



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO  
DE LA FACULTAD DE QUIMICA

**HIDRODESULFURACION DE TIOFENO EN PRESENCIA  
DE CATALIZADORES DE VANADIO SOPORTADO  
EN ALUMINA**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A :

**ROCIO ELIZABETH CORTES RIOS**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FEBRERO DE 1991





Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# INDICE

INDICE.....	1
RESUMEN.....	4
SUMMARY.....	6
INTRODUCCION.....	6
OBJETIVO.....	8
CAPITULO 1. ANTECEDENTES.....	9
1.1 COMPONENTES DEL PETROLEO Y SU IMPORTANCIA.....	10
1.2 PROCESO DE HDS.....	11
1.3 HDS DE TIOFENO.....	14
1.4 CATALIZADORES PARA HDS.....	15
1.4.1 PAPEL DE LOS METALES DE TRANSICION EN LA HDS.....	16
1.5 CATALIZADORES DE MOLIBDENO.....	19
1.5.1 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE MOLIBDENO.....	19
1.5.2 FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE MOLIBDENO EN ESTADO OXIDADO.....	23
1.5.3 FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE MOLIBDENO EN ESTADO SULFURADO.....	30
1.5.4 CATALIZADORES DE $Mo/\gamma-Al_2O_3$ PROMOVIDOS POR $Co$ .....	37
1.5.5 SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE $Mo/\gamma-Al_2O_3$ .....	44
1.6 CATALIZADORES DE VANADIO.....	49
1.6.1 PREPARACION DE CATALIZADORES DE VANADIO.....	49
1.6.2 FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE VANADIO EN ESTADO OXIDADO.....	50
RESUMEN.....	52

CAPITULO II. EXPERIMENTACION.....	56
11.1 PREPARACION DEL SOPORTE.....	60
11.2 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.....	61
11.3 PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO.....	65
11.4 METODOS DE CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	65
11.4.1 DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL.....	67
11.4.2 PRUEBAS DE REACCION EN LA HOB DE TIOFENO.....	68
11.4.3 ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.....	70
11.4.4 ANALISIS POR TERMOGRAVIMETRIA.....	71
11.4.5 ANALISIS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.....	72
 CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION.....	 73
III.1 PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.....	75
III.1.1 TIEMPO DE CALCINACION DEL SOPORTE.....	75
III.1.2 TEMPERATURA DE CALCINACION DEL SOPORTE.....	77
III.2 PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	80
III.2.1 ACIDEZ DE LAS SOLUCIONES DE IMPREGNACION PARA PREPARAR CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
III.2.2 TEMPERATURA DE CALCINACION DE LOS CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	81
III.2.3 CARGA METALICA DE LOS CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	98
III.2.4 RESUMEN DE LOS RESULTADOS ENCONTRADOS CON LOS PARAMETROS DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	105
III.3 PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	106
III.3.1 TIEMPO DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	107
III.3.2 TEMPERATURA DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE V/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	110

III.3.3	RESUMEN DE LOS RESULTADOS ENCONTRADOS CON LOS PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	114
III.4	COMPARACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Y $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	116
III.5	EFFECTO DE PROMOTORES SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	119
III.6	DISTRIBUCION DE PRODUCTOS $C_6$ EN LA HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	122
CAPITULO IV. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....		135
IV.1	CONCLUSIONES.....	136
IV.1.1	PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.....	136
IV.1.2	PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	136
IV.1.3	PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	137
IV.1.4	COMPARACION ENTRE CATALIZADORES DE VANADIO Y DE MOLIBDENO.....	137
IV.1.5	EFFECTO DE PROMOTORES EN EL CATALIZADOR DE VANADIO.....	138
IV.2	RECOMENDACIONES.....	138
IV.2.1	PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.....	138
IV.2.2	PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	139
IV.2.3	PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .....	139
IV.2.4	EFFECTO DE PROMOTORES EN EL CATALIZADOR DE VANADIO.....	140
BIBLIOGRAFIA.....		141
ANEXO. EJEMPLO DEL CALCULO DEL ERROR EXPERIMENTAL.....		146

## RESUMEN

Como resultado de los trabajos de Chianelli<sup>(5,6,7)</sup>, y como parte de un Programa de Investigación de catalizadores para HDS, se consideró importante profundizar en el estudio de nuevos catalizadores basados en metales de transición, distintos a los basados en Mo, soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y promovidos por Co, que son los más utilizados industrialmente.

En este trabajo se investigaron los catalizadores basados en V, debido a que es uno de los metales contenidos en el petróleo, generalmente utilizado en reacciones de oxidación parcial, que presenta algunas analogías químicas con el Mo.

Con los catalizadores de V/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, se investigaron los cambios catalíticos producidos al variar parámetros de preparación: acidez de las soluciones de impregnación (pH 5 y 9), temperatura de calcinación (473 - 873 K) y carga metálica (1.8 - 9.1 μmol V/m<sup>2</sup> o 3.3 - 14.5 % en peso como V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>), y parámetros de pretratamiento: tiempo de sulfuración (0 - 4 h) y temperatura de sulfuración (573 - 773 K).

Se encontró que existe un conjunto de parámetros de preparación y pretratamiento de estos catalizadores, que producen un óptimo en actividad catalítica (70 % de la producida por el catalizador de Mo), a saber:

pH de la solución de impregnación : 5  
Temperatura de calcinación : 873 K  
Carga metálica : 5.5 μmol de V/m<sup>2</sup>  
Tiempo de sulfuración : 4 h  
Temperatura de sulfuración : 573 K

También se encontró que los catalizadores basados en V presentar menor poder hidrogenante que los basados en Mo. Los resultados obtenidos en este trabajo sientan las bases para el conocimiento de catalizadores de V/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y dan la pauta para continuar en la investigación de lo mismos.

## ABSTRACT

Within the framework of a Research Program in Hydrotreating catalyst development, it was considered important to study the preparation of catalysts based on transition metals different from the traditional Molybdenum and Tungsten.

This work, then, deals with the preparation and characterisation of hydrodesulphurization catalysts based on Vanadium, supported on  $\gamma$ -Alumina. The work was undertaken to study the effects on catalytic activity and selectivity for the hydrodesulphurization of thiophene of the following preparation parameters : pH of impregnation solutions (5 and 9), calcination temperature (473, 673 and 873 K) and Vanadium content (1.8, 5.5 and 9.1  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  or 3.3, 9.3 and 14.5 % wt as  $\text{V}_2\text{O}_5$ ); and activation parameters : time of sulphurization (0, 2 and 4 hours) and temperature of sulphurization (573, 673 and 773 K).

The results show that the prepared catalysts are active for hydrodesulphurization of thiophene, the activity was about 70 % of that for the Molybdenum, all the parameters studied have a strong influence on activity. There is a set of preparation and activation parameter values (from these studied) that produce an optimum activity :

pH impregnation solution : 5  
Calcination temperature : 873 K  
Metallic content : 5.5  $\mu\text{mol}/\text{m}^2$  of support  
Sulphurization time : 4 hours  
Sulphurization temperature : 573 K

Vanadium based catalysts show lower hydrotreating effect than Molybdenum based catalysts, but the selectivity to olefins is higher. The results invite for further research in this area.

## INTRODUCCION

En la refinación del petróleo, uno de los procesos importantes es el hidrot ratamiento, en el que por medio de hidrógeno se eliminan compuestos como azufre, oxígeno, nitrógeno y metales pesados. El catalizador comercial es un complejo formulado en base a molibdeno o tungsteno, promovido por cobalto o níquel y soportado sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El petróleo crudo tiene una composición muy compleja que depende del lugar de donde se le extrae. Por tal razón, los catalizadores utilizados para el tratamiento de estas corrientes deben poseer características particulares, dependiendo de los productos deseados. Lo que hace necesario dedicar una cantidad considerable de esfuerzos al desarrollo de catalizadores de este tipo.

El desarrollo de nuevos catalizadores puede dirigirse a modificar el método de preparación, o alguno de los componentes de la formulación (metal base, metal promotor o soporte).

Chianelli, et. al. <sup>(5,6,7)</sup> elaboraron catalizadores con casi todos los metales de transición y probaron su actividad catalítica con la HDS de DBT. El V, uno de los catalizadores que se estudiaron, se consideró de interés para profundizar en su estudio debido a :

- i) Es un metal contenido en la corriente de petróleo, que al existir en cantidad importante afecta la actividad del catalizador, para lo cual habrá que reducir el contenido metálico o modificar su estructura química de tal forma que no reduzca la actividad hacia el hidrot ratamiento.
- ii) Los catalizadores basado en  $\text{V}_2\text{O}_5$  son industrialmente utilizados en reacciones de oxidación parcial.



iii) El sistema Vanadio/Alumina presenta algunas similitudes al de Molibdeno/Alumina debido a que sus iones en solución pueden tener diferentes estados de polimerización como función del pH : en soluciones alcalinas se forman iones mononucleares, y a medida que el pH disminuye aparecen especies di y trinucleares hasta llegar a formar especies  $V_{10}$  a pH entre 4 y 7.

Cabe hacer notar que los catalizadores basados en V no han sido estudiados para reacciones de HDS, a excepción de los trabajos de Chianelli; de forma tal que para obtener una visión general del comportamiento de éstos, que pudiera servir como base para futuros trabajos, se estudiaron los parámetros que se consideraron de mayor relevancia en el comportamiento catalítico.

