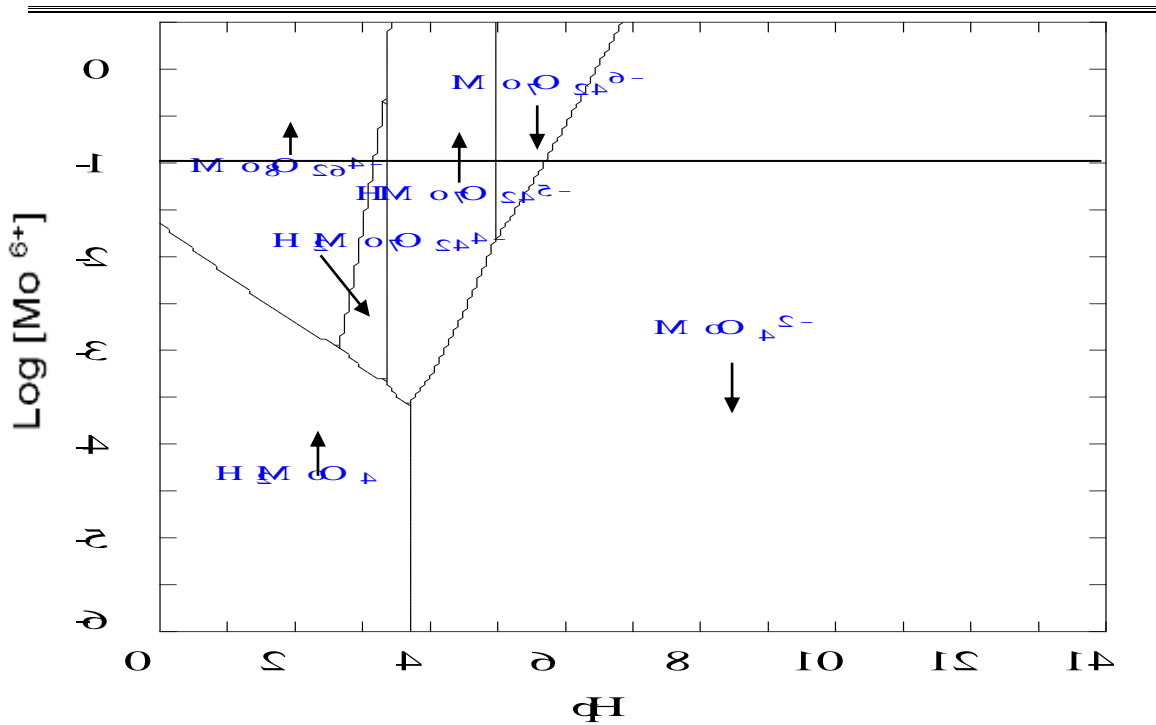


Figura II.2. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Ozeki y colaboradores [4], utilizaron molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se tituló con una solución de ácido clorhídrico (HCl), en un rango de pH de 7.2 a 2.1. Añadieron cloruro de litio (LiCl) 3.0M, a fin de mantener una fuerza iónica constante y nitrato de potasio (KNO_3) 0.1M, a fin de obtener la máxima intensidad de referencia en los espectros de Raman.

Tabla II.3. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Ozeki y colaboradores [4].

log β	H ⁺	Mo	Especie	Equilibrio
53.18	8	7	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	$8\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$
56.00	9	7	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	$9\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$
69.73	12	8	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$12\text{H}^+ + 8 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$

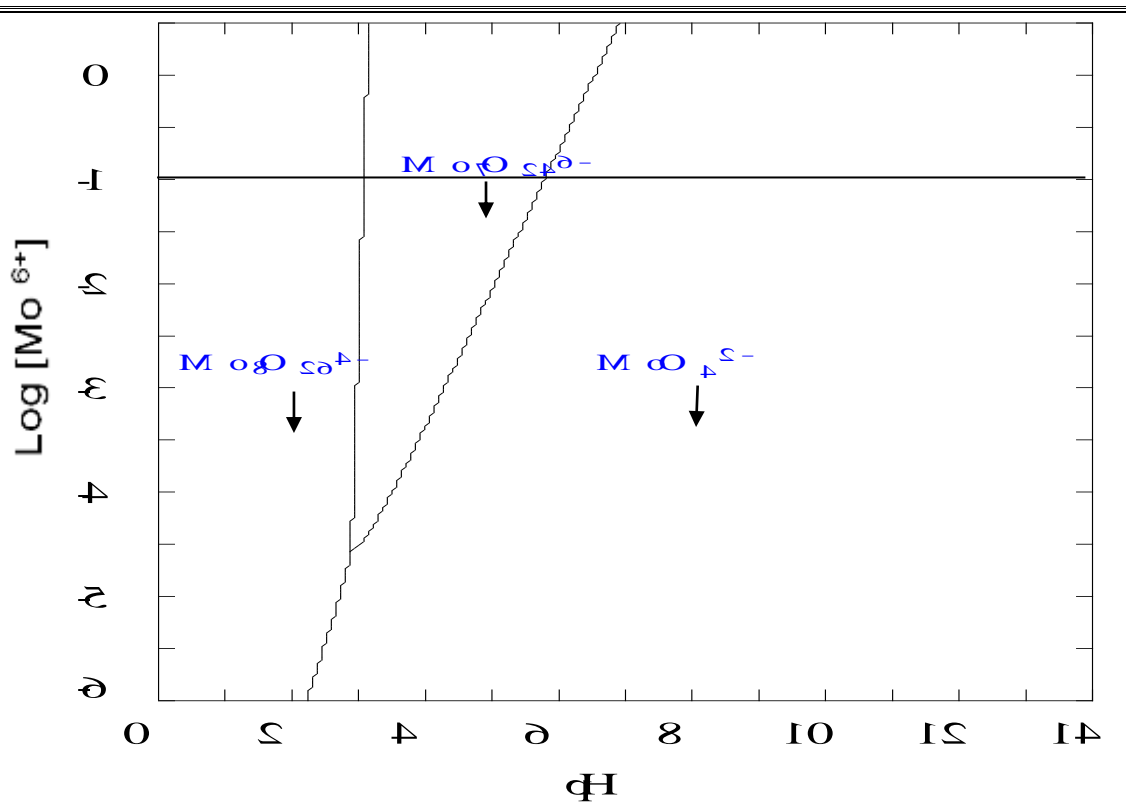


Figura II.3. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Cruywagen y Heyns [5] utilizaron molibdato de sodio ($\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Realizaron titulaciones espectrofotométricas en un rango de pH de 2.3 a 6.1 y 25°C.

Tabla II.4. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Cruywagen y Heyns [5].

log β	H ⁺	Mo	Especie	Equilibrio
3.42	1	1	$[\text{HMoO}_4]^-$	$\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMoO}_4]^-$
7.2	2	1	H_2MoO_4	$2\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = \text{H}_2\text{MoO}_4$
14.36	3	2	$[\text{HMo}_2\text{O}_7]^-$	$3\text{H}^+ + 2 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMo}_2\text{O}_7]^- + \text{H}_2\text{O}$
52.8	8	7	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	$8\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$
57.7	9	7	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	$9\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$
58.6	10	7	$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	$10\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$
71.7	12	8	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$12\text{H}^+ + 8 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$

El tratamiento cuantitativo de los datos espectrofotométricos proporciona una evidencia de las especies de molibdeno en solución acuosa que se muestran en la figura II.4.

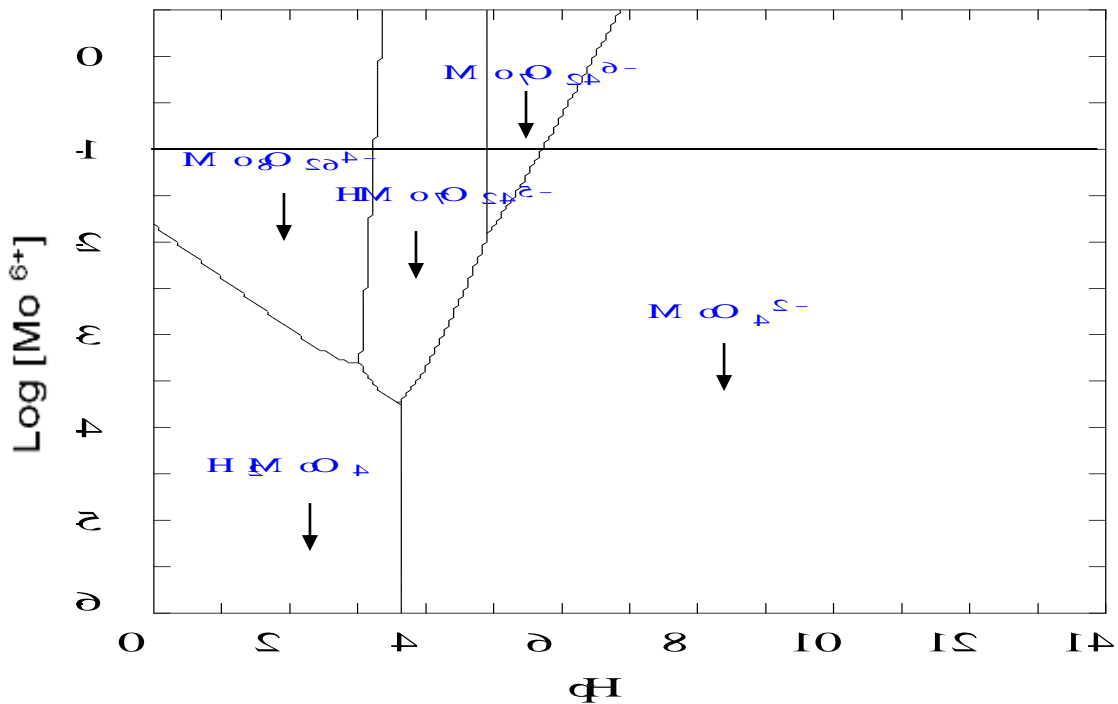


Figura II.4. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Aveston y colaboradores [6] analizaron las soluciones de molibdato por equilibrios de ultra-centrifugación, valoración potenciométrica y por espectroscopia Raman. Para las determinaciones se utilizó molibdato de sodio, paramolibdato de amonio, cloruro de sodio y cloruro de litio.

Tabla II.5. Especies de molibdeno encontradas en los estudios de Aveston y colaboradores [6].

log β	H ⁺	Mo	Especie	Equilibrio
3.52	1	1	$[\text{HMoO}_4]^-$	$\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMoO}_4]^-$
7.26	2	1	H_2MoO_4	$2\text{H}^+ + [\text{MoO}_4]^{2-} = \text{H}_2\text{MoO}_4$
52.8	8	7	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	$8\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$
57.42	9	7	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	$9\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-} + 4\text{H}_2\text{O}$
60.84	10	7	$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	$10\text{H}^+ + 7 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-} + 4\text{H}_2\text{O}$

71.56	12	8	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$12\text{H}^+ + 8 [\text{MoO}_4]^{2-} = [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} + 6\text{H}_2\text{O}$
-------	----	---	-----------------------------------	--

El diagrama de zonas de predominio de la figura II.5 muestra que las especies de molibdeno son similares que las encontradas por Cruywagen [3].

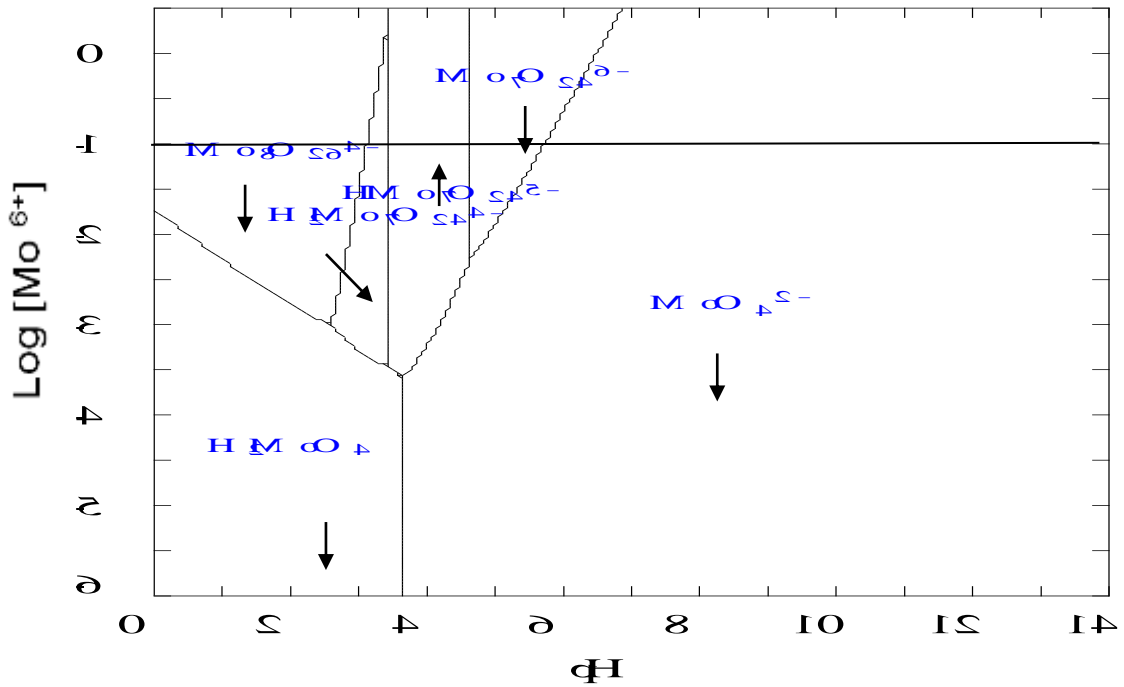


Figura II.5. Diagrama de zona predominio que muestra las zonas en donde predominan las especies; $[\text{MoO}_4]^{2-}$, $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$, $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ y el $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ en solución, a una concentración de 0.1M.

Con base en los diagramas den zona predominio obtenidos anteriormente, se tomó como referencia el estudio de Cruywagen [3] y Aveston [6], en los cuales los diagramas son similares. Esto ayudó obtener un rango de pH y de concentración para asignar las especies de molibdeno en solución.

Tabla II.6. Comparación de Log β de las especies de molibdeno en solución acuosa.

Especies	Referencias				
	2	3	4	5	6
$[\text{HMoO}_4]^-$	3.92	3.56	-	3.42	3.52
H_2MoO_4	8.09	7.33	-	7.20	7.26
$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	52.49	52.60	53.18	52.80	52.80
$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	57.57	57.52	56.00	57.70	57.42
$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	61.33	60.82	-	58.60	60.84

$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	73.18	71.57	69.73	71.70	71.56
$[\text{H}_3\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{3-}$	64.96	-	-	-	-
$[\text{Mo}_{10}\text{O}_{34}]^{4-}$	79.15	-	-	-	-
$[\text{HMo}_2\text{O}_7]^-$	-	-	-	14.36	-

II.II.1. Preparación de Mo en solución.

El molibdeno en solución acuosa se preparó a partir de heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0.3M. La solución se ajustó a un pH de 9 utilizando (NH_4OH) 1.0M con la finalidad de formar en la solución la especie monomérica de molibdeno $[\text{MoO}_4]^{2-}$, con la que se buscó pasar de monómeros a heptámeros, octámeros etc. Por otro lado, la solución también se tituló con ácido nítrico (HNO_3) 1.0M para formar los heteropolioxometalatos de molibdeno a diferentes pH.

Algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular son: la espectroscopía Raman y la espectroscopia de reflectancia difusa ultravioleta-visible (ERD-UV-Vis).

II.II.2. Espectroscopia Raman.

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR (Perkin Elmer), equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. Las muestras se colocaron en celdas de cuarzo.

II.II.3. Caracterización mediante espectroscopia Raman de las soluciones de Mo.

La espectroscopia Raman permitió estudiar las especies de molibdeno en la región comprendida de 1300 a 100 cm^{-1} a pH de 5.5, 5.1, 4.3, 3.5 y 3.1. La asignación de las especies se realizó en base a la figura II.2 y II.5 a una concentración de 1.0M. Los cinco espectros Raman muestran una banda a 1045 cm^{-1} que corresponden a los iones NO_3^- [1,7,10].

Las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer los modos de vibración de los enlaces Mo-O. Las bandas Raman en las regiones entre 890-1000 y 830-970 cm^{-1} son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O, respectivamente [1,8,9,10]. Las bandas a 560 y 150 nm son asignadas al modo de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente [1,10]. Sin embargo, en la región de 500-100 cm^{-1} las bandas de

modos de vibración de Mo-O-Mo, se traslapan por las generadas por las vibraciones Si-O-Si de la celda de cuarzo. Por esta razón, dichas bandas no se describirán.

En la figura II.6 se presenta el espectro Raman a pH=5.1, que muestra bandas a 937 y 915 cm^{-1} . La banda a 937 cm^{-1} puede atribuirse al ión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ [6], donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (O_h). La señal a 915 cm^{-1} indica la presencia del ión $[\text{MoO}_4]^{2-}$ con simetría de coordinación tetraédrica (T_d).

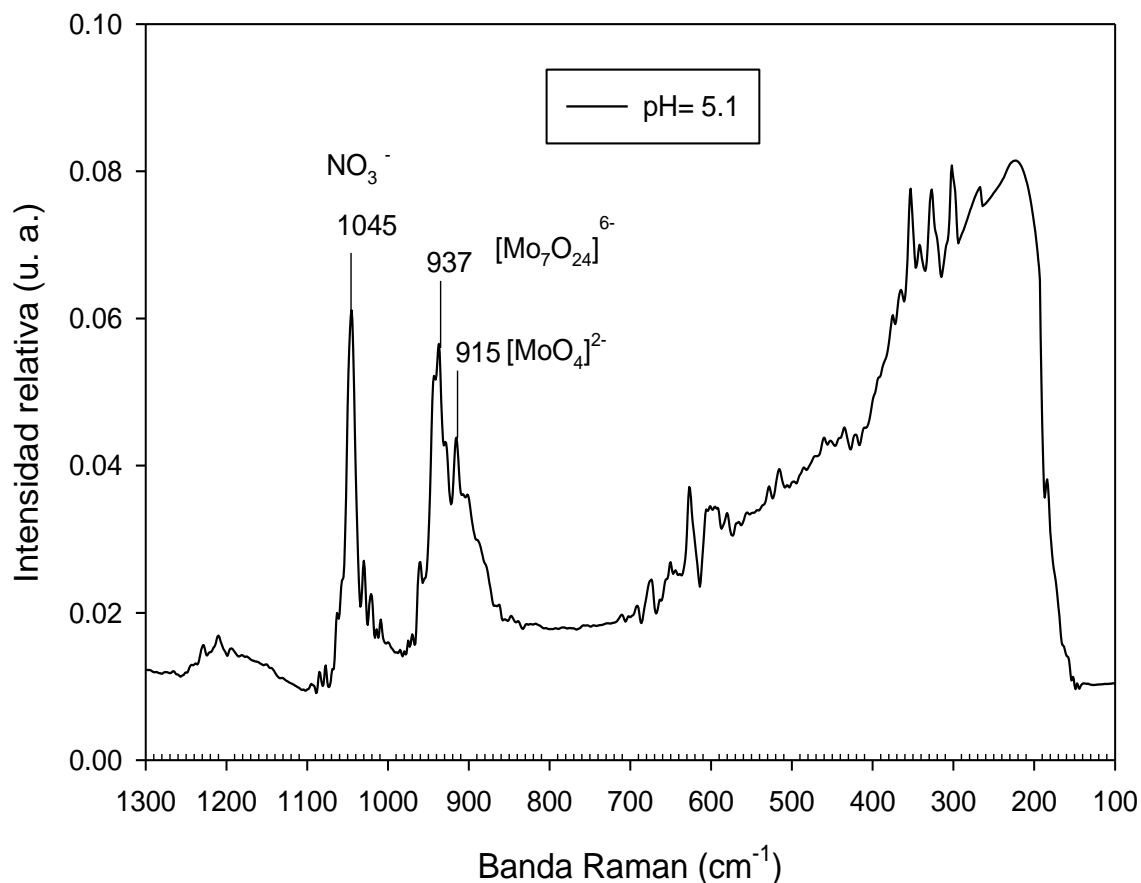


Figura II.6. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con pH=5.1 y T=25°C.

En la figura II.7 se presenta el espectro Raman a pH=4.3, que muestra bandas a 942 cm⁻¹, se atribuye al ión [HMo₇O₂₄]⁵⁻, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (O_h).

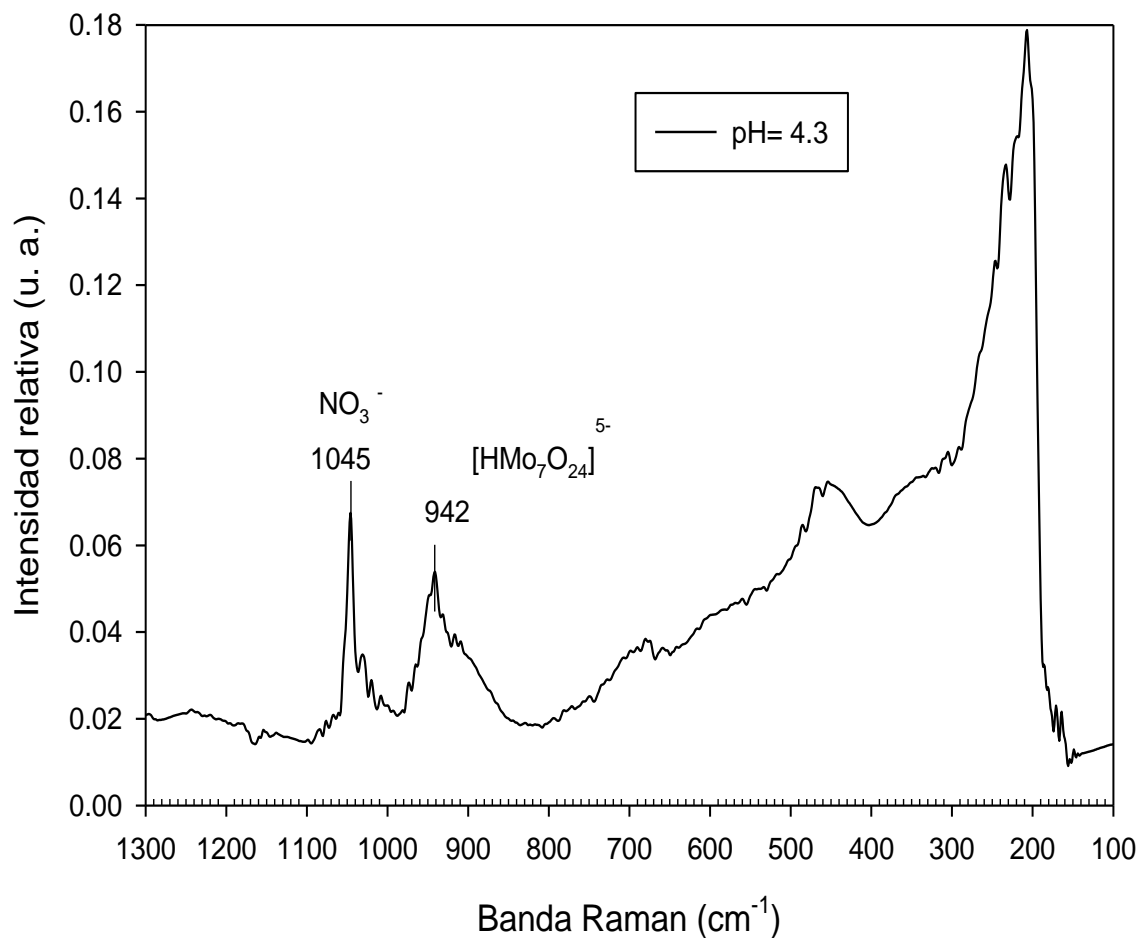


Figura II.7. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con pH=4.3 y T=25°C.

En la figura II.8 se presenta el espectro Raman a pH=3.5, que presenta una banda a 949 cm⁻¹ que se atribuye al ión [H₂Mo₇O₂₄]⁴⁻, en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (O_h).

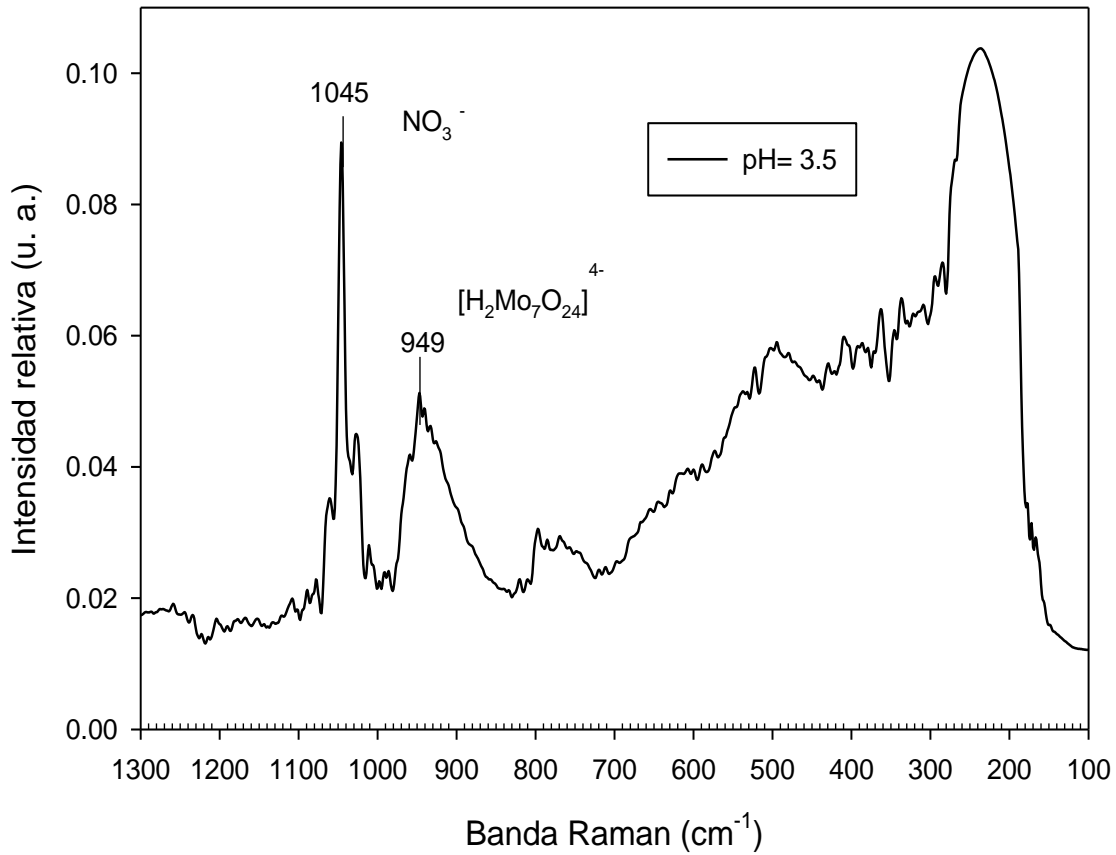


Figura II.8. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con pH=3.5 y T=25°C.

En la figura II.9 se presenta el espectro Raman a pH=3.1, que presenta una banda a 960 cm⁻¹ la cual se asocia a la especie [Mo₈O₂₆]⁴⁻ [1, 6,10], en donde el molibdeno posee una simetría de coordinación octaédrica (O_h) [4].

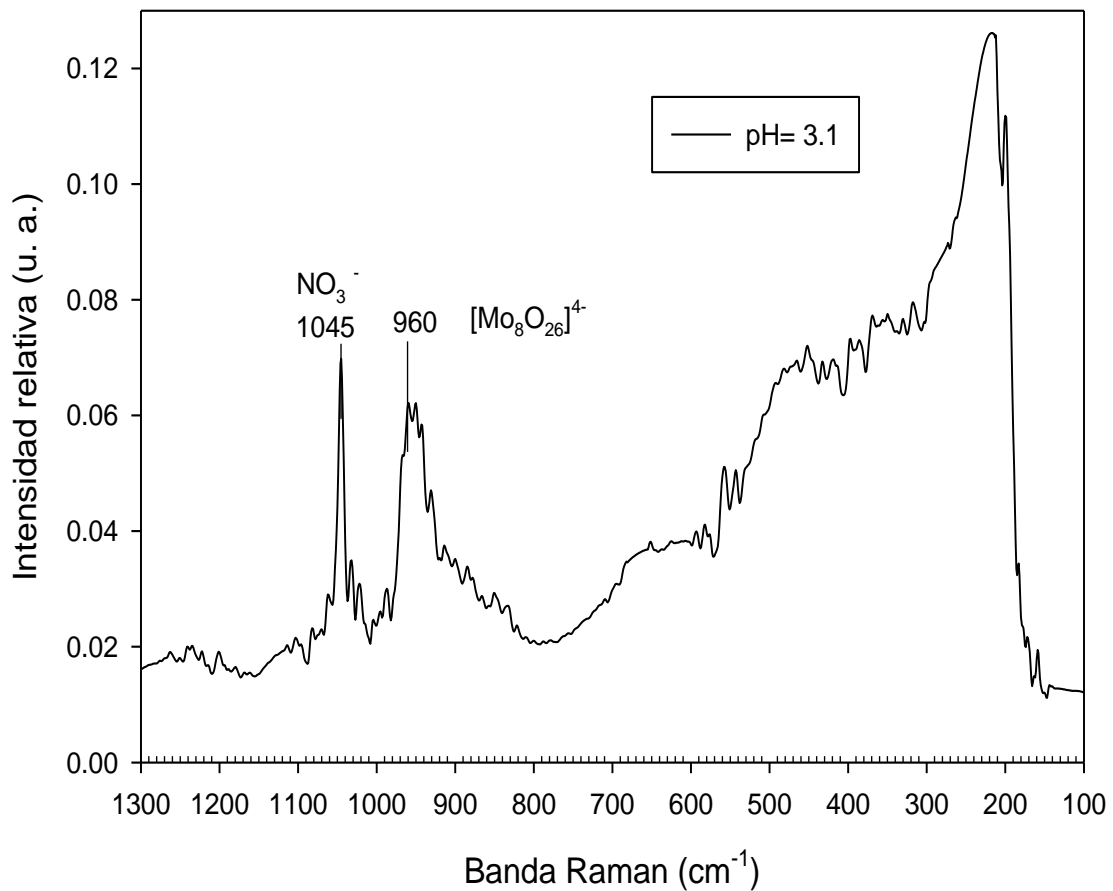


Figura II.9. Espectro Raman de la solución acuosa de heptamolibdato de amonio en agua desionizada con pH=3.1 y T=25°C.