Como parte de un programa de investigación sobre catalizadores de hidrotratamiento, se han estudiado los efectos del método de preparación, composición y pretratamiento en el comportamiento de catalizadores de V soportados en  $\gamma-Al_2O_3$ , utilizando la hidrodesulfuración de tiofeno como reacción modelo. En este trabajo se investigaron :

1. *VARIABLES DE PREPARACION DEL SOPORTE,  $\gamma-Al_2O_3$ .*
2. *VARIABLES DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.*
3. *VARIABLES DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN ESTADO PRECURSOR.*

Los catalizadores de  $V/\gamma-Al_2O_3$  fueron caracterizados con las técnicas que se presentan a continuación :

- A. Determinación de área superficial, BET.
- B. Pruebas de reacción en la HDS de tiofeno.
- C. Difracción de rayos X.
- D. Análisis por termogravimetría, TGA.
- E. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

## OBJETIVO

Como parte de un Programa de Investigación de catalizadores para Hidrotratamiento, se estudiaron parámetros de preparación y pretratamiento de catalizadores basados en Vanadio soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con el fin de incrementar el conocimiento de estos catalizadores en la hidrosulfuración, de tal forma que se produzcan catalizadores alternativos a los basados en Molibdeno.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

La necesidad de explotar el valor potencial de muchas fracciones no tratadas previamente, provocó la introducción de la hidrodesulfuración (HDS) a los procesos de refinación del petróleo. Este suceso ha producido mejoras sustanciales en la calidad de los productos, así como, la conservación de las instalaciones y del medio ambiente en las plantas industriales.

En el presente capítulo se mencionan los fundamentos de la HDS y las principales características de los catalizadores comúnmente utilizados en este proceso, finalmente se hace énfasis en el interés por diseñar catalizadores diferentes a los basados en Mo.

## I.1. COMPONENTES DEL PETROLEO Y SU IMPORTANCIA.

El petróleo crudo tiene una composición química muy compleja y variada que depende de la región donde se le extrae. Entre sus componentes más importantes, debido a la serie de problemas que causa su presencia, están los compuestos de azufre y los organometálicos.

El contenido de azufre se incrementa progresivamente con el punto de ebullición de la fracción. Se expresa como tanto por ciento en peso de azufre y varía desde menos de 0.1 hasta poco más de 5 %. El contenido de azufre y la densidad API son las propiedades de mayor influencia en el valor comercial de los derivados del petróleo. Entre las razones más importantes para remover azufre de las fracciones de petróleo, Gary y Handwerk<sup>(1)</sup> mencionan las siguientes :

- i) Reducción ó eliminación de corrosión durante el refinado.
- ii) Producción de productos con olor no tan desagradable.
- iii) Producción de gasolinas estables y de calidad.
- iv) Disminución de la formación de humo en querosenos.

- v) Producción de productos que cumplan con ciertas especificaciones de flamabilidad.
- vi) Recuperación de azufre siempre y cuando sea económica y técnicamente factible.

Asimismo, coinciden con Satterfield<sup>(2)</sup> al afirmar que el contenido de metales en el crudo de petróleo es del orden de ppm, y es de considerable importancia a pesar de estas concentraciones relativamente bajas. Concentraciones superiores a las 2 ppm de vanadio en los gasóleos pueden ocasionar serias corrosiones en las álabes de las turbinas, así como deterioro en el recubrimiento de hornos refractarios y chimeneas.

El contenido de metales en la corriente a tratar puede afectar el consumo de hidrógeno alterando las características del catalizador. Según Speight<sup>(3)</sup>, la deposición de metales en la superficie externa y en los poros del catalizador incrementa la actividad catalítica hacia la hidrogenación exhaustiva y reduce la actividad hacia el hidrotratamiento; es evidente entonces la necesidad de reducir el contenido metálico en la corriente de alimentación ó modificar la composición química de estos metales según sea conveniente, con el fin de promover la HDS de las corrientes petrolíferas.

## 12. PROCESO DE HDS.

La industria de la refinación del petróleo ha experimentado expansión y cambio importantes desde 1950. El proceso de HDS surge al introducirse la hidrogenación como un proceso mediante el cual el crudo de petróleo se convertía en productos más ligeros, observándose además la remoción de compuestos de N, O y S. Sin embargo, ésta no era una situación atractiva para la industria debido a :

- i) El alto costo del hidrógeno, y
- ii) La práctica inadecuada de este proceso para la obtención de refinado con bajo contenido de azufre.

Posteriormente, se observó que en los procesos de reformatión llevados a cabo en muchas refinerías, se producía hidrógeno como subproducto en cantidades suficientes para hacer al proceso de HDS económicamente atractivo.

Básicamente, la HDS es la reacción de hidrógeno con una alimentación predominantemente de hidrocarburos que contienen cierta cantidad de azufre para producir desulfurados y  $H_2S$ . El diagrama de flujo de este proceso, como lo expresa Speight<sup>(9)</sup>, se encuentra representado en la Figura I.2.1 y puede describirse de la siguiente manera :

*La alimentación fresca es presurizada a una presión poco mayor a la del reactor, al mismo tiempo que es mezclada con gas de recirculación caliente y precalentado a la temperatura de entrada del reactor. Se introduce esta mezcla al reactor, donde es puesta en contacto con el catalizador a temperaturas entre 563 y 728 K y presiones en el rango de 101.3 a 2026. KPa. Se enfría la corriente a la salida del reactor, y el producto desulfurado líquido se separa del gas de recirculación a una presión más baja que la del reactor. Del gas de recirculación se separan los hidrocarburos ligeros y el  $H_2S$ , el sobrante se mezcla con hidrógeno fresco, se comprime y se mezcla con la alimentación fresca.*

Las principales variables de operación son temperatura, presión parcial del hidrógeno y velocidad espacial ó tiempo de residencia. Se ha observado, por ejemplo, que incrementando la temperatura y la presión parcial de hidrógeno aumenta la eliminación de azufre así como el consumo de hidrógeno; y que, al incrementar la velocidad espacial se reduce la conversión, el consumo de hidrógeno y la formación de coque. Como puede deducirse, las variables de operación a utilizar están en función de las necesidades existentes, y serán determinadas para cada sistema en particular.

La gran ventaja de este proceso es que el azufre se remueve como  $H_2S$ , el cual es gaseoso por naturaleza, siendo éste fácil y completamente removido de la corriente de hidrocarburos.

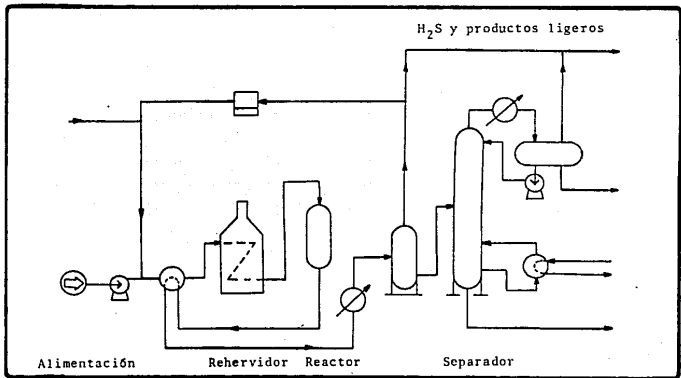


Figura I.2.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO INDUSTRIAL DE HIDRODESULFURACION.

### 1.3. HDS DE TIOFENO.

La HDS de tiofeno ha recibido considerable atención en el pasado, esencialmente porque esta reacción es un modelo simple de las reacciones que se llevan a cabo cuando las fracciones petrolíferas que contienen azufre son desulfuradas catalíticamente.

A pesar de la gran cantidad de investigaciones en este rubro, el mecanismo y la cinética de reacción no han sido completamente aclarados, y los resultados obtenidos por diferentes laboratorios no siempre son concordantes, aún cuando el método utilizado sea el mismo o muy parecido.

Vrinat<sup>(4)</sup> reporta una extensa lista de determinaciones de cinéticas de HDS de tiofeno. En general, la variación de las presiones de los reactivos ha conducido a expresiones de cinética del tipo Langmuir-Hinshelwood, mientras que la dependencia de la temperatura se ha utilizado para conocer parámetros de Arrhenius. La forma de las expresiones de cinética implican dos sitios de adsorción de tiofeno en competencia con H<sub>2</sub>S en un tipo de sitio y con H<sub>2</sub> en el otro.

La velocidad de reacción para HDS de tiofeno ha sido expresada de manera general como :

$$r = \frac{k K_T P_T K_H P_H}{(1 + K_T P_T + K_S P_S)^2}$$

donde  $k$  = constante de reacción

$K_i$  = constantes de equilibrio

$P_i$  = presiones parciales

subíndices  $t$ ,  $h$  y  $s$  se refieren a tiofeno, hidrógeno y H<sub>2</sub>S respectivamente.

Esta ecuación indica adsorción de primer orden para tiofeno y para hidrógeno, así como la inhibición de la adsorción para tiofeno y H<sub>2</sub>S.



Un esquema general del mecanismo de reacción se presenta en la Figura I.3.1, de donde parece deducirse que la HDS de tiofeno procede por dos rutas independientes :

- i) Adsorción de tiofeno por el azufre, seguido de pérdida de azufre, y/o
- ii) Adsorción de tiofeno paralelamente a la superficie catalítica, seguido de hidrogenación y ruptura del enlace C - S.

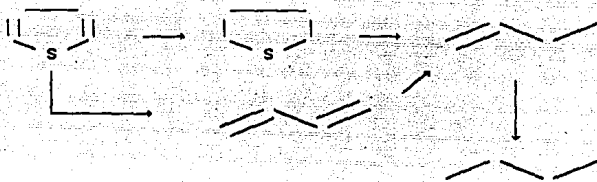


Figura I.3.1. ESQUEMA GENERAL DEL MECANISMO DE REACCION, PRESENTADO POR VRINAT<sup>(4)</sup>.

#### I.4. CATALIZADORES PARA HDS.

La gran variedad de materiales tratados en procesos de HDS promueve el desarrollo de nuevos catalizadores. En cada caso, las condiciones de operación dependen de las características de la corriente de alimentación, el grado de desulfuración requerido y el catalizador empleado.

Durante la HDS se llevan a cabo algunas reacciones de hidrogenación, cuyo desenvolvimiento depende directamente de la capacidad catalítica del catalizador en uso.

Los catalizadores desarrollados para HDS comprenden óxidos de cobalto, molibdeno, níquel y vanadio, tiomolibdato de níquel y sulfuros de tungsteno. Los catalizadores de óxido de cobalto y molibdeno soportados en alúmina, en estado sulfurado, son los de uso más general hoy en día, ya que han probado ser altamente selectivos hacia hidrocarburos  $C_4$  de interés, fáciles de regenerar y resistentes al envenenamiento.

#### I.4.1. PAPEL DE LOS METALES DE TRANSICION EN LA HDS.

Chianelli et. al.<sup>(5,6)</sup> prepararon catalizadores másicos a partir de soluciones no acuosas de los metales de transición de los grupos IVB, VB, VIB, VIIB y VIIIB, iniciando con haluros y finalizando con sulfuros. Con pruebas catalíticas de esos catalizadores en la HDS de dibenzotiofeno (DBT), han demostrado que los metales de transición en estado sulfurado son capaces de catalizar dicha reacción. En estos experimentos, se observó que el Mo presentaba una actividad catalítica ligeramente mayor a la presentada por el V, conservándose la siguiente relación :



Más aún, el vanadio presenta actividad semejante a la mostrada por Co y Ni, elementos generalmente utilizados como promotores de los catalizadores industriales basados en Mo y W.

En particular, Chianelli<sup>(7)</sup> analiza la actividad catalítica de los metales de transición en la HDS de DBT desde cuatro puntos de vista :

a) EFEECTO ELECTRONICO. Chianelli afirma que existe una relación entre la actividad catalítica y la posición del metal en la tabla periódica. Según él, este efecto determina la habilidad de los metales de transición en estado sulfurado para catalizar la reacción de HDS. Se observa una variación de tres órdenes de magnitud a través de la tabla periódica : el primer periodo de los metales de transición en estado sulfurado presenta poca actividad catalítica para HDS, pero el segundo y tercer periodos muestran actividad máxima con Ru y Os, elementos pertenecientes al grupo VIIIB.

La actividad catalítica de los metales de transición en este sistema también es relacionada con la configuración electrónica del metal  $d$  (como porcentaje de carácter  $d$  del enlace metálico, tal como lo definió Pauling en la teoría enlace-valencia) ó con la fuerza del enlace metal-adsorbato. A pesar de no haberse establecido el papel que juega esta configuración en la actividad catalítica para la HDS, sí puede afirmarse que la fuerza del enlace  $d$  del sulfuro metálico en la superficie del catalizador juega un rol muy importante al igual que la presencia de electrones  $4d$  y  $5d$  en el catalizador.

Se han identificado dos factores que relacionan el enlace y antienlace metal - azufre con la actividad catalítica, a saber :

- i) El Número de Electrones en el Orbital Molecular Más Alto Ocupado (HOMO) de cada cluster,  $n$ .
- ii) La Fuerza del Enlace Covalente metal-azufre  $d-p$ ,  $B$ .

Se ha observado que al incrementar los valores de  $n$  y/o  $B$  se presenta un incremento en la actividad catalítica para HDS. Estos resultados sugieren que para obtener un catalizador óptimo, el elemento en cuestión debe poseer un alto valor de  $n$  y/o  $B$ ; es decir, se requiere que el metal de transición utilizado como catalizador posea alta densidad de electrones  $d$  disponibles y que sea capaz de formar un enlace covalente fuerte con el orbital  $3p$  del azufre.

Finalmente, cabe hacer mención que existe una relación entre la actividad catalítica, el calor de adsorción de la molécula reaccionante y el calor de formación del sulfuro correspondiente. Esta relación, reportada por Pecoraro y Chianelli<sup>(8)</sup> es el bien conocido principio de SABATIER, donde se establece que los compuestos que muestran un máximo de actividad para una reacción dada poseen un calor de formación medio. Este principio sugiere que al diseñar un catalizador para HDS deberá buscarse que el enlace metal-azufre en la superficie del catalizador no sea ni muy

fuerte ni muy débil si se desea obtener una actividad catalítica máxima, esta idea parece ser consistente con la hipótesis comúnmente aceptada de que las vacancias de azufre (sitio vacío, en el metal, que debería estar ocupado por un átomo de azufre) sobre la superficie del catalizador son sitios activos para HDS.

b) EFFECTO GEOMETRICO. Cada estructura cristalina tiene una geometría determinada que tiene efecto sobre la actividad catalítica y la selectividad. Este efecto se manifiesta al modificar las condiciones a las que el catalizador es tratado (produciéndose cambios en propiedades como área superficial, tamaños de poro y de cristal, etc.) y observando el cambio que se efectúa sobre la actividad catalítica. Se intuye entonces que debe existir un conjunto de parámetros de preparación y pretratamiento que provoquen cambios estructurales que produzcan un máximo de actividad para HDS.

c) EFFECTO QUIMICO. Una vez que se ha establecido la asociación entre los sitios activos para la HDS y la geometría del cristal, lo que sigue es averiguar cuál es esta relación. Al respecto, Chianelli<sup>(7)</sup> ha sugerido la conexión entre los defectos del cristal (esquinas, orillas, etc.) de Mo y el proceso catalítico de HDS, aunque a la fecha no se ha establecido ningún mecanismo para explicar esta relación.

d) EFFECTO PROMOCIONAL. Como es sabido la presencia de un segundo metal puede, en algunos casos, promover la actividad catalítica resultando ser mayor a la suma de las actividades de los catalizadores basados en sulfuros binarios. Dicha promoción se observa en los catalizadores de  $MoS_2$  y  $WS_2$  con Co y Ni, soportados ó no.

Aún cuando la promoción ha sido ampliamente estudiada, no existe un consenso acerca del origen de este efecto. Topsoe et. al.<sup>(8)</sup> trabajaron con catalizadores de Mo y W promovidos por Co y Ni; con Espectroscopia de Emisión Mössbauer (MES) mostraron la

presencia de fases  $Ni_3S_2$ ,  $Co_9S_8$ ,  $MoS_2$  y  $WS_2$  en catalizadores no soportados, así como una forma única de sulfuro: la denominada fase  $CoMoS$ , que es directamente relacionada con la actividad catalítica tanto en catalizadores soportados como en no soportados. Las fases  $Co_9S_8$  o  $Ni_3S_2$  generalmente se describen como promotores de  $MoS_2$  y  $WS_2$ , aún cuando se ha demostrado que esas fases por sí mismas presentan actividad catalítica del mismo orden de magnitud que la obtenida con  $MoS_2$ .

En resumen, para que un catalizador proporcione actividad de HDS óptima, el metal de transición deberá poseer las siguientes características :

- i) Contener electrones disponibles en los orbitales 4d y 5d.
- ii) Estar en estado sulfurado.
- iii) Tener alta capacidad para formar un enlace covalente con el orbital 3p del azufre.
- iv) Valor intermedio del calor de formación de los componentes activos del catalizador.
- v) Buena dispersión de defectos del cristal (orillas, esquinas) expuestos en la superficie del catalizador.
- vi) Operar al catalizador en las condiciones que proporcionen actividad óptima.

## I.5. CATALIZADORES DE MOLIBDENO.

Los catalizadores de HDS constituyen una de las ramas más estudiadas en Catálisis. Uno de los catalizadores más usuales son los óxidos de molibdeno soportados en alúmina,  $Mo/\gamma-Al_2O_3$ .

### I.5.1. PREPARACION DE CATALIZADORES DE MOLIBDENO.

Los catalizadores de  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  son preparados por diversos métodos. Debido a que estos catalizadores han sido ampliamente estudiados, los parámetros de preparación son bastante conocidos y se han logrado, si no fijar si delimitar las condiciones que han demostrado que mejoran la actividad de HDS.

El método de preparación más utilizado es la impregnación por humedad incipiente, siguiendo la metodología reportada por grupos de trabajo como Delannay, et. al.<sup>(10)</sup> y Okamoto, et. al.<sup>(11)</sup> entre otros, la cantidad de metal a depositar es disuelta en un equivalente al volumen de poro del soporte, la sal más utilizada con este procedimiento es el heptamolibdato de amonio (HMA). Después de la impregnación, se procede a secar a 383 K en aire y finalmente se calcina a una temperatura cercana a los 773 K de tres a cinco horas.

#### A. INFLUENCIA DEL SOPORTE.

Según refiere Furimsky<sup>(12)</sup> los óxidos de los componentes activos interactúan químicamente con el soporte, de ahí la importancia de estudiar el efecto del soporte sobre las propiedades catalíticas del catalizador.