Con base a los resultados obtenidos se puede observar que al disminuir el pH, las bandas Raman se van desplazando a longitudes mayores. Así obtenemos la especie $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{MoO}_4]^{2-}$ a pH 5.1, $[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$ a pH 4.3, $[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$ a pH 3.5 y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ a pH 3.1, con bandas a 937, 942, 949 y 960 cm^{-1} respectivamente.

II.III. Determinación de especies de Ni en solución.

Para el análisis de zonas de predominio de níquel $^{2+}$ se tomaron los valores que utiliza el programa llamado "Hidra Medusa". Los $\log \beta$ se obtuvieron a 25°C y P=1 bar.

Tabla II.7. Valores de log β de Hidra Medusa y los equilibrios propuestos para cada especie de níquel.

log β	OH ⁻	[Ni] ²⁺	Especie	Equilibrio
20.01	2	1	Ni(OH) ₂	2OH ⁻ + [Ni] ²⁺ = Ni(OH) ₂
29.7	3	1	[Ni(OH) ₃] ⁻	3OH ⁻ + [Ni] ²⁺ = [Ni(OH) ₃] ⁻
45.0	4	1	[Ni(OH) ₄] ²⁻	4OH ⁻ + [Ni] ²⁺ = [Ni(OH) ₄] ²⁻
9.8	1	2	[Ni ₂ OH] ³⁺	OH ⁻ + 2 [Ni] ²⁺ = [Ni ₂ OH] ³⁺
27.9	4	4	[Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺	4OH ⁻ + 4 [Ni] ²⁺ = [Ni ₄ (OH) ₄] ⁴⁺
9.5	1	1	[NiOH] ⁺	OH ⁻ + [Ni] ²⁺ = [NiOH] ⁺

Para el estudio del níquel en solución acuosa se tomó la figura II.10 como referencia para la determinación de las especies. La determinación se realizó en la zona del [Ni]²⁺.

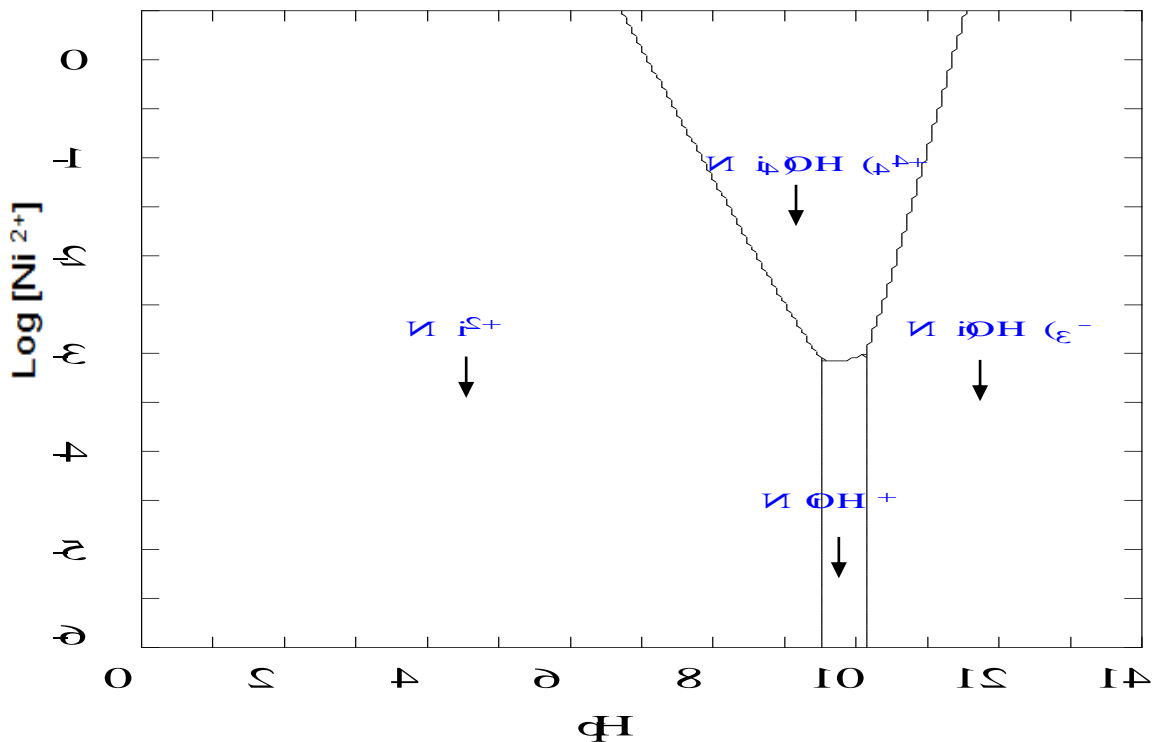


Figura II.10. Diagrama de zona predominio realizado en Hidra Medusa que muestra las zonas en que predominan las especies [Ni]²⁺, [Ni₄(OH)₄]⁴⁺, [Ni(OH)₃]⁻, y el [NiOH]⁺ en solución.

II.III.1. Preparación de la solución de Ni.

La solución de níquel se preparó a partir de nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂•6H₂O) a una concentración de 0.01M. Se ajusta a un pH de 9 utilizando (NH₄OH) 1.0M

posteriormente se tituló con ácido nítrico (HNO_3) 1.0M a diferentes valores de pH. Las soluciones fueron analizadas por espectroscopia de reflectancia difusa EDR-UV-Vis.

II.III.2. Espectroscopia 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.

II.III.3. Caracterización por espectroscopia de absorbancia UV-Visible de las soluciones de Ni.

Los espectros UV-Vis de las soluciones de níquel fueron obtenidos en la región obtenida entre 200-1100 nm (figura II.11).

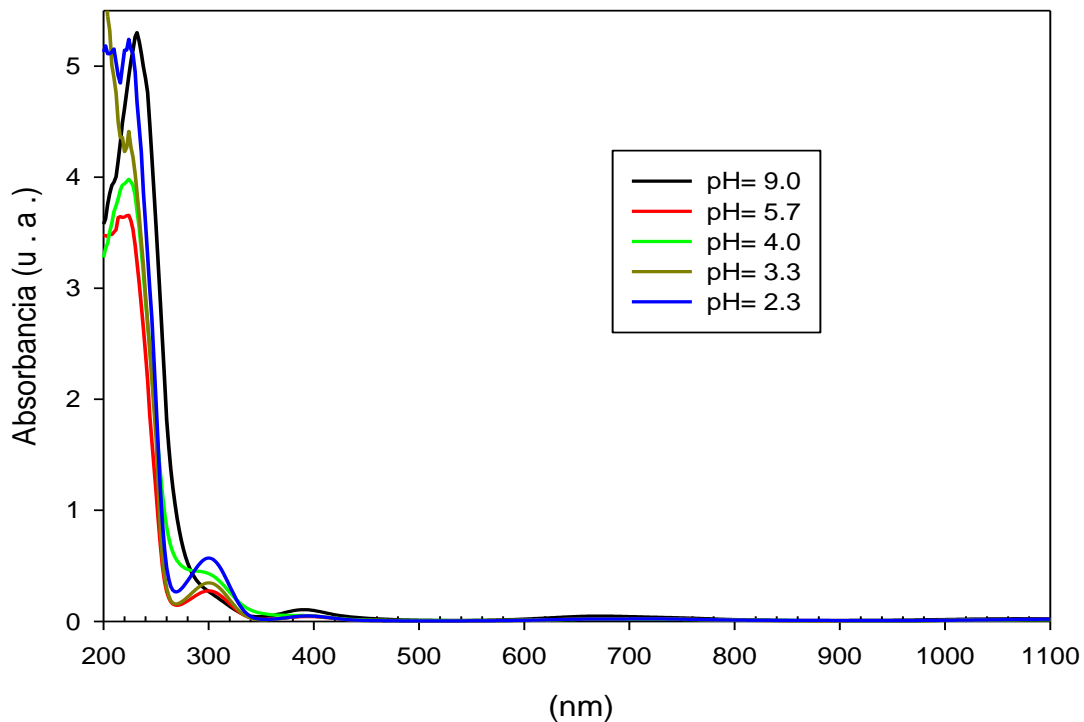


Figura II.11. Espectros de absorción EDR (UV-Vis) de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en función del pH, de 200 a 1100 nm.

Sin embargo, para realizar el análisis de la simetría de las especies del níquel se estudio en la región de 350-1100 nm y de 550-850 nm, debido a que no se logrón observar correctamente.

En la figura II.12 se observan las bandas de las soluciones realizadas a pH 2.3, 3.3, 4, 5.7 y 9. Los cuales presentan una señal a 390 y 395 nm que corresponde al hexa-aquo-complejo de níquel $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [11].

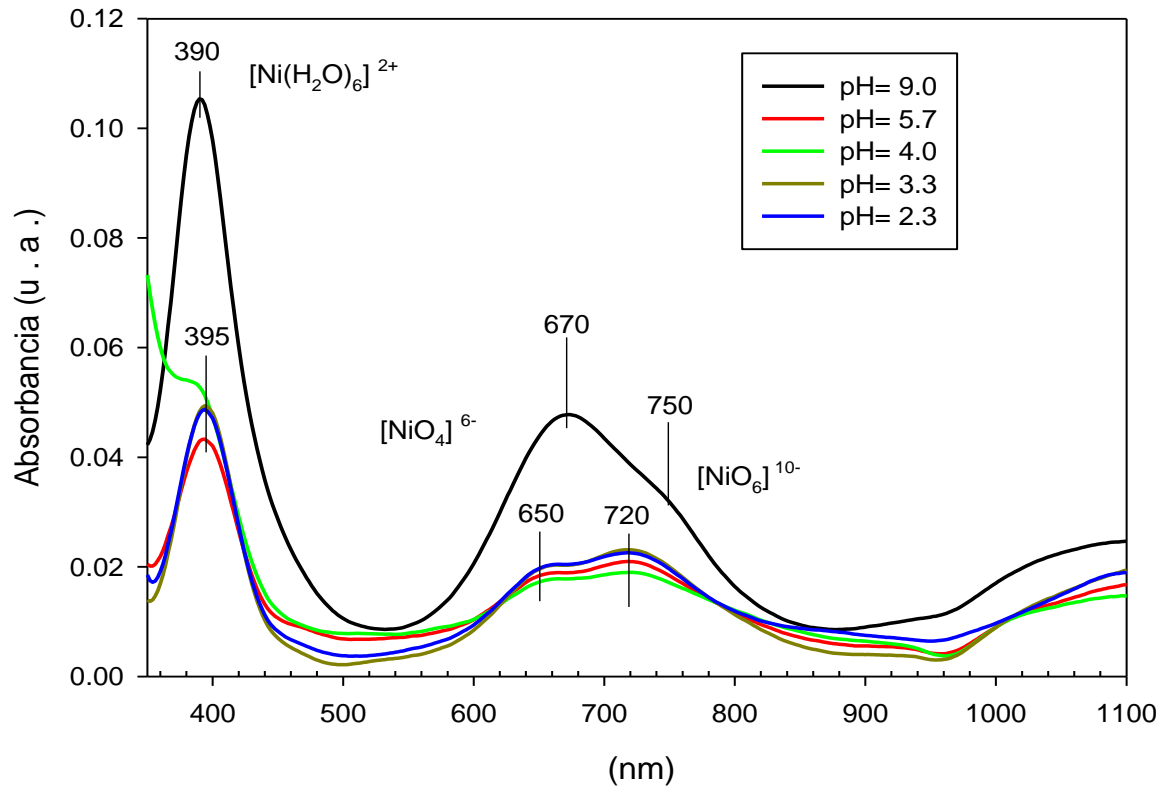


Figura II.12. Espectro de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en agua desionizada en función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

Se hizo una ampliación en la región comprendida de 550 a 850 nm para observar a detalle el comportamiento de las soluciones.

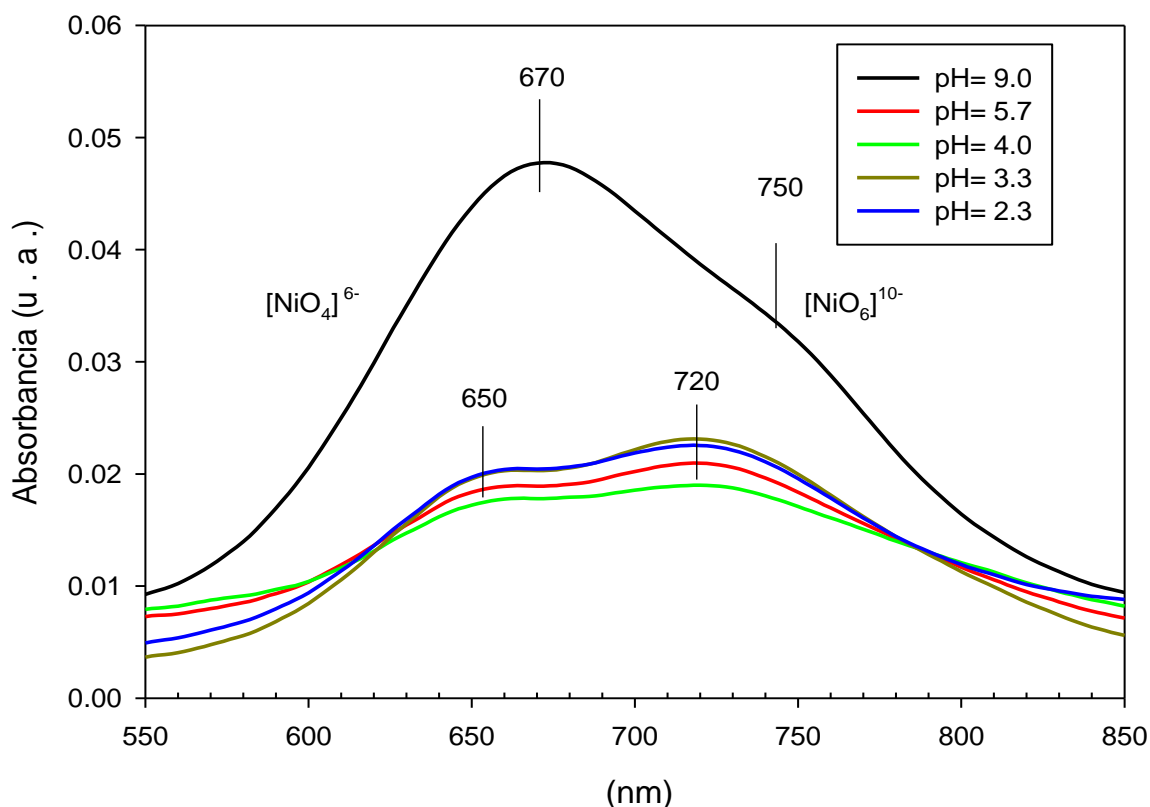


Figura II.13. Espectro de absorbancia UV-Vis de las soluciones acuosas de nitrato de níquel en agua desionizada en la región de 550-850 nm.