Uno de los soportes más utilizados en Catálisis es la  $\gamma$ -alúmina, debido a que posee área grande y es relativamente estable en el rango de temperaturas en que se llevan a cabo la mayoría de las reacciones. Además, la alúmina es el soporte más utilizado para HDS porque previene la pérdida de ingredientes activos y promotores mediante la formación de compuestos inactivos catalíticamente.

Generalmente la alúmina se prepara mediante la deshidratación de diversos hidróxidos de aluminio, transformando la gel a la forma cristalina mediante el envejecimiento y/o calentamiento. La fase cristalina que se obtiene depende de la historia tiempo-temperatura-medio ambiente al cual se somete la gel de hidróxido de aluminio.

Las alúminas contienen agua de constitución que persiste aún cuando se caliente a altas temperaturas. Vordonis, et. al.<sup>(13)</sup> afirman que la superficie externa y los poros de la alumina se encuentran completamente cubiertos con agua (0.183  $\mu\text{mol}$  de agua/ $\text{m}^2$ ); en consecuencia, concluyen que la interacción entre las

especies aniónicas en solución y la superficie de la alúmina puede ser atribuida a fuerzas electrostáticas.

La superficie de la mayoría de los óxidos termina en grupos hidroxilos, por tanto, la deshidroxilación es un proceso común. Según Wang y Hall<sup>(14)</sup>, en la alúmina este proceso ocurre cuando el óxido es sumergido en agua; en este caso los grupos hidroxilos son protonados en soluciones ácidas y deprotonados en soluciones básicas, esto es, en soluciones con bajo pH los aniones son adsorbidos, mientras que en soluciones con alto pH lo son los cationes.

B. EFECTO DE LA ACIDEZ DE LAS SOLUCIONES IMPREGNADORAS.

Wang y Hall<sup>(15)</sup> comprobaron que cuando la superficie de la alúmina es impregnada con soluciones ácidas, adsorbe los polianiones de Mo disueltos. Cuando la impregnación es con soluciones básicas, la superficie adquiere carga negativa y tiende a no adsorber los iones  $MoO_4^{2-}$  presentes.

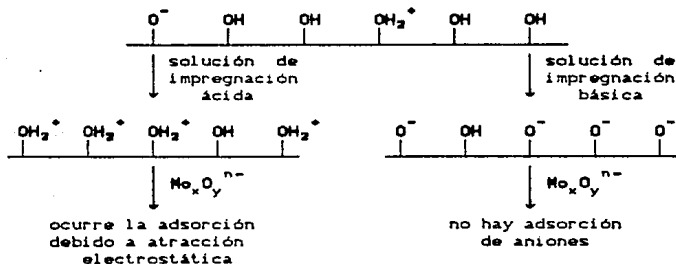


Figura I.5.1. MECANISMO DE ADSORCION DE ANIONES DE Mo PROPUESTO POR WANG Y HALL<sup>(15)</sup>.

Con base en sus resultados, propusieron el mecanismo de adsorción de los aniones de Mo que se muestra en la Figura 1.5.1. Cuando la impregnación es por humedad incipiente la preparación se lleva a cabo con el mínimo de agua posible, de tal forma que los compuestos de molibdeno son depositados en la superficie conforme el agua es removida, independientemente del pH de la solución de impregnación; lo que sí varía es la forma como interactúan los iones con la superficie de la alúmina y de ahí la diferencia en el comportamiento de los distintos catalizadores.

Por su parte, Meunier, et. al.<sup>(10)</sup> impregnaron alúmina con soluciones de distintos elementos de pH 4. Ellos infieren que la adsorción de los isopolianiones como  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}(\text{OH})^{5-}$  y  $\text{W}_{12}\text{O}_{35}^{6-}$  se debe a fuerzas electrostáticas con la superficie del soporte cargado positivamente. Habiendo estudiado la adsorción de metales como V, Mo, Co, W y Cr, observaron que independientemente del área superficial de la alúmina y de la naturaleza química del metal depositado existen alrededor de 0.3 sitios de adsorción por cada  $\text{nm}^2$  de soporte. Finalmente, afirman que este resultado es indicativo de la carga efectiva y positiva del soporte cuando la impregnación se realiza con una solución de pH 4.

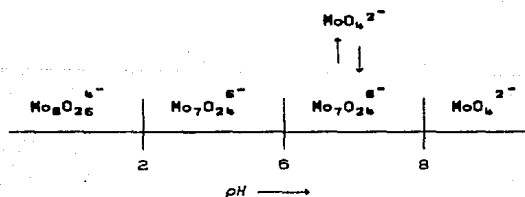
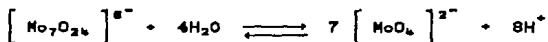


Figura 1.5.2. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA RELACION QUE GUARDAN LOS IONES EN SOLUCION CON EL PH DE LA MISHA Y LA CANTIDAD DE MOLIBDENO ADSORBIDO, DESARROLLADO POR WANG Y HALL<sup>(13)</sup>.



Wang y Hall<sup>(15)</sup> realizaron una evaluación de las especies oxianiónicas de Mo predominantes según el pH de la solución y obtuvieron el esquema presentado en la Figura I.5.2. En ella puede observarse que al incrementar el pH de la solución se disminuye la cantidad de moles de Mo adsorbidos por m<sup>2</sup> de soporte.

Duchet, et. al.<sup>(17)</sup> prepararon catalizadores de molibdeno sobre C, SiO<sub>2</sub> y Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, impregnando con soluciones de HMA de diferentes valores de pH, a saber : 4, 5.4 y 9. Al evaluar la actividad catalítica de estos catalizadores con la HDS de tiofeno obtuvieron practicamente los mismos valores, esto sugiere que la proporción de especies molibdato polimérico(octaédrico)/monomérico(tetraédrico) en las soluciones de impregnación no afecta las propiedades catalíticas finales. Estas especies varían de acuerdo al equilibrio :



Wang y Hall<sup>(15)</sup> concluyen que cuando la solución de impregnación tiene bajo pH, la superficie húmeda del soporte estará uniformemente cubierta de isopolianiones y después de la calcinación se espera la aparición de parches ó islas de clusters de polimolibdato de quizá dos capas de altura. Según ellos, durante el proceso de calcinación se lleva a cabo el mismo tipo de fenómeno en las especies de Mo y en los grupos OH de la superficie de la alúmina.

## I.5.2. FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE MOLIBDENO EN ESTADO OXIDADO.

Los estudios realizados en la superficie química de los catalizadores de molibdeno sobre alúmina tienen como objeto establecer un modelo que describa su estructura en estado oxidado y prever los cambios superficiales que sufre durante el pretratamiento.

Aún cuando no se sabe con certeza cual es el papel que juegan las variables de preparación en la actividad del catalizador, las discrepancias encontradas en la concepción de la estructura de estos catalizadores, es explicable debido a que los métodos de preparación son muy variados, y las técnicas fisicoquímicas empleadas en su caracterización proporcionan información parcial.

#### A. EFECTO DEL CONTENIDO DE MOLIBDENO EN EL CATALIZADOR.

Con estudios de Adsorción por Rayos X Extendidos de Estructura Fina, EXAFS, sobre catalizadores de Mo soportado en alúmina, Clausen, et. al.<sup>(18)</sup> mostraron que el óxido de molibdeno existe en forma de pequeños y desordenados clusters, los cuales, según proponen Muralidhar, et. al.<sup>(19)</sup>, dependen de la concentración de grupos OH en la superficie del soporte. De no ser así los clusters crecerán, y al no existir suficientes sitios activos se promoverá la formación de MoO<sub>3</sub> tridimensional.

Desde el punto de vista estructural, Gajardo, et. al.<sup>(20)</sup> consideran que con bajo y moderado contenido de Mo, y con una temperatura de calcinación menor a 773 K, se forma sobre la alúmina una monocapa de Mo(VI) en un medio ambiente tetraédrico, cuya estructura podría ser la que se muestra en la Figura I.5.3.

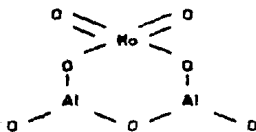


Figura I.5.3. APREGLO ESTRUCTURAL DEL MOLIBDENO SOPORTADO EN ALUMINA EN UN MEDIO AMBIENTE TETRAEDRICO. PROPUESTO POR GAJARDO, ET. AL.<sup>(20)</sup>

A mayores cargas de Mo y con una temperatura de calcinación más alta, se considera que esta estructura se condensa en formas poliméricas, produciendo  $\text{MoO}_3$  de coordinación octaédrica. Según afirman varios autores, las proporciones en las que se encuentran estas estructuras dependen del método de preparación, aunque según se mencionó anteriormente, Duchet, et. al.<sup>(17)</sup> encontraron que las propiedades catalíticas finales no dependen de la proporción en que se encuentran estas estructuras.

De Beer, et. al.<sup>(21)</sup> señalan que cuando se añaden pequeñas cantidades de Mo, éstas reaccionarán durante la preparación, preferencialmente con la superficie más activa ó posiblemente con los sitios subsuperficiales de la alúmina, dando como resultado la formación de un compuesto que muy probablemente es  $\text{MoO}_4$  tetraédrico; el problema es que este compuesto no es fácil de reducir ni sulfurar, y en consecuencia tiende a ser inactivo.