Las bandas alrededor de 650 y 670 nm se asignaron al complejo $[\text{NiO}_4]^{6-}$, ión $[\text{Ni}]^{2+}$ con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 720 y 750 nm se asignaron al complejo $[\text{NiO}_6]^{10-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica. Estas especies de Ni se mantienen en el rango de pH del 2.3 a 5.7. La banda a 720 nm es más intensa que la de 650 nm. Por el contrario en espectro de la solución a pH=9 la banda que prevalece es la que se encuentra alrededor de 670 nm. Por lo tanto la especie $[\text{NiO}_6]^{10-}$ prevalece a pH de 2.3 a 5.7 y a pH=9 la especie que prevalece es la $[\text{NiO}_4]^{6-}$.

II.IV. Determinación de especies de Ni-Mo en solución.

Para asignar las especies de molibdeno se utilizó el DZP (figura II.5) con datos obtenidos por Aveston [6], y para las especies de níquel se empleó el DZP (figura II.10).

II.IV.1. Preparación de Ni-Mo en solución.

La solución acuosa de níquel-molibdeno se preparó a partir de nitrato de níquel ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0.01M y heptamolibdato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) a una concentración de 0.03M. Se ajusta a un pH de 9 utilizando (NH_4OH) 1.0M para formar la especie monomérica del molibdeno $[\text{MoO}_4]^{2-}$. Se tituló con ácido nítrico (HNO_3) 1.0M para formar las especies de níquel y molibdeno en función del pH.

II.IV.2 Caracterización por espectroscopia de absorbancia UV-Visible de las soluciones de Ni-Mo.

Los espectros UV-Vis de las soluciones níquel-molibdeno fueron obtenidas en la región comprendida entre 200-1000 nm (figura II.14). Sin embargo, para realizar el análisis correcto de las especies de níquel presentes en la solución, los espectros obtenidos se estudiaron de manera separada. El primero (figura II.15) comprendió de 200 a 400 nm para observar las especies y simetría del molibdeno en función del pH. El segundo (figura II.16) comprenderá de 400 a 1000 nm para observar las especies y simetría del níquel en función del pH.

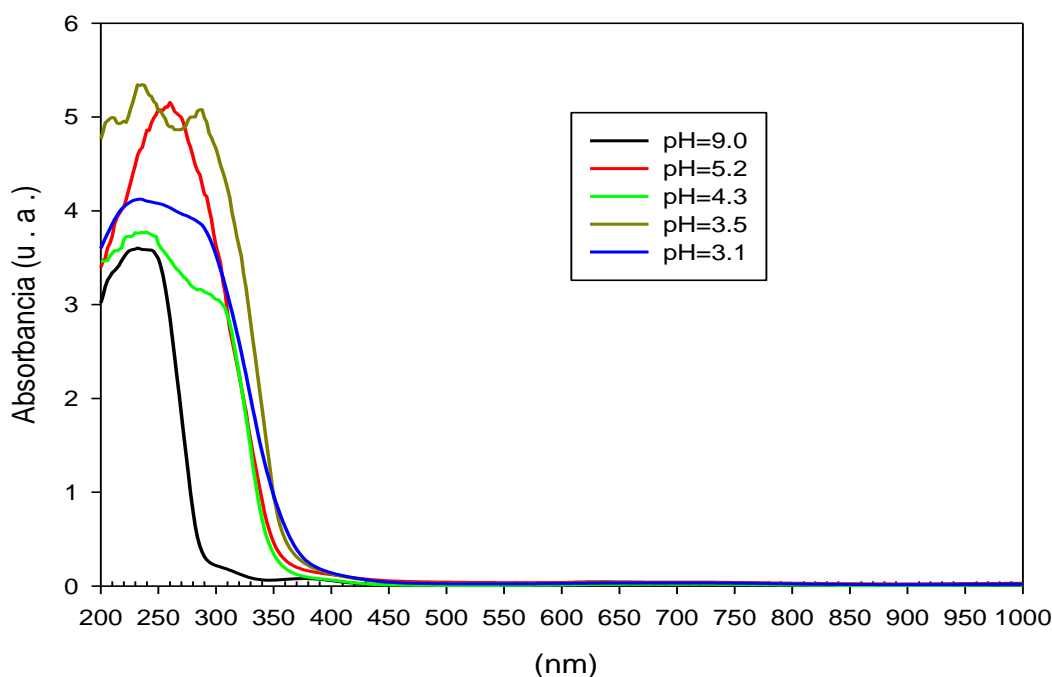


Figura II.14. Espectros UV-Vis de las soluciones de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en agua desionizada en función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

En la figura II.15 se presentan los espectros UV que comprende de 200-400 nm para observar las especies y simetría del molibdeno en solución acuosa.

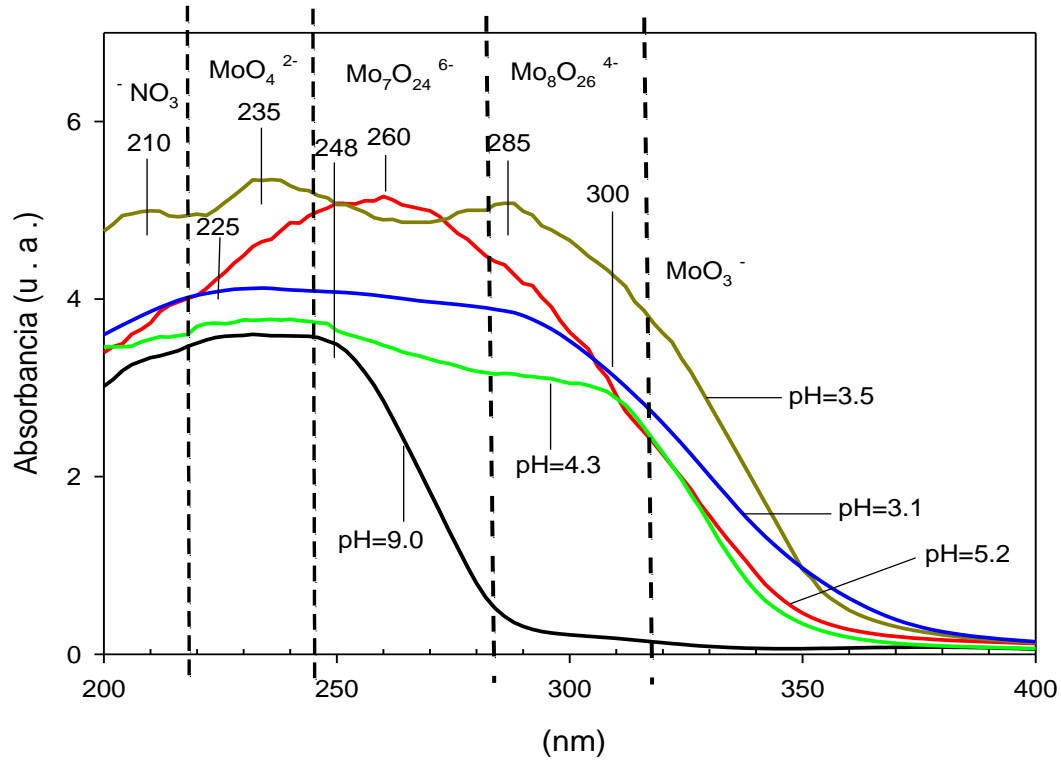


Figura II.15. Espectros de absorción (200-400 nm) de las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en agua desionizada, en función del pH, a $T=25^{\circ}\text{C}$.

La solución níquel-molibdeno presenta bandas a 285 y 300 nm corresponden al ión $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ con simetría de coordinación octaédrica. A 248 y 260 nm corresponde al ión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. A 225 y 235 nm corresponde al ión $[\text{MoO}_4]^{2-}$. A 210 nm corresponde al ión $[\text{NO}_3]^-$.

En la figura II.16 se presentan los espectros UV-Vis que comprende de 400-1000 nm para observar las especies y simetría del níquel. Se presentan en bandas alrededor de 620 y 650 nm se asignan al complejo $[\text{NiO}_4]^{6-}$, ión Ni^{2+} con simetría de coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 720 nm se asignan al complejo $[\text{NiO}_6]^{10-}$, ión Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica.

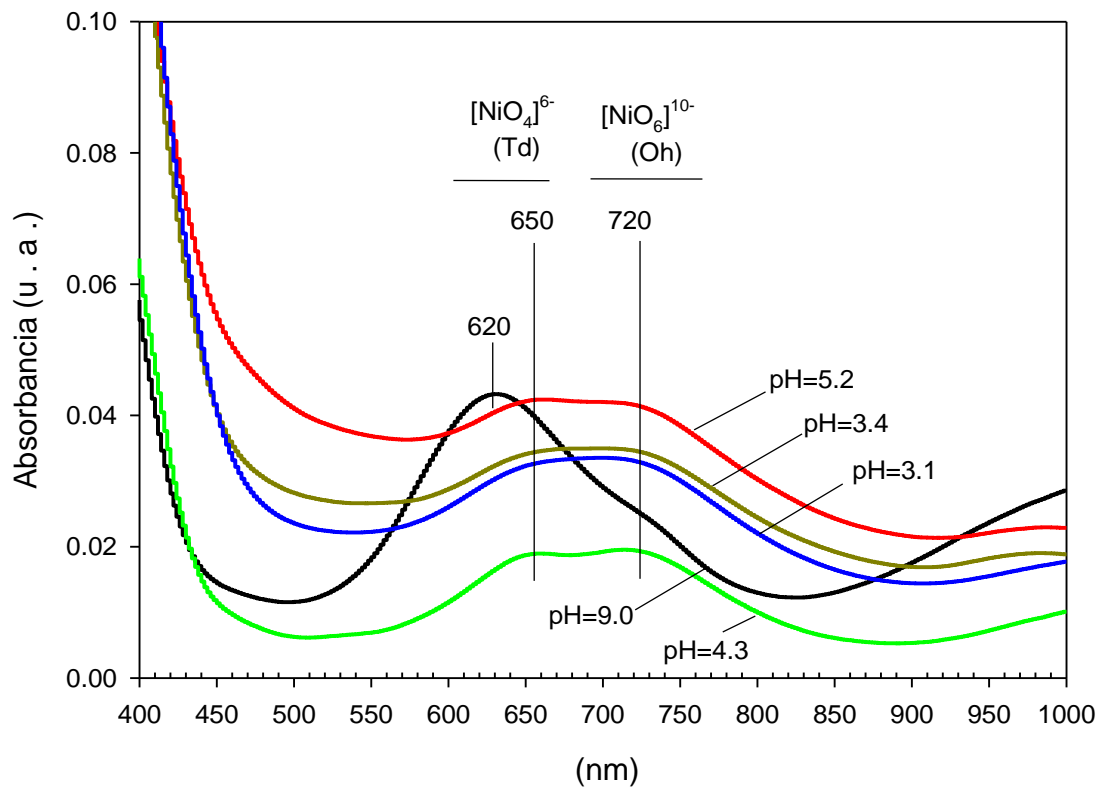


Figura II.16. Espectros de absorción visible (400-1000 nm) de las soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel en función del pH, a $T=25^\circ\text{C}$.

En el rango de pH de 5.2 y 9 la especie que predomina es el $[\text{NiO}_4]^{6-}$ con simetría de coordinación tetraédrica. Sin embargo a pH de 3.1 a 4.3, la especie $[\text{NiO}_6]^{10-}$ predomina ligeramente.

En las tablas siguientes se presentan los resultados obtenidos por espectroscopia Raman y UV vis.

Tabla II.8. Resultados obtenidos mediante espectroscopia Raman.

pH	Especie	Banda Raman
5.1	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	937 cm^{-1}
4.3	$[\text{HMo}_7\text{O}_{24}]^{5-}$	942 cm^{-1}
3.5	$[\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{4-}$	949 cm^{-1}
3.1	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	960 cm^{-1}

Tabla II.9. Resultados obtenidos mediante espectroscopia UV-Vis.

pH	Especie	Banda
9.0	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{MoO}_4]^{2-}$	248 y 225 nm
5.2	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	260 nm
4.3	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	300 y 248 nm
3.5	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$, $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{NO}_3]^-$	285, 235 y 210 nm
3.1	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y $[\text{MoO}_4]^{2-}$	285 y 225 nm

II.V. Bibliografía.

- [1] Lozano, G., Lozada, E.M., Guevara, A. (2006). *Revista Mexicana de Ingeniería.* 5(3), 311-320.
- [2] Shying, B.M., Sylva, R. (1987). *J. Chem. Soc, Dalton Trans.* 2149.
- [3] Cruywagen, J.J. (1980). *Inorg. Chem.* 19, 552-554.
- [4] Ozeki, Kihara, H. Hikime, S. (1987). *Anal. Chem. (USA).* 59, 945-950.
- [5] Cruywagen, Heyns, J. (1987). *Inorg. Chem.* 26, 2569-2572.
- [6] Aveston, J. Anacker, E.W. Johnson, J.S. (1964). *Inorg. Chem.* 3, 735-746.
- [7] Lever, A. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys. Theoretical Chem.* 33; 2nd edition, Ed. Elsevier: Amsterdam, p.507.
- [8] Jeziorowski, H., Knözinger, H. (1979). *J. Phys. Chem.* 83, 1166.
- [9] Hu, H. Bare, S.R., Wachs, I.E. (1995). *J.Phys. Chem.* 99, 10897-10910.
- [10] Guevara, A., Bacaud, R., Vrinat M. (2007). *Applied Catalysis A.* 328, 99-108.
- [11] Lepetit, C., Che, M. (1996). *J. Phys. Chem.* 100, 3137-3143



CAPÍTULO III
ÓXIDOS MIXTOS DE Al_2O_3 -MnO



III.I Metodología para óxidos mixtos.

Los catalizadores heterogéneos suelen ser preparados por diversos métodos, como la precipitación, coprecipitación, síntesis hidrotérmica o sol-gel. Las ventajas de estos procesos de baja temperatura es dar a los sólidos grandes áreas superficiales y alta porosidad [1]. Las variables a considerar para la síntesis de soportes metálicos por el método sol gel incluyen: pH, estequiometría de los reactivos, temperatura de gelación, concentración del metal y del solvente, así como las condiciones del pretratamiento [2]. A continuación se explica el método de preparación y las técnicas de caracterización usadas en esta tesis.

III.I.1. Preparación de óxidos mixtos de Al_2O_3 -MnO por el método sol-gel.

El óxido mixto de Al_2O_3 -MnO con una concentración de 5 % mol de MnO, fue preparado por el método sol-gel, utilizando como precursores acetato de manganeso (II) ($(C_2H_3O_2)_2Mn$) y el isopropóxido de aluminio ($(C_3H_7O)_3Al$).

III.I.2. Método sol-gel.

Este método consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas como precursores en un medio alcohólico o acuoso. Y posteriormente se realiza una hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica y temperatura ambiente para formar un xerogel [3].

III.II. Caracterización fisicoquímica.

En este apartado se mencionan las técnicas de caracterización, las cuales son una herramienta útil para estudiar la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales.

III.II.1. Fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET).

La adsorción de N_2 a 77K es la técnica usada para determinar la superficie del área del catalizador y para caracterizar su textura porosa. Se basa en la determinación de la isoterma de adsorción, que es el volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de la isoterma depende de la textura porosa [4].

La muestra seca y calcinada se pulverizó, homogenizó y tamizó, se pesó y se desgasificó a 300°C por 4h. La caracterización del soporte MnAl (5:95) se realizó con un equipo Micromeritics, ASAP2020.

III.II.2. Parámetros morfológicos de los sólidos porosos.

Estos parámetros permiten conocer la evolución del catalizador durante su preparación y brinda información útil para modificar el método. Los procesos catalíticos se llevan a cabo en la superficie del catalizador y por consiguiente el área superficial afecta fuertemente la actividad catalítica. [5]

El sólido de Al_2O_3 - MnO sintetizado por el método sol-gel se sometió a fisisorción de N_2 , con la que se calculó su área superficial BET, tamaño y volumen de poro, además se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción de N_2 , las cuales permitieron conocer la forma de los poros que presentan los óxidos mixtos Al_2O_3 - MnO .

La figura III.1 muestra la isoterma de adsorción-desorción de N_2 del sólido MnAl (5:95), la cual es del tipo IV, que de acuerdo con la IUPAC es característica de los sólidos mesoporosos y presenta una histeresis del tipo H1 (ver apéndice), la cual es representativa de los sólidos con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

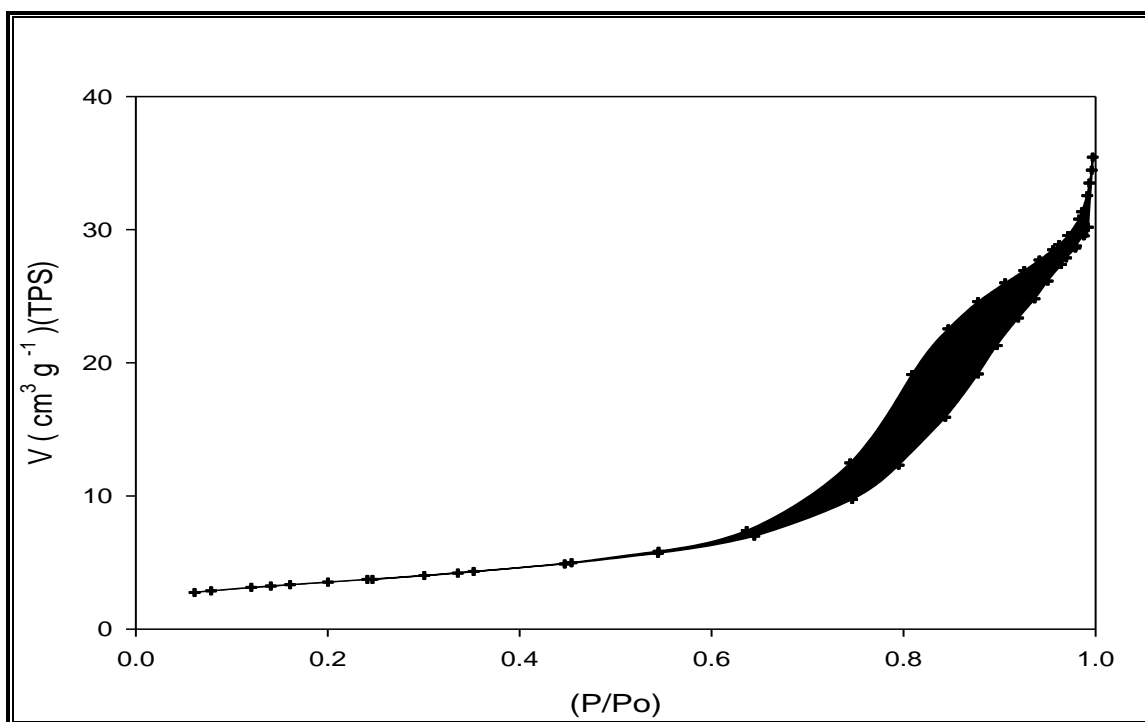


Figura III.1. Isotherma de adsorción-desorción de N_2 del sólido MnAl(5:95) calcinado a $550^\circ C$.

La tabla III.1 muestra los resultados obtenidos de la medición del área superficial BET, así como el tamaño y volumen de poro obtenidos de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 de los soportes de óxidos mixtos Al_2O_3 -MnO.

Tabla III.1 Propiedades morfológicas y área superficial BET del óxido mixto Al_2O_3 -MnO calcinados a $550^\circ C$.

A_{BET} (m^2/g)	Volumen de poro (cm^3g^{-1})	Diámetro de poro (nm)
285	1.05	15

De acuerdo con el diámetro de poro, el soporte presenta mesoporos adecuados para llevar a cabo la HDS. Por otro lado, la adición de MnO no modifica al área superficial del Al_2O_3 .

III.II.3. Potencial- ζ .

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern Zeta Sizer 3000. Una masa de 0.05 g/L de sólido fue colocada en una disolución de KOH con una concentración 0.1M a diferentes valores de pH.

Esta técnica permite realizar mediciones de la carga superficial y en consecuencia de su pH neto superficial. Se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución coloidal al mismo pH de punto de carga cero (pcc), éste no causará cambios en el pH de la disolución. La curva de una gráfica de potencial- ζ en función del pH de la solución, cruzará el eje de la abscisa, en este punto es $\zeta=0$, y es llamado punto de carga cero o punto isoeléctrico (pie) [6].

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

En la figura III.2 se observan las intersecciones de las curvas a $\zeta=0$ para el sólido de MnAl (5:95). El pcc es 8.6 lo que indica una saturación de OH^- por fisisorción.

Durante el proceso de impregnación de los soportes, éstos se ponen en contacto con una solución acuosa de $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ y $Ni(NO_3)_2$, por lo que pueden ocurrir distintas interacciones entre los iones en solución y los óxidos metálicos, dependiendo de la distribución de la carga, la cual es formada por sitios activos ácidos o básicos, provistos sobre la superficie del soporte.

Aunque se ha propuesto que el pH final de la solución en los poros cubiertos del soporte es cercano al *pcc* del soporte debido a su alta capacidad amortiguadora del soporte.

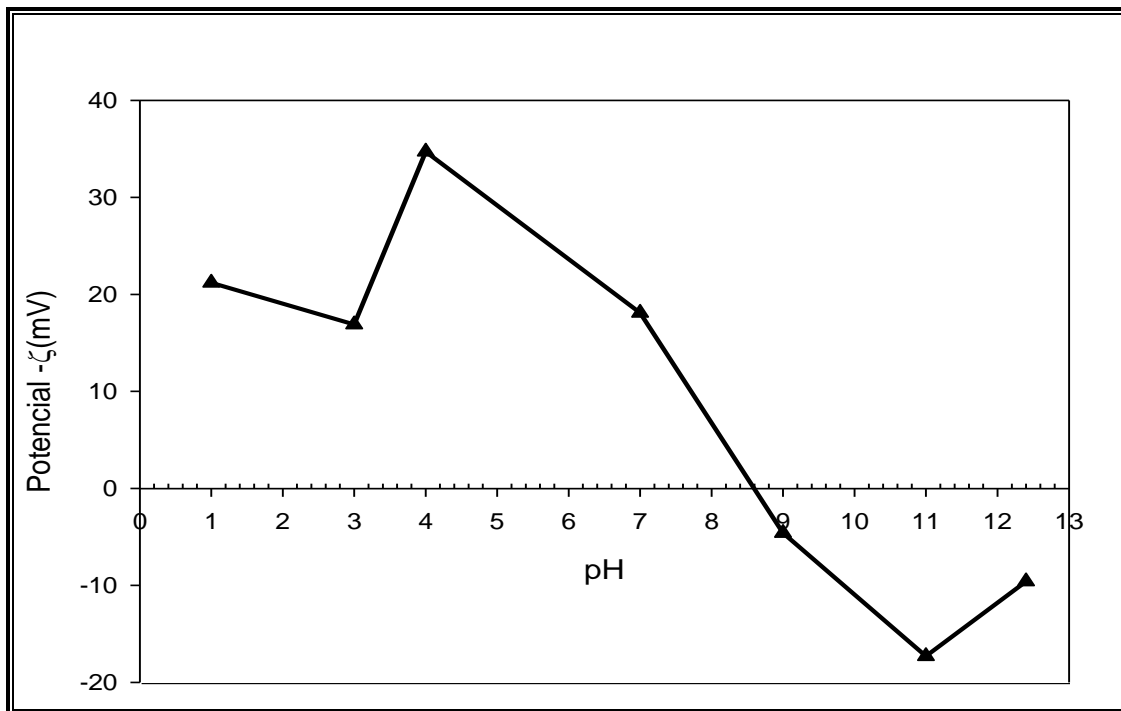
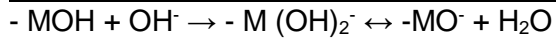


Figura III.2. Variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de 0.05 g del sólido MnAl (5:95) en una solución 0.1M de KOH.

La forma de la curva se puede explicar por medio de las ecuaciones III.1 y III.2, que representan la relación entre el H^+/OH^- y la superficie del óxido. De esta manera, si aumenta la cantidad de protones, el pH disminuye y las cargas negativas superficiales se saturan hasta potenciales- ζ positivos (ecuación III.1). Por el contrario si aumenta la cantidad de hidroxilos, el pH aumenta y las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a potenciales- ζ negativos (ecuación III.2). [7]



Ecuación III.1



Ecuación III.2

La tabla III.2 muestra los resultados del punto de carga cero que se obtuvieron por el método de potencial- ζ aplicado a las soluciones del sólido de Al_2O_3 - MnO dispersos en una disolución de KOH 0.1M para la formación de una suspensión coloidal.

Tabla III.2. Punto de carga cero (pcc) obtenido por el método de potencial- ζ aplicado al óxido mixto Al_2O_3 - MnO calcinados a $550^\circ C$.

Sólido	Punto de carga cero (pcc)
MnAl(5:95)	8.6

De acuerdo al resultado obtenido, el sólido presenta un carácter básico. Lo cual fue considerado en el proceso de impregnación para conocer su influencia en las especies de Ni y Mo presentes en la fase óxido, por lo que el pH de las soluciones de impregnación se ajustaron a un pH similar y mayor al del pcc del soporte.

III.II.4. Espectroscopia de reflectancia difusa Ultra Violeta-Visible (EDR-UV-Vis) del óxido mixto Al_2O_3 - MnO .

En la figura III.3 se muestra el espectro de RD-UV-Vis del soporte MnAl (5:95), el espectro muestra una banda en 262 nm que corresponde a la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mn^{2+}$ y 475 nm que corresponde a manganeso (II).

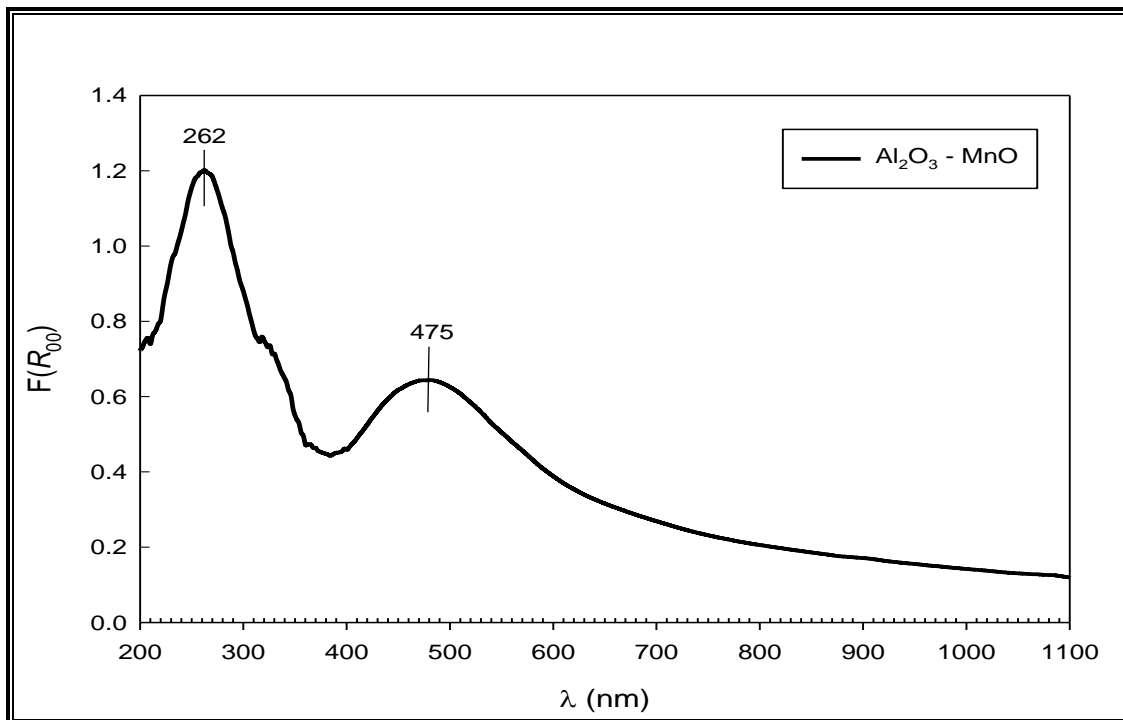


Figura III.3. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis del sólido MnAl (5:95) calcinado a 550°C.

III.III. Bibliografía.

- [1] Livage, J. (1998) Sol-gel synthesis of heterogeneous catalysts from aqueous solutions. *Catalysis Today*. 41. 3-19.
- [2] Schwartz, J., Contescu, C., Contescu, A. (1955). *Chem. Rev.* 95, 477.
- [3] Laidler, K., Meiser, J. (2005). Físicoquímica. Ed. CECSA, México, 762, pp.829.
- [4] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. (1998). *Catal. Today*. 41, 207.
- [5] Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. (1998). *Catal. Today*. 41, 207.
- [6] Hunter, R.J. (1981). Zeta potential in colloid science principles and applications. *Academic Press London*. 219-239.
- [7] Lozano, G., Lozada, E.M., Guevara, A. (2006). *Revista Mexicana de Ingeniería*. 5(3), 311-320.

CAPÍTULO IV

CATALIZADORES Mo y NiMo/Al₂O₃-MnO

IV.1. Preparación de catalizadores Mo y NiMo/Al₂O₃-MnO.

Con la finalidad de tener catalizadores con una concentración de 12 % p/p de MoO₃ y una relación molar de Ni/(Ni+Mo)= 0.3 y 0.4, los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de volumen de poro [1,2] con una solución acuosa de las sales de nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO₃)₂•6H₂O y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O. Los catalizadores estudiados en este trabajo se presentan en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Valores de las sales de Ni y Mo en el soporte.

	% Mo	Ni/Ni+Mo
Mo	12	----
NiMo	12	0.3
NiMo	12	0.4

El pH de la solución se ajustó a pH de 9.0 con una solución acuosa de NH₄OH al 0.5% v/v. Los sólidos impregnados se dejaron reposar durante 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente se secaron a 120°C por 12 horas y finalmente se calcinaron a 400°C durante 4 horas.

La nomenclatura que se empleó para identificarlos fue la siguiente:

Tabla IV.2. Nomenclatura de los catalizadores soportados en Al₂O₃-MnO.

%Mo	Ni/(Ni+Mo)	Tratamiento	Nombre
12	-	Seco	12Mo-Seco
12	0.3	Seco	0.3NiMo-Seco
12	0.4	Seco	0.4NiMo-Seco
12	-	Calcinado	12Mo-Calcinado
12	0.3	Calcinado	0.3NiMo-Calcinado
12	0.4	Calcinado	0.4NiMo-Calcinado

Los catalizadores, previamente pulverizados, homogenizados y tamizados, fueron colocados 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 de barrido.