Con el incremento del contenido de Mo se formarán sitios menos activos que producirán compuestos más inestables. Estos compuestos contendrán tanto  $\text{MoO}_4$  tetraédrico como  $\text{MoO}_6$  octaédrico unidos a la superficie de la alúmina, dando como resultado la formación de una monocapa en la superficie del soporte.

El aumento de la concentración de Mo conduce a la gradual formación de fases cristalinas separadas. La presencia de tales fases cristalinas puede causar bloqueo de poros y afectar la efectividad del Mo añadido. Esta afirmación fue confirmada por Ng y Gulari<sup>(22)</sup>, quienes mostraron la existencia de especies oxidadas de coordinación tetraédrica sobre el soporte, y de  $\text{MoO}_3$  tridimensional cuando se tiene una concentración mayor al 5 % de Mo.

Bachelier, et. al.<sup>(23)</sup> sugieren que la marcada diferencia entre catalizadores con altas y bajas concentraciones de Mo se debe a cambios en la distribución de dos clases de sitios activos sobre la superficie.

Tabla I.5.1. PARAMETROS DE PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  UTILIZADOS POR DIFERENTES INVESTIGADORES.

PARAMETROS UTILIZADOS	Bachelier, et. al. <sup>(23)</sup>	Okamoto, et. al. <sup>(24)</sup>
Temperatura de Calcinación	773 K	823 K
Tiempo de Calcinación	2 h	5 h
Temperatura de Sulfuración	693 K	673 K
Tiempo de Sulfuración	24 h	1 h
Corriente de Sulfuración	Tiofeno/ $\text{H}_2$	$\text{CS}_2/\text{H}_2$
Relación Volumétrica	1/12	1/0
Temperatura de Reacción	693 K	673 K

El comportamiento de la actividad catalítica con la carga metálica (% en peso de  $\text{MoO}_3$ ) se ha asociado a las fuerzas de interacción entre las especies superficiales de Mo y Al. Bachelier, et. al.<sup>(23)</sup> y Okamoto, et. al.<sup>(24)</sup> realizaron experimentos para observar el efecto del contenido de Mo (definido como % en peso de  $\text{MoO}_3$ ) sobre la actividad catalítica para HDS de tiofeno (definida como moles convertidos  $\cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{mol de Mo}^{-1}$ ). Los parámetros de preparación y pretratamiento que utilizaron se muestran en la Tabla I.5.1.

Los resultados se muestran en la Figura I.5.4, en donde puede observarse que ambos grupos de investigadores encontraron un comportamiento tipo volcán en los cuales puede detectarse un máximo en actividad catalítica alrededor del 8 % en peso de  $\text{MoO}_3$ .

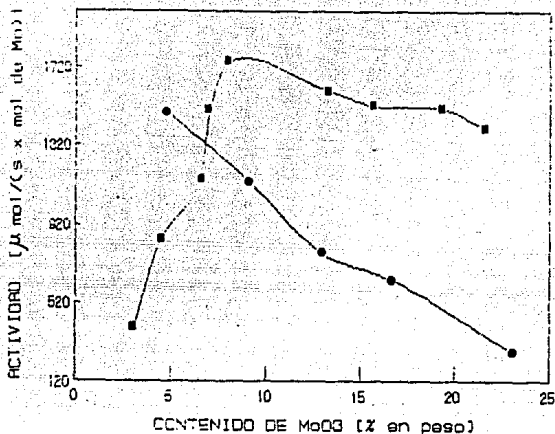


Figura 1.5.4. EFECTO DEL CONTENIDO DE Mo, COMO % EN PESO DE MoO<sub>3</sub>, SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO. SE PRESENTAN RESULTADOS DE BACHELIER, ET. AL. <sup>(23)</sup> (■) Y DE OKAMOTO, ET. AL. <sup>(24)</sup> (●).

Este comportamiento, típico en Catálisis, indica que inicialmente existe poco Mo y en consecuencia se encuentra muy disperso, con el incremento del contenido de Mo la dispersión desciende y la actividad alcanza un máximo, hasta que el contenido de Mo es tan alto que se forman estructuras poliméricas tan grandes que obstruyen a algunos sitios activos, y en consecuencia, la actividad comienza a descender.

Con las determinaciones de De Beer, et. al. <sup>(21)</sup> respecto a la actividad para HDS de catalizadores de MoO<sub>3</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó que a bajas concentraciones de molibdeno (menos de 4 % en peso de

MoO<sub>3</sub>) los catalizadores eran casi inactivos, mientras que al incrementar la concentración de MoO<sub>3</sub> se observó un incremento gradual.

Tabla I.5.2. PARAMETROS DE PREPARACION Y PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE Mo- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> UTILIZADOS POR DIFERENTES AUTORES PARA DETERMINAR LA RELACION ENTRE EL CONTENIDO DE Mo Y EL GRADO DE SULFURACION.

PARAMETROS UTILIZADOS	De Beer, et. al. (24)	Okamoto, et. al. (44)
Temperatura de Calcinación	723 K	823 K
Tiempo de Calcinación	2 h	5 h
Temperatura de Sulfuración	673 K	673 K
Tiempo de Sulfuración	2 h	1 h
Corriente de Sulfuración	H <sub>2</sub> S/H <sub>2</sub>	CS <sub>2</sub> /H <sub>2</sub>
Relación Volumétrica	1/8	1/8
Temperatura de Reacción	693 K	673 K

De Beer, et. al. (24) y Okamoto, et. al. (44) estudiaron la relación que existe entre el contenido de molibdeno y el área superficial del catalizador. En la Tabla I.5.2 se encuentran los parámetros de preparación y pretratamiento utilizados por estos autores, al estudiar los catalizadores de Mo soportado en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La Figura I.5.5 muestra la relación que encontraron entre el contenido de Mo como % en peso de MoO<sub>3</sub> y el área superficial en m<sup>2</sup>/g. La tendencia observada es que el valor del área superficial

disminuye conforme se incrementa el contenido de  $\text{MoO}_3$ . Este resultado es el esperado ya que al haber mayor cantidad de molibdeno se forman especies grandes de  $\text{MoO}_3$  sobre la superficie, obstruyendo el paso hacia algunos sitios activos del catalizador.

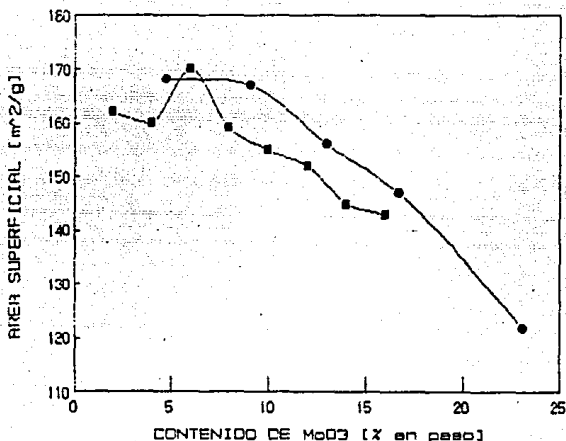


Figura I.5.5. EFECTO DEL CONTENIDO DE  $\text{Mo}$  SOBRE EL AREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES. SE PRESENTAN RESULTADOS DE DE BEER, ET. AL.<sup>(24)</sup> (■) Y OKAMOTO, ET. AL.<sup>(11)</sup> (●).

#### B. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION.

El efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica, puede observarse en la Figura I.5.4, dado que De Beer, et. al.<sup>(24)</sup> calcinaron sus catalizadores a 773 K, mientras que Okamoto, et. al.<sup>(24)</sup> calcinaron los suyos a 823 K. En esta figura se ve que con un contenido mayor a 8 % en peso de  $\text{MoO}_3$ , los

catalizadores calcinados a 823 K sufren un descenso en su actividad catalítica, mientras que con un contenido mayor a 8 % en peso de  $\text{MoO}_3$  no se observa un comportamiento definido.

En la Figura I.5.5 también se observa el efecto de la temperatura de calcinación, ya que mientras De Beer, et. al.<sup>(24)</sup> calcinaron sus catalizadores a 723 K, Okamoto, et. al.<sup>(11)</sup> calcinaron los suyos a 823 K.

Como puede verse, el efecto de la temperatura de calcinación no es muy notorio sobre el área superficial, dado que el contenido metálico es el mismo que en ambos estudios, puede deducirse que lo que es fuertemente afectado es el grado de dispersión, ya que existe la misma cantidad de metal disperso en diferente superficie; de ahí la variación observada en la actividad catalítica.

### I.5.3. FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE MOLIBDENO EN ESTADO SULFURADO.

Es necesario estudiar la sulfuración de las especies oxidadas de Mo para producir catalizadores óptimos, debido a la gran influencia del pretratamiento sobre la actividad catalítica de estos catalizadores; para esto se requiere conocer el origen de las diferentes funciones de estos catalizadores y su dependencia de la composición, del soporte y de los aditivos.

En las plantas industriales, los catalizadores de  $\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para HDS funcionan en estado total o parcialmente sulfurados, aún cuando son obtenidos en estado precursor oxidado. En consecuencia, la actividad que presenta el catalizador depende no sólo de las variables de preparación, sino también de las condiciones de pretratamiento ó sulfuración.



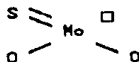
#### A. EFECTO DEL GRADO DE SULFURACION.