IV.II. Resultados de la caracterización de los catalizadores Mo/Al₂O₃-MnO y NiMo/Al₂O₃-MnO=0.3 y 0.4.

Las estructuras superficiales que se encuentran en los catalizadores de óxidos de níquel-molibdeno soportados dependen de la estructura y composición del soporte, las sales precursoras, el pH de la solución de impregnación, la cantidad depositada sobre el soporte y la temperatura de calcinación. Estas estructuras pueden tener simetría local tetraédrica como el ión [MoO₄]²⁻, octaédrica como los iones heptamolibdato [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y octamolibdato [Mo₈O₂₆]⁴⁻, o bien, como cristales de molibdeno MoO₃. Los óxidos de níquel pueden encontrarse como complejos de [NiO₆]¹⁰⁻ y [NiO₄]⁶⁻ con simetrías locales octaédrica y tetraédrica respectivamente.

IV.II.1. Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores secos.

Se presenta el espectro de reflectancia difusa del soporte Al₂O₃-MnO (figura IV.1) para compararlo contra los catalizadores preparados. En la figura IV.2 muestra los espectros ERD-UV-Vis del soporte y de los catalizadores secos con 12% Mo y Ni/(Ni+Mo)= 0.3 y 0.4 impregnados a pH de 9. Los espectros presentan una banda alrededor de 260 nm que corresponde a la transferencia de carga O²⁻→Mn²⁺. En los espectros de los catalizadores ésta se intensifica por la presencia de las especies de molibdeno con simetría tetraédrica [MoO₄]²⁻, siendo mayor en el catalizador 0.4NiMo-Seco. La banda 335 nm se muestra ligeramente en el catalizador 0.3NiMo-Seco e identifica a las especies de molibdeno con simetría octaédrica. Por otro lado, se observa una banda con mayor intensidad en el soporte a 479 nm que corresponde a manganeso (IV). Sin embargo, no se observan las bandas características de las especies de níquel a 670 y 750 nm. Por lo que es probable que el soporte éste absorbiendo las especies de níquel.

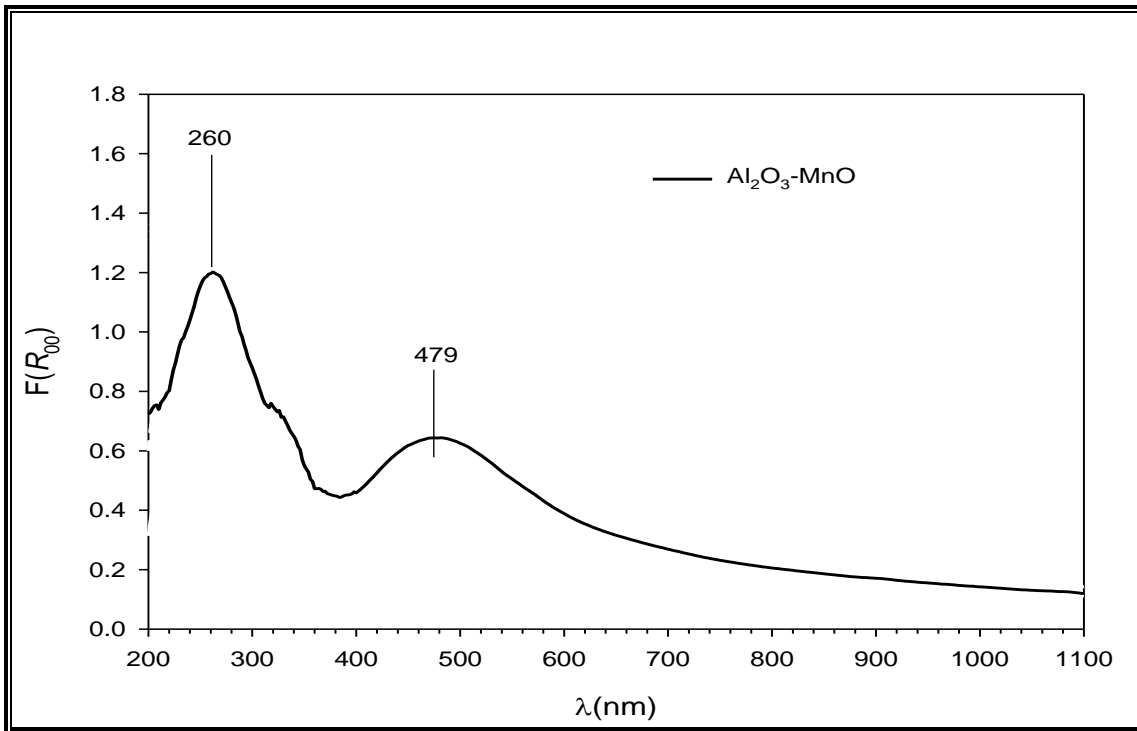


Figura IV.1. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis del soporte Al₂O₃-MnO.

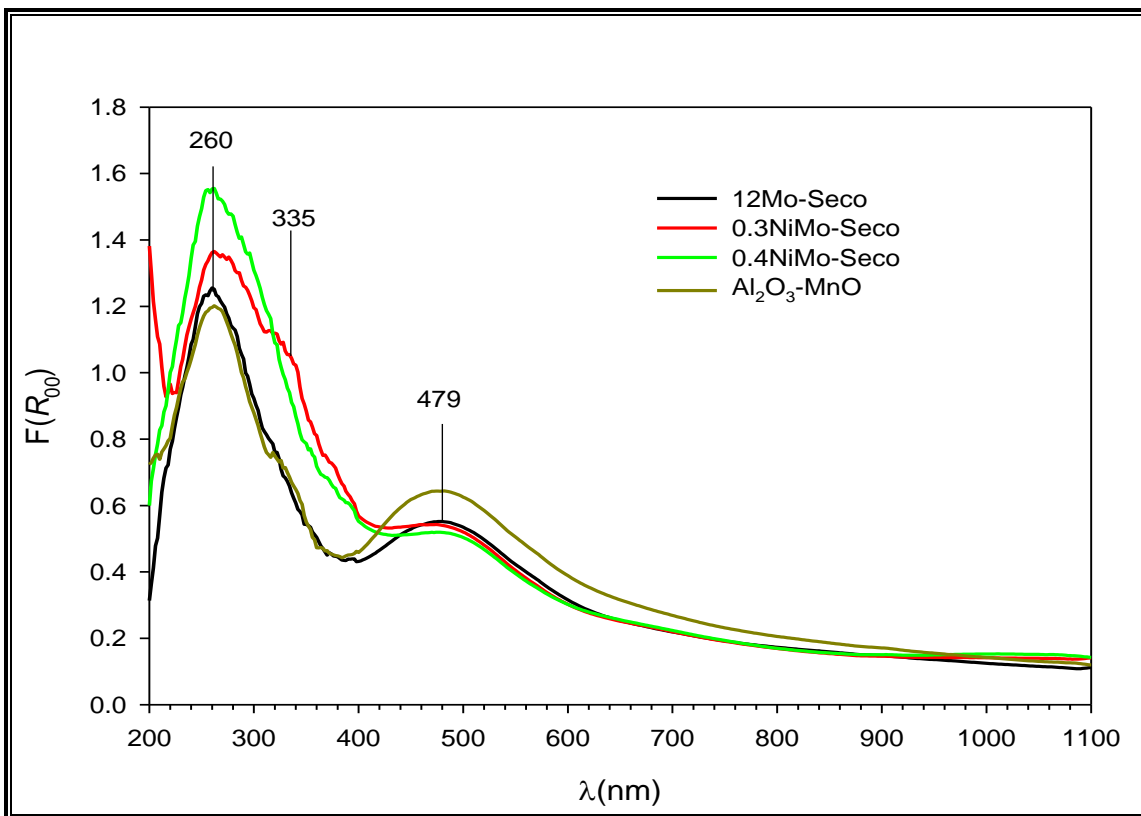
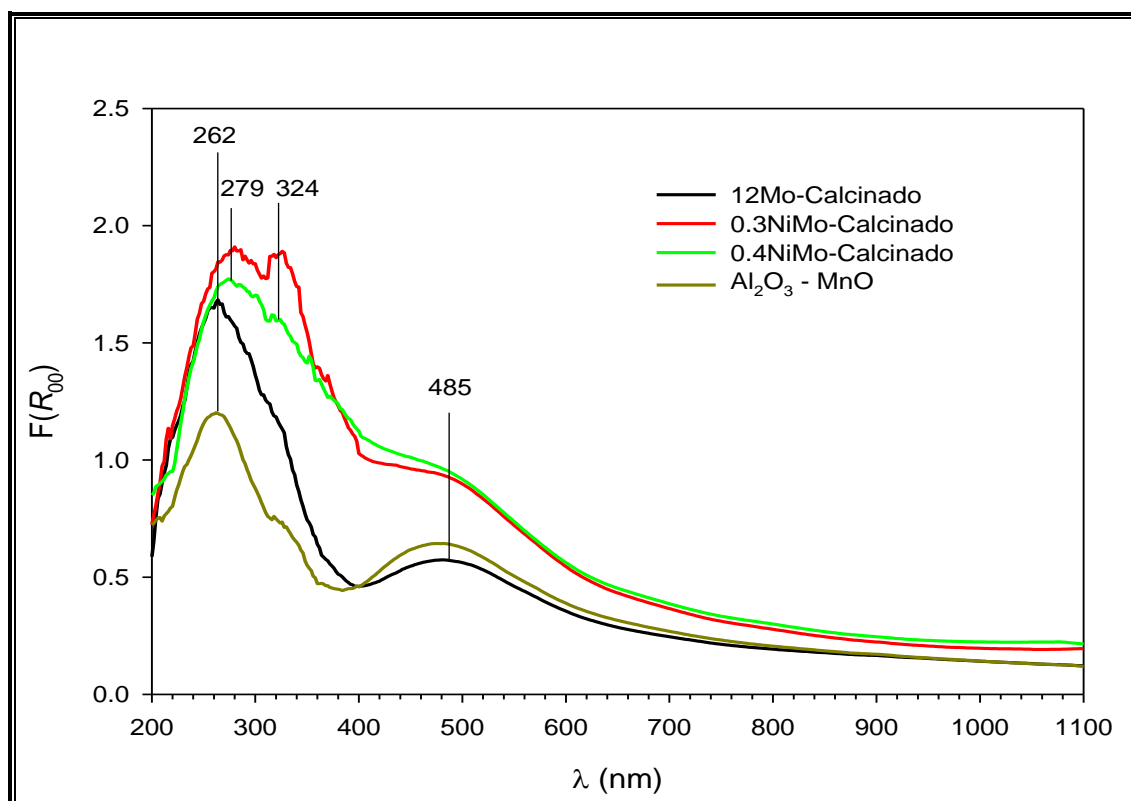


Figura IV.2. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores secos.**IV.II.2. Caracterización por espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible de los catalizadores calcinados.**

En la figura IV.3 muestra los espectros de reflectancia difusa ERD UV-Vis de los catalizadores de Mo y Ni/(Ni+Mo), calcinados a 400°C.

Las especies de Mo presentan bandas entre 200 y 400 nm. Éstas pueden traslaparse con las bandas de la transferencia de carga O²⁻ → Mn²⁺ [2] del soporte que se observan dentro del mismo intervalo. Sin embargo para el catalizador de Mo/Al₂O₃-MnO el espectro es similar al calcinado, lo que sugiere que no hay cambios debidos a la calcinación. En el caso del catalizador 0.3 NiMo se observa que la calcinación modifica el espectro obtenido, las bandas se desplazan a 262 y 279 nm y aparece la banda a 324 nm lo que sugiere que la simetría local de Mo cambia. Lo mismo sucede con el catalizador NiMo, pero esta banda a 324 nm es menos intensa lo que sugiere una menor formación de [Mo₈O₂₆]⁴⁻ con simetría de coordinación octaédrica. La banda en 485 nm mantiene su intensidad en el catalizador 12-Mo-Calcinado, pero se intensifica con los catalizadores que contienen níquel. Es probable que el manganeso se encuentre interaccionando con el níquel y el molibdeno.

**Figura IV.3.** Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores calcinados.

IV.II.3. Caracterización por espectroscopia Raman de los catalizadores secos.

Los espectros Raman de los catalizadores secos se muestran en la figura IV.4. La señal a 1043 cm^{-1} corresponde a los iones $[\text{NO}_3]^-$ de la sal precursora de nitrato de níquel [3].

La banda a 920 cm^{-1} es característica del enlace terminal Mo=O de la especie $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [4], la cual posee simetría local tetraédrica distorsionada, ésta señal se mantiene en toda la serie, aun cuando la concentración de Ni aumenta. Las bandas a 228 y 320 cm^{-1} que se atribuyen al doblamiento de los enlaces Mo-O-Mo de la especie $[\text{MoO}_4]^{2-}$ [4].

Entonces, el soporte de Al₂O₃-MnO favorece la dispersión del Mo después del proceso de impregnación.

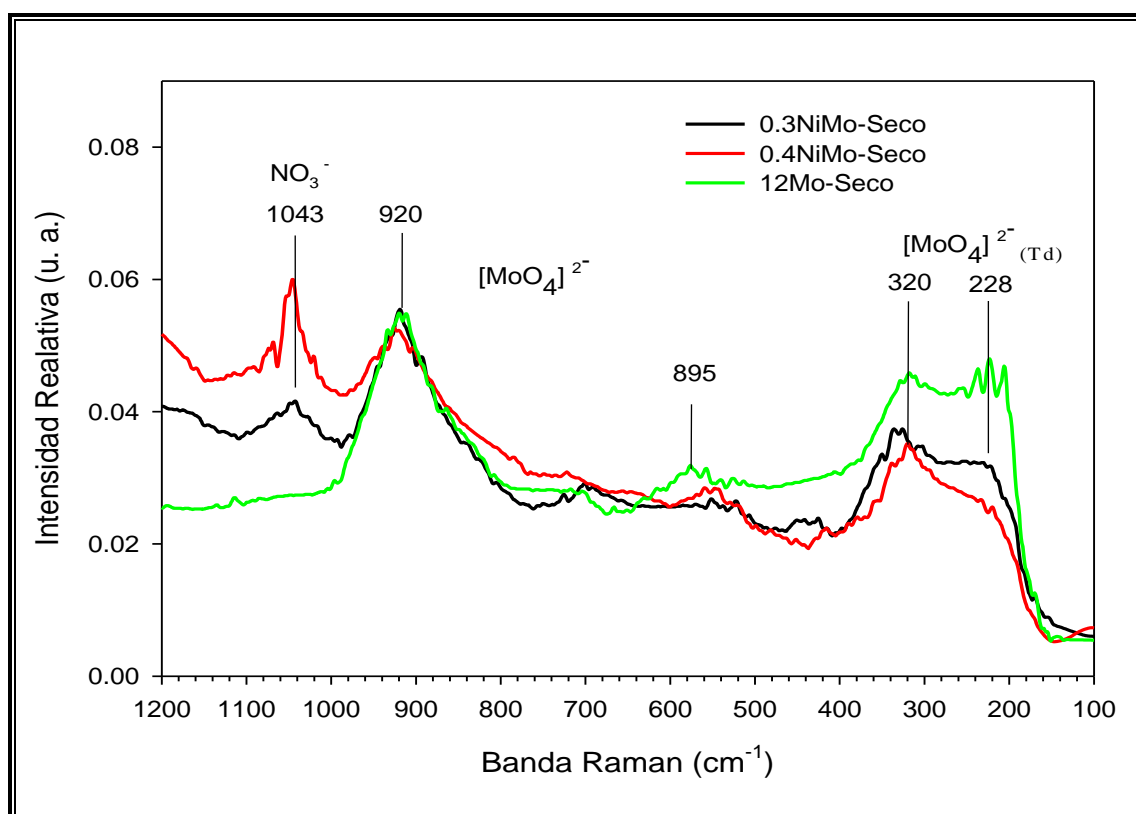


Figura IV.4. Espectros Raman de los catalizadores secos a 120°C .