La sulfuración de catalizadores de  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  en estado precursor oxidado ocurre mediante la exposición de éstos a especies donadoras de azufre, generalmente en presencia de hidrógeno. Los agentes sulfurantes más utilizados en estudios con compuestos modelo son tiofeno,  $H_2S$  y  $CS_2$ . En operaciones industriales, la sulfuración se lleva a cabo con compuestos de la corriente de alimentación que contienen azufre.

El grado de sulfuración en reactores industriales difiere de los estudios en laboratorios debido a la interferencia del coque, el cual se deposita rápidamente en la superficie catalítica durante el inicio de la operación.

Okamoto, et. al.<sup>(24)</sup> utilizaron la adsorción de piridina para obtener el grado de sulfuración óptimo, determinado por XPS, y definido como  $S/Mo$ . Cuando éste tenía un valor de 1, se determinó un máximo en actividad catalítica, con lo que llegaron a la conclusión de que las especies existentes con ese grado de sulfuración tienen la mayor cantidad de vacancias de aniones (las cuales son asociadas a sitios activos para  $HDS$ ).

Según Furimsky<sup>(12)</sup> la reducción de los sulfuros en una corriente de hidrógeno promueve la formación de vacancias de aniones, es decir, de sitios de adsorción de tiofeno. La estructura propuesta de esta especie se presenta en la Figura I.5.6 y se relaciona a la conocida para el  $MoO_3$ .



donde  $\square$  representa a un sitio activo

Figura I.5.6. ESTRUCTURA PROPUESTA POR OKAMOTO, ET. AL.<sup>(24)</sup> PARA LAS ESPECIES ACTIVAS DE MOLIBDENO.

Bachelier, et. al.<sup>(23)</sup> y Okamoto, et. al.<sup>(24)</sup> prepararon catalizadores con los parámetros mostrados en la Tabla I.5.1. y determinaron el grado de sulfuración S/Mo con XPS. En la Figura I.5.7 se presenta el efecto del grado de sulfuración, S/Mo, sobre la actividad catalítica para HDS de tiofeno; aunque los rangos de S/Mo utilizados son muy distintos, puede decirse que se complementan dando idea de la dependencia de la actividad catalítica del grado de sulfuración S/Mo.

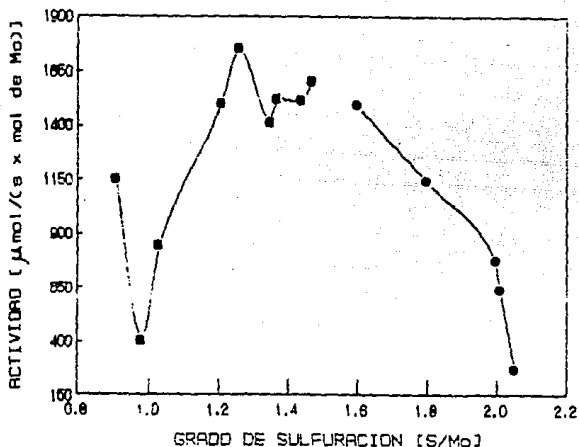


Figura I.5.7. EFECTO DEL GRADO DE SULFURACION SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO. SE PRESENTAN RESULTADOS DE BACHELIER, ET. AL.<sup>(23)</sup> (■) Y OKAMOTO, ET. AL.<sup>(24)</sup> (●).

En conjunto se observa una tendencia tipo volcán, lo cual nos da un grado de sulfuración con el cual se producirá un máximo en actividad; según Bachelier, et. al.<sup>(23)</sup> este valor es S/Mo = 1.25.

Este resultado conduce a pensar que para obtener actividad máxima de HDS, es necesario un átomo de S por cada átomo de Mo en la superficie expuesta del catalizador.

En la Figura I.5.8 se graficó la relación entre el contenido de óxido de molibdeno y el grado de sulfuración. En este caso puede afirmarse que a las condiciones en que se llevó a cabo el pretratamiento, el grado de sulfuración tiende a crecer levemente respecto a la concentración de  $\text{MoO}_3$ . Este resultado podría ser indicativo de que al saturarse la superficie del catalizador, ya no hay depositación de más fases, sino que comienzan a formarse especies tridimensionales que provocan la disminución de la actividad.

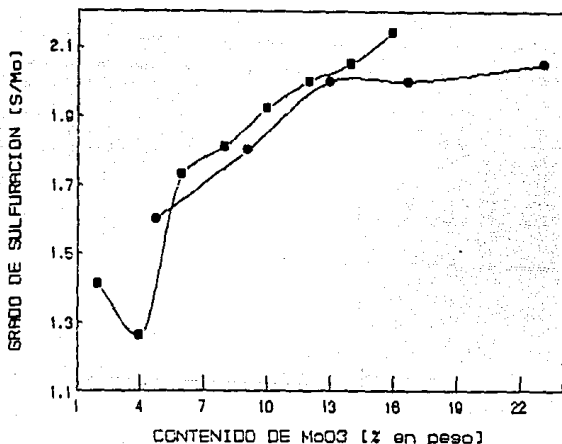


Figura I.5.8. EFECTO DEL CONTENIDO DE Mo SOBRE EL GRADO DE SULFURACION. SE PRESENTAN RESULTADOS DE BACHELIER, ET. AL. <sup>(23)</sup> [■] Y OKAMOTO, ET. AL. <sup>(24)</sup> [●].

## B. MONOCAPA DE MOLIBDENO SULFURADO.

El Mo. que constituye la fase activa, está formado por pequeños cristales de  $\text{MoS}_2$  finamente dispersados. Se considera que esta fase es la que origina la monocapa de Mo encontrada en las muestras oxidicas. Con microscopía de alta resolución, Delannay, et. al.<sup>(10)</sup> dedujeron que la formación de pequeños cristallitos de  $\text{MoS}_2$  es debida a la cristalización de la capa oxidica.

Muralidhar et. al.<sup>(25)</sup> aseguran que la interacción entre el Mo y el soporte juega un papel muy importante en la determinación de la dispersión de la fase del Mo en el estado oxidado, la cual se observa en la actividad del catalizador sulfurado. Por medio de ESCA Muralidhar et. al.<sup>(26)</sup> determinaron que el tamaño del  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en estado precursor oxidado se conserva aún después de sulfurar, formando una monocapa de  $\text{MoS}_2$ .

Evaluando los catalizadores sulfurados con EXAFS, encontraron que los átomos de Mo están predominantemente en la estructura del  $\text{MoS}_2$ . Los cristales de  $\text{MoS}_2$  se forman por planos, cada uno de los cuales está formado por series de átomos S-Mo-S, teniendo una estructura de empaquetamiento compacto.

Observaron también que la fase activa tiene memoria del estado de dispersión original del estado precursor oxidado, aún después de la prueba catalítica. Paál et. al.<sup>(20)</sup> coinciden al afirmar que durante el pretratamiento los átomos de oxígeno del óxido de molibdeno son cambiados por átomos de azufre; aún cuando el mecanismo por el cual procede este cambio no ha sido aclarado aún, algunos investigadores han propuesto mecanismos de reacción como el presentado en la Figura I.5.9.

En tiempos de reacción muy largos, De Beer, et. al.<sup>(21)</sup> mostraron que la influencia del soporte disminuye y que este efecto es más pronunciado en muestras sulfuradas con  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ . Con estas observaciones se muestra que la actividad del catalizador se incrementa con la presencia de pequeños cristales de  $\text{MoS}_2$  en la

superficie externa del soporte, ya que no existe ningún impedimento estérico para que se lleve a cabo el proceso catalítico.

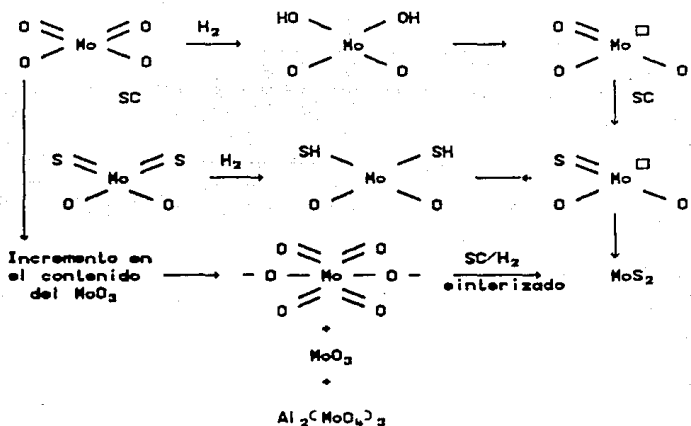
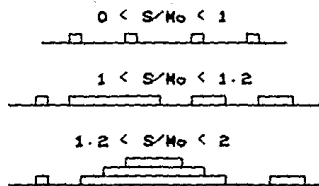


Figura I.5.9. MECANISMO DE SULFURACION DE LOS CATALIZADORES DE Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> EN ESTADO PRECURSOR OXIDADO, PROPUESTO POR DELANNAY ET. AL. (10).

Por otro lado, investigadores como Vorhoeve, et. al. (27) y Chianelli, et. al. (28) han encontrado que no existe correlación entre el área superficial BET y la actividad catalítica para el MoS<sub>2</sub>, debido a que su estructura superficial es altamente anisotrópica.