IV.II.4. Caracterización por espectroscopia Raman de los catalizadores calcinados.

Los espectros de los catalizadores calcinados (figura IV.5) presentan una señal a 927 cm⁻¹ que corresponden al enlace terminal Mo=O del la especies [Mo₇O₂₄]⁶⁻. En el caso de los catalizadores con 0.3 y 0.4 NiMo las señales son más intensas por el efecto promotor del níquel.

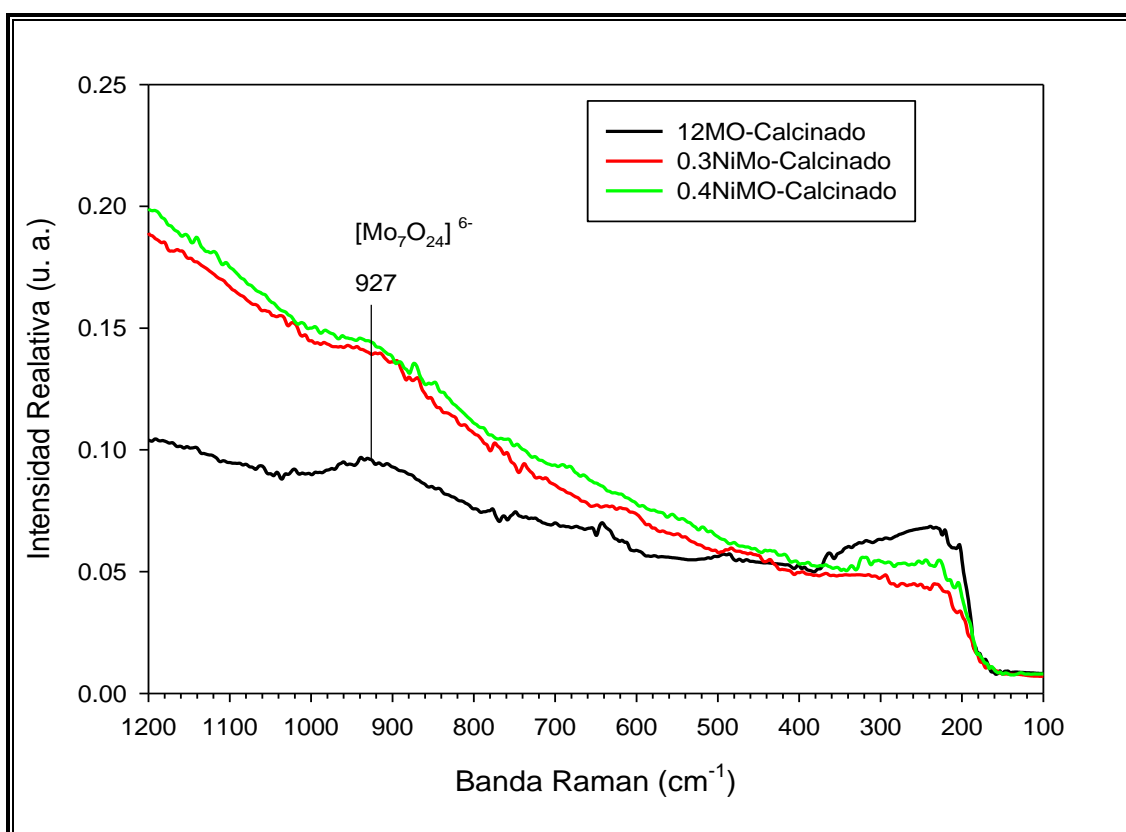


Figura IV.5. Espectros Raman de los catalizadores calcinados a 400°C.

Los resultados de la tabla IV.3 muestran que el soporte Al₂O₃-MnO ocasiona que el heptámero [Mo₇O₂₄]⁶⁻ (Oh) presente en la solución de impregnación a pH de 9, pase a monómero [MoO₄]²⁻ (Td) en la superficie de los catalizadores secos. Cuando se lleva a cabo el proceso de calcinación, el monómero [MoO₄]²⁻ (Td) se polimeriza de nuevo a [Mo₇O₂₄]⁶⁻ (Oh). Esto significa que el soporte y la calcinación favorecen a la dispersión de las especies de molibdeno. Pero es muy probable que absorba a las especies de níquel.

Tabla IV.3. Resumen de las especies de molibdeno presentes en los catalizadores secos y calcinados.

Catalizador	Especies de Molibdeno (Espectros Raman)	Especies de Molibdeno (EDR-UV-Vis)
Secos		
12Mo-Seco	[MoO ₄] ²⁻ (Td)	[MoO ₄] ²⁻ (Td)
0.3NiMo-Seco	[MoO ₄] ²⁻ (Td)	[MoO ₄] ²⁻ (Td) > [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ (Oh)
0.4NiMo-Seco	[MoO ₄] ²⁻ (Td)	[MoO ₄] ²⁻ (Td)
Calcinados		
12Mo-Calcinado	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ (Oh)	[MoO ₄] ²⁻ (Td)
0.3NiMo-Calcinado	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ (Oh)	[MoO ₄] ²⁻ (Td) < [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ (Oh)
0.4NiMo-Calcinado	[Mo ₇ O ₂₄] ⁶⁻ (Oh)	[MoO ₄] ²⁻ (Td) > [Mo ₈ O ₂₆] ⁴⁻ (Oh)

Podemos concluir que durante el proceso de calcinación, se lleva a cabo la polimerización de las especies de Mo. Sin embargo, el soporte interactúa fuertemente con los óxidos de Ni, lo cual podría disminuir la actividad catalítica.

IV.III. Bibliografía.

- [1] Palmer, S., Jagannadha, B., Frost., R. (2007). *Polyhedron*. 26, 524-533.
- [2] Ramírez, J., Ruíz, J. (1993). *Applied Catalysis A: General*, 93, 163.
- [3] Lever, A. (1984). *Inorganic Electronic Spectroscopy Studies in Phys. Theoretical Chem* 33, 2nd edition, Ed. Elsevier Amsterdam, pp. 507.
- [4] Carter, C.J., Gray, J., Vanzeec, J.W. (2004). *Analytica Chimica Acta*. 514, 241-245.

CAPÍTULO V
EVALUACIÓN CATALÍTICA

V.1. Reacción general.

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

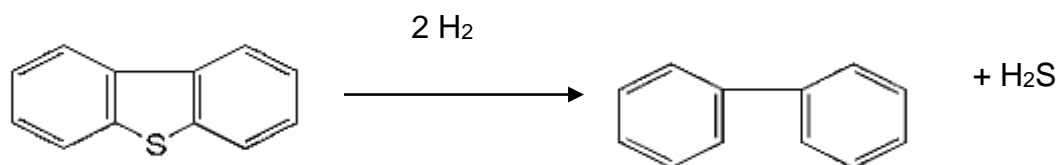


Figura V.1. Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) [2].

Se considera que la reacción es de primer orden en función de la concentración del DBT, la velocidad de transformación de dibenzotiofeno se calculó aplicando la siguiente ecuación.

$$-r = \frac{(F_{DBT}) * (X_{DBT})}{m_{catalizador}} \quad \text{Ecuación V.1.}$$

Donde:

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

m = masa del catalizador (g)

$-r$ = velocidad de transformación

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

La ecuación V.1 considera un reactor diferencial y una velocidad de pseudo-primer orden con respecto al DBT, además del flujo de reactivo y masa del catalizador.

V.I.1. Evaluación de la actividad catalítica.

De acuerdo a los resultados obtenidos en la caracterización por Raman y EDR-UV-vis, los catalizadores que mostraron cambios en la composición de la superficie fueron los calcinados. Entonces, en este apartado sólo se presentan los resultados de la evaluación de la actividad de los catalizadores calcinados.

Los catalizadores se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4 Lh^{-1} de 10% v/v $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a $T = 400^\circ\text{C}$ a presión atmosférica durante 4 horas. Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de HDS de DBT en un reactor de flujo continuo de lecho fijo a $T = 300, 310, 320, 330^\circ\text{C}$; $P = 30 \text{ bar}$. El reactor se alimentó con flujo de líquido de $0.30 \text{ cm}^3 / \text{min}$ a $0.011 \text{ mol DBT}/\text{n-heptano}$ y flujo de gas de $35 \text{ cm}^3 / \text{min}$ de H_2 . La actividad se evaluó durante 10 horas, tomando muestras cada hora.

Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo de gases tipo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector de ionización de flama FID y columna capilar ULTRA2 ($L = 24\text{m}, D.I = 0.32 \text{ mm}$).

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$X_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT_0}}{A_{Dodecano}}\right)} \quad \text{Ecuación V.2}$$

Donde:

X_{DBT} = conversión del dibenzotiofeno.

DBT_0 = dibenzotiofeno al inicio de la reacción.

DBT = dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción.

A = área obtenida del cromatograma.

La velocidad de reacción se estimó a partir de la ecuación V.1.

El catalizador de referencia empleado fue $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ Industrial y presenta las siguientes características:

- Contenido: 14% p/p MoO_3 y 3% p/p NiO .
- Volumen de poro = 0.5 cm^3

- Área superficial BET = 230 m²/g

V.1.2. Evaluación de la actividad y selectividad catalítica.

La reacción de HDS de DBT sugiere, basado en las propiedades del catalizador, dos vías de reacción: a) la desulfuración directa que consume poco H₂ y el producto principal es el bifenilo y b) la hidrogenación que consume mayor cantidad de H₂ en la cual los productos mayoritarios son el dicitclohexilo y ciclohexilfenilo.

En la figura V.2 se muestra la gráfica de conversión del DBT a diferentes temperaturas. Empleando los catalizadores calcinados. En base a la evaluación catalítica se pudo observar que el catalizador 0.3NiMo-Calcinado es el más activo. Y en toda la serie, la mayor actividad fue a la T=330°C.

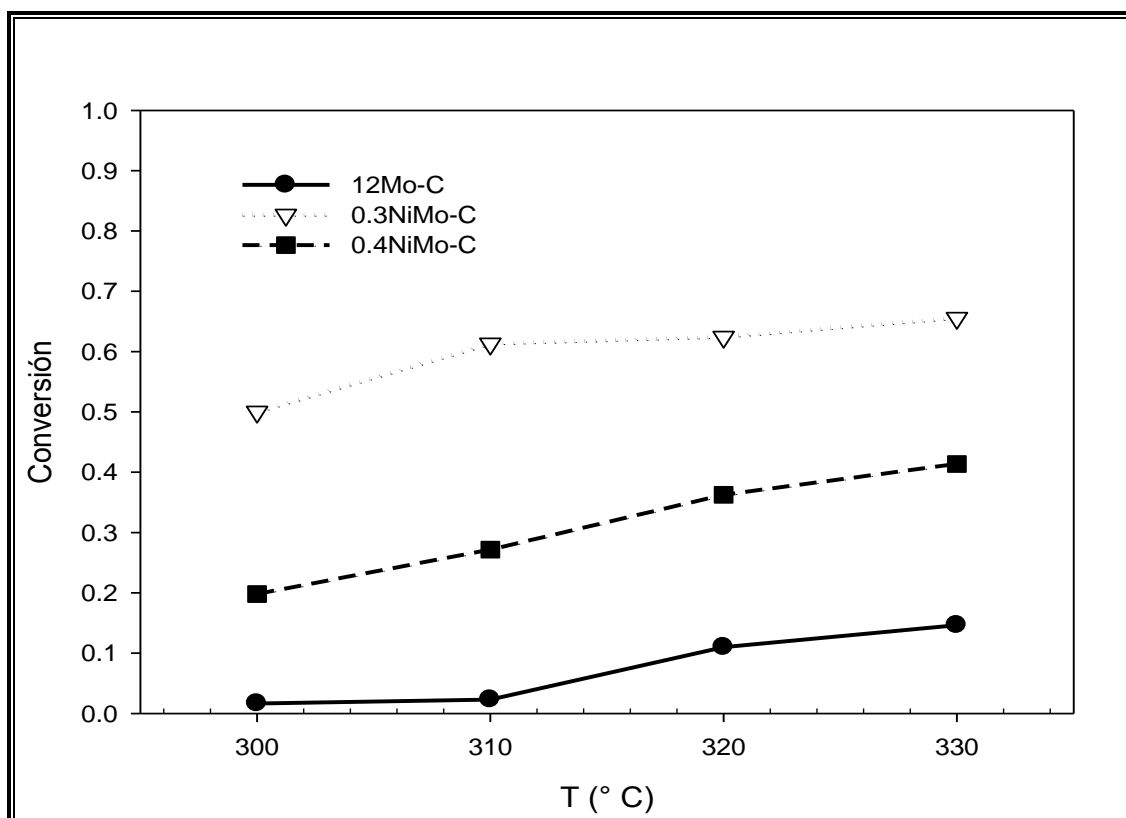


Figura V.2. Conversión obtenida por los catalizadores calcinados en la HDS de DBT.

De acuerdo con los resultados obtenidos por Raman y UV-Visible el catalizador 0.3NiMo-Calcinado presenta las especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ (Td), $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ (Oh) y en mayor proporción $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ (Oh), que probablemente, de acuerdo con lo propuesto por Sakashita [3], al ser sulfurados, generan cúmulos de MoS₂ unidos por las orillas que presentan elevada actividad catalítica.

Sin embargo, se esperaba que la actividad del catalizador 12Mo-Calcinado (tabla V.1), fuera diez veces menor que el catalizador 0.3NiMo-Calcinado. Entonces se podría suponer que la actividad que presenta es elevada debido a que el Mn tiene un efecto promotor importante por sí mismo sobre el molibdeno.

Tabla V.1. Velocidad de reacción y selectividad de los catalizadores calcinados en la HDS de DBT. $m_{\text{catalizador}} = 0.5 \text{ g}$, 500 ppm S, un flujo de 0.3 ml/min, $P=30 \text{ bar}$, $T=300^\circ\text{C}$, de los catalizadores MoS_2 y NiMoS.

Catalizador	$r \times 10^{-7}$ (molDBTg ⁻¹ s ⁻¹)	Selectividad (%)	
		Bifenil	CHB
12Mo-Calcinado	2	90	10
0.3NiMo-Calcinado	7	94	6
0.4NiMo-Calcinado	5	93	7

Por otra parte, el níquel no se observó en EDR-UV-Vis, lo que indica que la estructura del soporte de Mn, absorbe al Ni y es probable que haya una interacción Ni-Mn. Entonces, habiendo interacciones Ni-Mn y Mo-Mn, la interacción Ni-Mo se vio desfavorecida, y es por eso que el efecto promotor del níquel del catalizador 0.3NiMo-Calcinado con respecto al 12Mo-Calcinado es de sólo 2.5 veces.

Además, en el catalizador 0.4NiMo-Calcinado, el contenido de níquel afecta a la actividad catalítica ya que es probable que el exceso se encuentre en forma de NiS, disminuyendo los sitios activos.