Con base en la morfología de MoS<sub>2</sub> producido durante la sulfuración, Okamoto et. al. (24) sugirieron la formación inicial de MoS<sub>2</sub> bidimensional y subsecuentemente su transformación a microcristales de MoS<sub>2</sub> tridimensionales por excesiva sulfuración,

produciendo sinterización del Mo. Sus resultados se presentan esquematizados en la Figura I.5.10.



□ Monocapa de especies de Mo incluyendo a la del Figura I.5.8.

▬ Monocapa de MoS<sub>2</sub>

Figura I.5.10. ESQUEMATIZACIÓN DE LOS RESULTADOS DE GRADO DE SULFURACIÓN OBTENIDOS POR OKAHOTO, ET. AL. (24).

Topsøe y Clausen<sup>(20)</sup> refieren que la temperatura mínima a la cual la estructura S-Mo-S se conserva es alrededor de 573 K, por debajo de esa temperatura se observa una apreciable cantidad de molibdeno coordinado con oxígeno.

De estudios de Desorción por Temperatura Programada, TPD y Reducción por Temperatura Programada, TPR, realizados por Muralidhar, et. al.<sup>(25)</sup>, con H<sub>2</sub>S adsorbido sobre Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado, se encontró evidencia de dos tipos de sitios de adsorción: uno más débil para adsorción asociativa de H<sub>2</sub>S y otra más fuerte para adsorción disociativa de H<sub>2</sub>S. El primero puede ser asociado a sitios laterales y el segundo a sitios en las esquinas.

La geometría y coordinación de los sitios de las esquinas y laterales deben ser suficientemente distintos para favorecer los diferentes tipos de reacción. Por el tamaño de sitio activo necesario para la HDS es fácil ver que cuando el tamaño de los

crisales aumenta, la concentración de sitios y la actividad para HDS disminuyen.

Los lados terminales de los pequeños clusters o cristalitas de  $\text{MoS}_2$  deben contener vacancias aniónicas, es decir, sitios coordinados insaturados, ya que según se cree estas vacancias son los centros de adsorción y reacción para los reactivos de la HDS. Un examen de la estructura del  $\text{MoS}_2$  revela que las esquinas de estos sitios son más activos que los laterales.

#### I.5.4. CATALIZADORES DE $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ PROMOVIDOS POR Co.

El origen de la promoción, en la actividad catalítica para HDS, que se observa cuando se añade un promotor como Co o Ni a catalizadores basados en Mo, es uno de los fenómenos que ha atraído más la atención.

#### A. MODELOS ESTRUCTURALES DE LOS CATALIZADORES PROMOVIDOS.

El conocimiento del tipo de estructuras presentes en los catalizadores ha conducido a un significativo progreso en el entendimiento del origen de la promoción. Sin embargo, como los catalizadores de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son preparados por diversos métodos, los resultados han sido muy variados, y en consecuencia no ha sido posible desarrollar un modelo único que describa el comportamiento de los catalizadores. Topsoe y Clausen<sup>20</sup> realizaron una descripción de los modelos estructurales más conocidos, los cuales se presentan brevemente a continuación :

##### a) Modelo de intercalación.

En este modelo el cobalto se supone intercalado dentro de la estructura del  $\text{MoS}_2$ . Con un análisis más detallado se encontró una fase no definida de Co - Mo sulfurada, la cual fue bautizada con el nombre de  $\text{CoMoS}$ . Por medio de Espectroscopia de Emisión Mössbauer, MES, se ha encontrado que esta fase presenta una estructura semejante a la del  $\text{MoS}_2$ . La formación de la fase  $\text{CoMoS}$  es muy sensible a los parámetros de preparación.

Según Furimsky<sup>(12)</sup> en este modelo, la interacción del promotor Co con MoS<sub>2</sub> se basa en un acomodo preferencial de esos promotores en una estructura octaédrica más que en una tetraédrica. La coordinación octaédrica requerida puede ser formada en las orillas de los cristales debido a que los iones azufre atípicos pueden ser reconstruidos en el octaedro. La estructura con una gran cantidad de defectos incrementa la concentración de átomos atípicos cuyo origen depende de los parámetros de preparación y pretratamiento. La concentración de estos átomos propicia la intercalación de las fases activas, y en consecuencia la actividad catalítica se ve promovida.

Topsoe y Clausen<sup>(20)</sup> afirman que el MoS<sub>2</sub> se cristaliza en una estructura de capas, donde cada capa consiste de cadenas de S-Mo-S formando una estructura de empaquetamiento compacto con el azufre; es decir, los átomos de Mo están rodeados de seis átomos de azufre en una coordinación trigonal prismática, tal como se muestra en la Figura I.5.11, estos enlaces son sostenidos débilmente por fuerzas de Van der Waals.



Figura I.5.11. ESQUEMA DEL EMPAQUETAMIENTO COMPACTO CONSTITUIDO POR EL MOLIBDENO Y EL AZUFRE, PRESENTADO POR TOPSOE Y CLAUSEN<sup>(20)</sup>.

En la estructura del MoS<sub>2</sub> el cobalto puede tener diferentes localizaciones. Varios estudios han demostrado que los átomos de cobalto están presentes en las posiciones superficiales del MoS<sub>2</sub>, por ejemplo d y e en la Figura I.5.12.



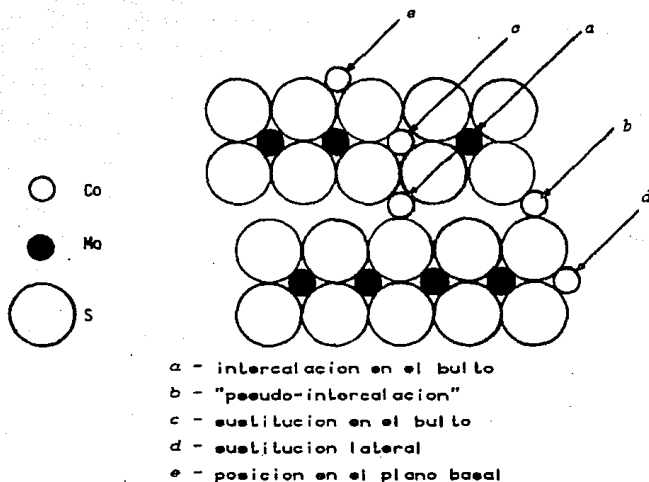


Figura I.5.12. REPRESENTACION DE LAS DIFERENTES LOCALIZACIONES EN QUE SE CONSIDERA QUE PUEDA ENCONTRARSE EL COBALTO, SEGUN PROPONEN TOPSOE Y CLAUSEN<sup>(20)</sup>.

Tanto para catalizadores mäsicos como soportados se ha encontrado que la actividad se correlaciona con la quimisorción de oxígeno. Según se sabe el  $O_2$  se adsorbe en las orillas del  $MoS_2$ , con lo cual se ha sugerido que la HDS se lleva a cabo en esos planos y en las vacancias de los aniones.

Furimsky<sup>(12)</sup> confirma este hallazgo al reportar que la actividad para HDS por unidad de superficie de  $MoS_2$  con una buena cantidad de planos laterales en su superficie resultó ser cinco veces mayor al obtenido con  $MoS_2$  con planos basales en su superficie.

En el caso de los catalizadores no promovidos no existe la misma correlación del caso anterior, esto es debido a que en los no promovidos la adsorción es menos activa, mientras que en los

En el caso de los catalizadores no promovidos no existe la misma correlación del caso anterior, esto es debido a que en los no promovidos la adsorción es menos activa, mientras que en los promovidos la adsorción se relaciona al Co en los sitios laterales (posición d en la Figura I.5.12) asociados a la fase CoMoS.

Por medio de MES, Topsoe y Clausen<sup>(20)</sup> encontraron que la facilidad con la que se forman las vacancias se incrementa con la cantidad de cobalto en la fase CoMoS. Han sugerido también, que la alta actividad catalítica que presenta la fase CoMoS se relaciona con la debilidad de los enlaces Mo-S causada por la cercanía de los átomos de cobalto.

#### b) Modelo de contacto sinérgico.

En este modelo se considera al cobalto en forma de  $Co_3S_8$ . La presencia de este compuesto debiera ser esperada ya que representa al compuesto de cobalto termodinámicamente más estable bajo las condiciones de reacción.

Este compuesto resulta ser un inerte para la HDS, el cual una vez formado, tiene la habilidad de estabilizar el tamaño de los cristales de  $MoS_2$ . En general se observa un incremento en la formación de  $Co_3S_8$  con el aumento de la cantidad de cobalto y se considera que esta proporcionalidad está determinada por los parámetros de preparación. De acuerdo a este modelo el papel del  $Co_3S_8$  es ser un soporte para promover la redistribución de cristales de  $MoS_2$ .

Este modelo fué desarrollado por Delmon et. al.<sup>(20)</sup> basándose en su trabajo experimental con catalizadores básicos de  $MoS_2$  promovidos por Co. El incremento en la actividad catalítica observado se atribuye a la interacción de  $MoS_2$  y  $Co_3S_8$ , en donde se encuentra una transferencia de electrones entre los dos sulfuros.

### c) Modelo de la Monocapa.

En este modelo el cobalto es considerado en asociación con la alúmina, representada por  $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3$ . Según hace referencia Furimsky<sup>(42)</sup>, Russel y Stokes<sup>(41)</sup> fueron los primeros en afirmar que los óxidos de los componentes activos son dispersados sobre la superficie del soporte en forma de una monocapa. Años después Lipsch y Schuit<sup>(43)</sup> confirmaron esta teoría con pruebas de espectroscopia de reflectancia difusa.