En toda la serie de catalizadores la ruta favorecida fue la desulfuración directa (tabla V.3), ya que la vía de hidrogenación no se vio favorecida por el efecto promotor del níquel debido a que éste se encuentra interactuando fuertemente con el manganeso del soporte.

V.I.3. Actividad del catalizador de referencia.

El catalizador industrial de referencia es el NiMoS/Al₂O₃.

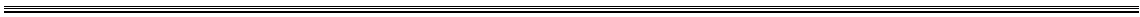
Tabla V.2. Velocidades de reacción y selectividad del catalizador más activo de la serie y el catalizador de referencia. $m_{\text{catalizador}} = 0.5 \text{ g}$, $P = 30 \text{ bar}$, $T = 300^\circ\text{C}$, 500 ppm S y un flujo de 0.3 ml/min.

Catalizador	$r \times 10^{-7}$ (molDBTg ⁻¹ s ⁻¹)	Selectividad (%)	
		Bifenil	CHB
Industrial	5	93	6
0.3NiMo-C	7	94	6

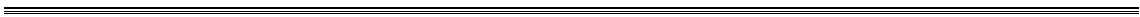
La velocidad del catalizador 0.3NiMo-Calcinado presentó mayor velocidad de reacción que el catalizador industrial, sin embargo ambos catalizadores presentan similares selectividades tanto de bifenil y CHB, siendo la ruta de estos de desulfuración directa.

V.II. Bibliografía.

- [1] Sabatier, P. (1923). *Catalysis in Organic Chemistry*, Ed. The Library Press.
- [2] Topsoe, H., Clausen, B.S., Massot, F.E. (1996). *Hidrotreating Catalysis science and technology*", Ed. Springer, pp.112.
- [3] González, R.D., López, T., Gómez, R. (1997). *Catal. Today*. 35, 293.



CAPÍTULO VI
CONCLUSIONES GENERALES



VII. Discusión y conclusiones.

Con la finalidad de disminuir las emisiones de SOx al medio ambiente provenientes de la quema de diesel y gasolina. En esta tesis se propuso la síntesis de catalizadores más activos que los catalizadores industriales usados actualmente en el proceso de hidrodesulfuración. Los catalizadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ se modificaron en el soporte y por el método de preparación. Por lo cual, se estudio la química de las soluciones de impregnación, la química de adsorción durante la impregnación y la química del estado sólido durante la calcinación, finalmente se evaluaron en estado sulfuro en la hidrodesulfuración de una gasolina ideal, compuesta de 500 ppm S en heptano. Los resultados obtenidos permiten concluir lo siguiente:

La preparación y caracterización de las soluciones de Mo, Ni y Ni-Mo permitió elucidar los diferentes polioxometalatos de Mo y los iones de níquel, además de su dependencia con el pH de la solución. Las especies de Ni y Mo interactúan en la solución de impregnación.

La incorporación del MnO a la Al₂O₃ por el método sol-gel permite obtener soportes con propiedades texturales mejores que la γ -Al₂O₃ y también una modificación sobre la carga superficial, como lo indica el punto isoeléctrico de 8.6. Este soporte presento principalmente un contenido de Mn(II), como lo sugiere la ERD-UV-Vis.

La impregnación de los soportes con soluciones de Mo a pH 9 mostró que el Mo se impregna como [MoO₄]²⁻, y después de la calcinación se polimeriza a [Mo₇O₂₄]⁶⁻.

La impregnación con soluciones de Ni-Mo(r=0.3) a pH 9 mostró que el Mo se impregna como [MoO₄]²⁻ que al calcinarse se polimeriza a [Mo₇O₂₄]⁶⁻. Sin embargo, la ERD-UV-Vis mostró, además, el [MoO₄]²⁻ y [Mo₈O₂₆]⁴⁻, esto último sugiere que el Ni interactúa con el Mo.

La adición de una cantidad mayor de Ni (r=0.4) lleva a una menor formación de [Mo₈O₂₆]⁴⁻. Lo que sugiere que el Ni interactúa menos con el Mo.

Los resultados de la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostraron un efecto promotor del Ni en los catalizadores calcinados. La velocidad de reacción del catalizador de sulfuro de Mo aumento en 2.5 con el Ni con una $r=0.3$ y 1.5 con el $r=0.4$.

El catalizador de referencia industrial $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró una actividad similar al $r=0.4$ y una actividad menor que el $r=0.3$. Lo que permite concluir que una combinación de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ con Ni con simetría local octaédrica permiten obtener un catalizador en estado sulfuro más activo que el industrial. Además, la selectividad hacia bifenilo fue más importante con el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ que con el $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lo que sugiere que los catalizadores sintetizados en esta tesis son más desulfurantes que hidrogenantes.

El catalizador $\text{Ni-Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO}$ es una alternativa para disminuir la concentración de azufre presente en gasolinas y diesel a 10 ppm.

APÉNDICE

A.1. Parámetros morfológicos de sólidos.

La mayoría de los catalizadores son sólidos porosos y contienen uno o más grupos de poros, cuyo tamaño y forma dependen del método de preparación, los cuales se clasifican en diferentes tipos dependiendo de su tamaño [1]:

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

Los poros se representan usando formas geométricas, los cuales pueden tener forma regular o irregular, como:

- ❖ **Cilindros:** presentes en óxidos de magnesio y aluminio (figura A.1b).
- ❖ **Placas:** se encuentran en el carbón activado y en las arcillas (figura A.1a).
- ❖ **Huecos entre esferas sólidas:** presentes en sólidos obtenidos por gel (figura A.1c).

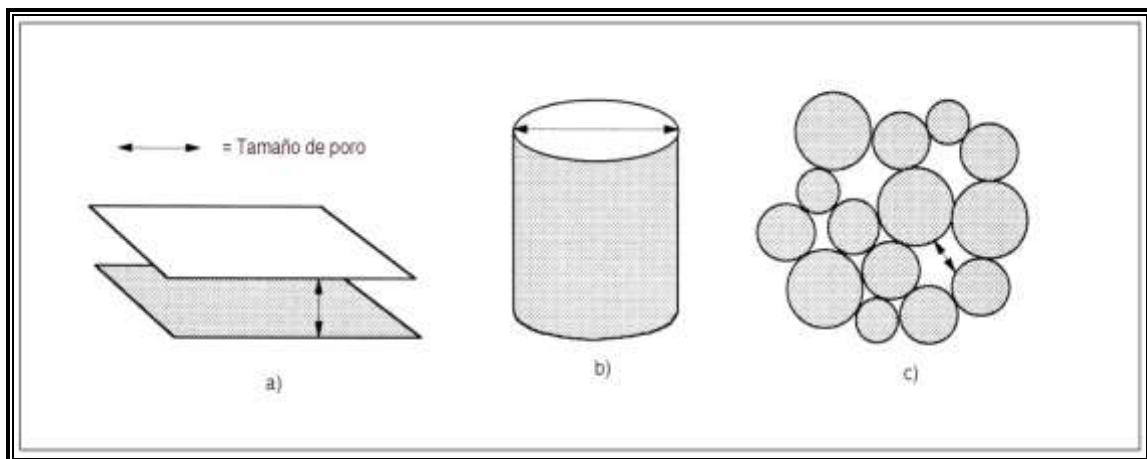


Figura A.1. Modelos de poros comunes [1].

Estos modelos asumen que los poros pueden presentarse:

- ❖ **Cada poro puede estar aislado** (figura A.2g).
- ❖ **Con un tamaño uniforme a lo largo de él** (figura A.2a).
- ❖ **Conectado a otros poros en una red porosa** (figura A.2h)
- ❖ **En forma de botella** (figura A.2c).

- ❖ **En forma de embudo** (figura A.2b).

Los poros pueden ser:

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

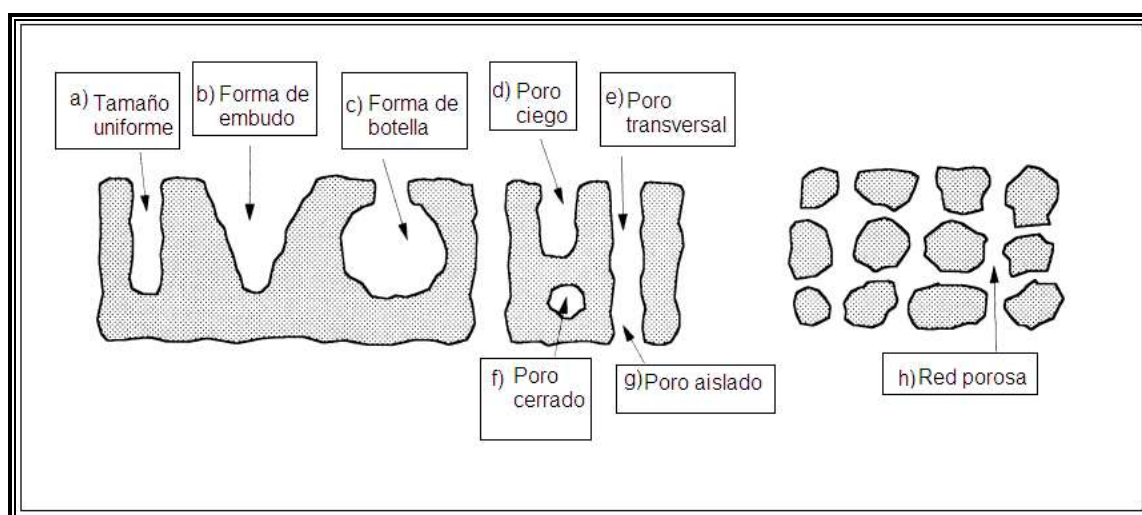


Figura A.2. Tipos de poros comunes [1].

A.2. Clasificación de las isotermas de adsorción de N_2 .

La fisisorción de N_2 determina la isoterma de adsorción de N_2 , se obtiene una gráfica de volumen de N_2 adsorbido contra la presión relativa. La forma de ésta depende de la textura del sólido poroso. La IUPAC se distingue la clasificación de seis diferentes tipos, pero solamente cuatro son usados en la caracterización de catalizadores [1].

1) Sólidos macroporosos (tipo II): la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas prevalece a baja presión, mientras que a elevada presión relativa se lleva a cabo una adsorción de multicapas: el grosor del adsorbato aumenta hasta que se alcanza la presión de condensación (figura A.3a).

2) Sólidos mesoporos (tipo IV): el proceso no difiere de lo que sucede en los sólidos macroporosos a baja presión; 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).

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).

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 definida (figura A.3d).

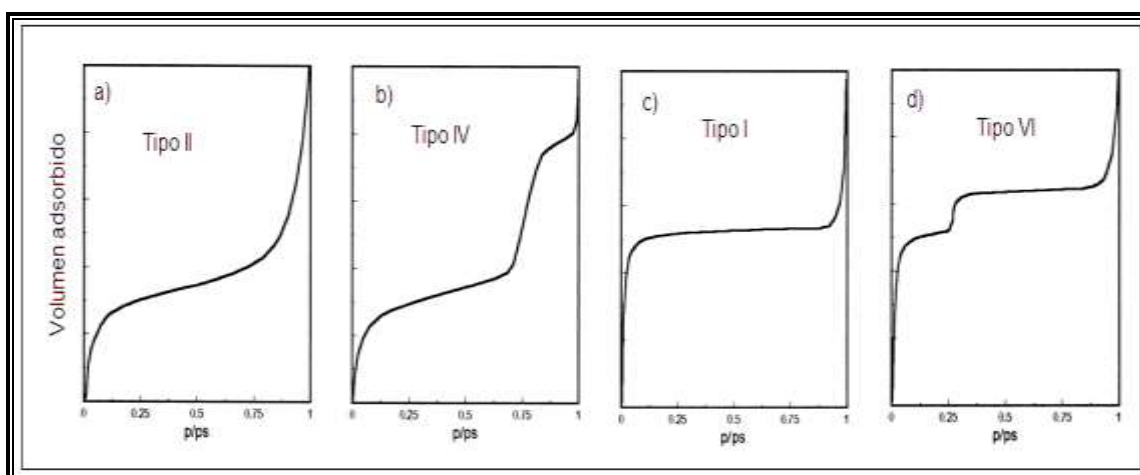


Figura A.3. Tipos de isothermas de adsorción de N_2 empleados en la caracterización de catalizadores [1].

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 histéresis. Esta propiedad está ligada a la forma del poro y de acuerdo a la IUPAC existen cuatro diferentes tipos, así tenemos:

1) Histéresis tipo H1 y H2 (figuras A.4a y b): 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 histéresis es atribuida usualmente a la diferencia de tamaño de la boca y el cuerpo del

poro y en el caso de los cilindros se le atribuye al diferente comportamiento en la adsorción y desorción.

En el caso de los poros con forma de botella, la condensación se lleva a cabo en cada sección a una presión relativa de acuerdo a la ley de Kelvin (el líquido formado a bajas presiones en la boca del poro provee el vapor para la adsorción y condensación a lo largo del poro). Los mesoporos son de este tipo, y características de los sólidos conformados por conglomerados y partículas por canales cilíndricos.

2) Histéresis tipo H3 y H4 (figuras A.4c y d): 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. Son características de los sólidos con poros en forma de placas.

3) No histéresis: La presión relativa a la que cierra la gráfica de histéresis 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. Es el caso de los cilindros ciegos y en forma de cuña o cono.

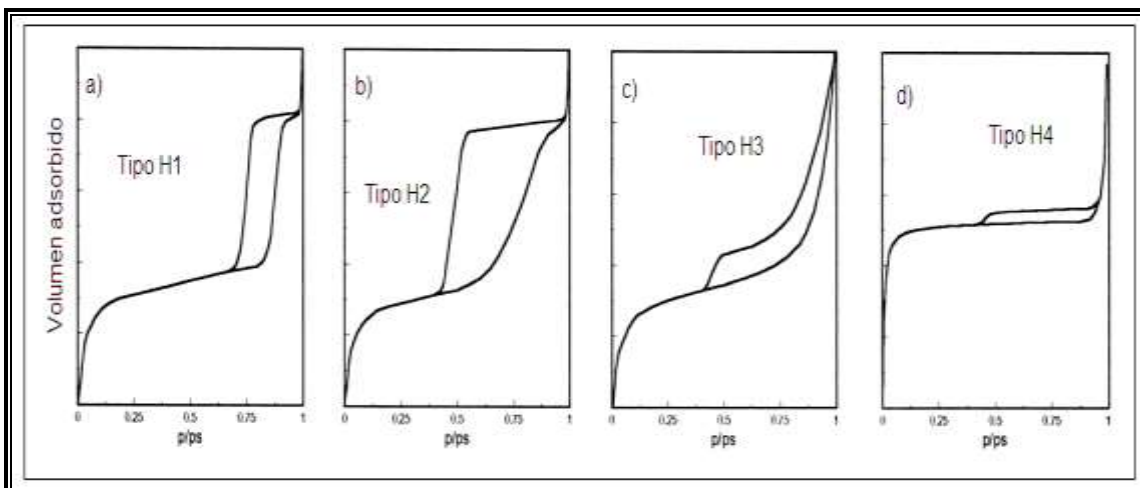


Figura A.4. Formas de las histéresis de adsorción de N_2 obtenidas por fisisorción de N_2 [1].

A.3. Bibliografía.

[1]. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G. (1998). *Catal. Today*. 41, 207.