Por su parte, Topsøe y Clausen<sup>(29)</sup> encontraron con MES pequeñas cantidades de  $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3$  en la superficie del catalizador. Encontraron también grandes cantidades de esta especie en catalizadores calcinados a altas temperaturas.

De estudios realizados por distintos autores, como Furimsky<sup>(42)</sup> y Le Page<sup>(44)</sup>, se ha concluido que cuando se depositan simultáneamente  $\text{Co}$  y  $\text{Mo}$  sobre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se forma una monocapa de  $\text{Co-Mo}$  distribuida sobre la superficie del soporte. La formación de esta monocapa es consecuencia de la fuerte interacción entre  $\text{Co}$ ,  $\text{Mo}$  y  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mone y Moscow<sup>(44)</sup> aseguran que esta interacción depende de la temperatura de calcinación, la cual parece ser óptima a los 773 K. A temperaturas mayores a ésta el cobalto migra al bulto del soporte. La velocidad de migración depende del camino por el cual los iones promotores son introducidos en el sistema  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Tanto en el modelo de intercalación como en el sinérgico el soporte no juega ningún papel en la HDS; en consecuencia no hay necesidad de asumir ninguna interacción química entre las especies activas y la superficie del soporte, su única función consiste en incrementar el grado de dispersión del componente activo y del promotor. En contraste, en el modelo de la monocapa las especies de molibdeno se encuentran en una monocapa que está químicamente unida a la superficie del soporte y en posición epitaxial al mismo.

En la Figura I.5.13 se representan las diferentes fases presentes en un catalizador típico de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , reportado por Topsøe y Clausen<sup>(85)</sup>.

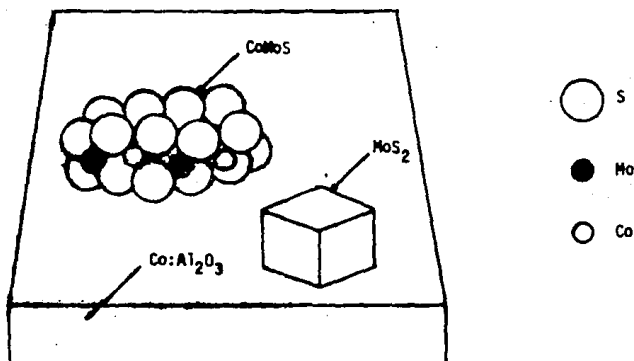


Figura I.5.13. REPRESENTACION DE LOS DIFERENTES MODELOS ESTRUCTURALES DE LAS ESPECIES QUE CONTIENEN COBALTO, PROPUESTO POR TOPSOE Y CLAUSEN<sup>(85)</sup>.

#### B. CONTENIDO OPTIMO DE PROMOTOR.

La fracción óptima de promotor depende de diversos factores, sobre todo del origen de los sulfuros, el método de adición del promotor, el tipo de reacción modelo utilizado para probar al catalizador y la manera de expresar la actividad catalítica.

Topsøe y Clausen<sup>(20)</sup> observaron que al incrementar el contenido de cobalto, la actividad catalítica sufría un aumento hasta alcanzar un máximo alrededor de la fracción  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.5$ , sin embargo, la mayoría de los autores, como Sankar, et al.<sup>(30)</sup>, coinciden con Furimsky<sup>(12)</sup> en el valor  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.3$ .

Sankar, et. al.<sup>(30)</sup> encontraron óptima la relación atómica  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo}) = 0.25$ , y asumen que el medio en que se encuentra el Mo es similar al del  $\text{MoS}_2$  másico; consideran que los átomos de azufre terminales son estabilizados por Co u otro elemento del grupo VIII, además de que la presencia de tales átomos previene la pérdida de azufre de los catalizadores de  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Gajardo, et. al.<sup>(30)</sup> han logrado determinar que al variar el radio atómico  $\text{Co}/\text{Mo}$ , la distribución del promotor varía drásticamente. A bajo contenido de cobalto, éste se encuentra presente como  $\text{CoMoS}$ ; al seguir incrementando el contenido de promotor, comienza a aparecer  $\text{Co}_3\text{S}_2$  hasta que es dominante a altas concentraciones. La cantidad de  $\text{Co} : \text{Al}_2\text{O}_3$  resultó ser baja para todos los catalizadores. En general se ha observado que el comportamiento de la actividad catalítica por gramo de catalizador es paralelo a la cantidad de cobalto presente como  $\text{CoMoS}$ .

Según Delannay et. al.<sup>(40)</sup> para muestras de composición  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  entre 0.05 y 0.5, la dispersión de cobalto parece ser la misma en la muestra sulfurada que en el precursor óxido. Muestras con alto contenido de cobalto,  $\text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$  de 0.75 a 1, durante la sulfuración sufren un incremento en la dispersión de cobalto produciéndose el rompimiento de los agregados de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en pequeños cristalitas de  $\text{Co}_3\text{S}_2$ . En el rango sinérgico, de 0.25 a 0.5, la fase activa consiste de una mezcla intrincada de cristalitas finamente dispersados de  $\text{MoS}_2$  y de cobalto sulfurado.

#### C. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION EN CATALIZADORES PROMOVIDOS.

Por su parte, Topsoe y Clausen<sup>(29)</sup> evaluaron el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad catalítica. Con el incremento de esta temperatura detectaron el incremento de la cantidad de cobalto interactuando con la alúmina y el decremento de cobalto en forma de  $\text{CoMoS}$ , produciéndose disminución en la actividad para HDS.

Gajardo, et. al.<sup>(20)</sup> concluyeron que la dispersión encontrada tanto en Co como en Mo se conserva después del tratamiento en condiciones de HDS aplicado a los catalizadores en estado de oxidación.

Cuando el catalizador es envejecido o sulfurado a temperaturas altas, Topsøe y Clausen<sup>(25)</sup> refieren que la fase CoMoS sigue teniendo una estructura semejante a la del MoS<sub>2</sub>, sólo que en forma tridimensional; en consecuencia, la actividad catalítica decrece al verse obstruidos sitios activos por el crecimiento de los cristales.

#### I.5.5. SELECTIVIDAD EN LA REACCION DE HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Los productos C<sub>4</sub> de la HDS de tiofeno son 1,3-butadieno, tres isómeros n-butenos (1-buteno, cis y trans-2 buteno) y n-butano. Según Furimsky<sup>(23)</sup> la diferencia en selectividad de los sitios activos se puede explicar en función de la concentración de hidrógenos activos en los planos externos, produciendo diferencias en la adsorción de los reactivos en los planos externos y basales de la superficie del catalizador.

La distribución de productos en catalizadores soportados consiste de tres isómeros de buteno con una pequeña fracción de butano y en algunos casos butadieno. Gellman, et. al.<sup>(27)</sup> compararon la distribución de productos en la HDS de tetrahidrofurano con la obtenida en la HDS de tiofeno, y de sus resultados se infiere que la reacción procede inicialmente via desulfuración, llegando a butadieno, el cual es hidrogenado a butenos y subsecuentemente a butanos.

Que se hayan observado pequeñas cantidades de butadieno mientras que no se ha detectado la presencia de tetrahidrofurano, conduce a la conclusión de que el butadieno es un intermediario en la reacción, y que la hidrogenación en los enlaces C-S ocurre

antes que en los enlaces C-C. El mecanismo de esta reacción es complicado, y envuelve el rompimiento de dos enlaces C-S, la disociación de hidrógeno, la formación de dos enlaces S-H y entre dos y seis enlaces C-H.

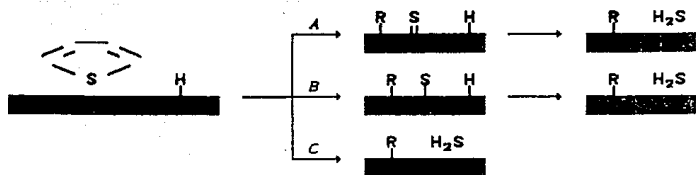
Gellman, et. al.<sup>(137)</sup> encontraron que la adición de azufre a la superficie puede inhibir la reacción, lo cual sugiere que las especies sulfuradas permanecen en la superficie durante la reacción aún cuando no sean intermediarios en el mecanismo.

Se ha observado que los productos de la HDS no se afectan de la misma manera por la presencia de azufre; mientras que la producción de buteno y butano desciende al incrementar la cobertura de azufre, la producción de butadieno permanece inafectado por el azufre adsorbido.

La inhibición de la velocidad de reacción a bajas coberturas es causada por átomos de azufre adsorbido en cuatro tipos de sitios sobre la superficie; este azufre permanece adsorbido durante la reacción. A altas coberturas (más del 67 % de la superficie), el átomo de azufre es adsorbido en un sitio de menor energía.

La adsorción de azufre en estas coberturas tiene poco efecto sobre la velocidad de reacción, lo que sugiere que el azufre en este sitio es fácilmente reducido y la remoción del sitio es relativamente rápido. Esto significa que una reacción que es iniciada en un metal superficial, el cual se encuentra cubierto inicialmente por una monocapa de azufre, resulta en una reducción intermedia de esta cobertura hasta el punto en que solamente los sitios vacíos son ocupados.

Gellman, et. al.<sup>(137)</sup> realizaron una evaluación de los mecanismos de desulfuración más factibles, los cuales se encuentran representados en la Figura I.5.14.



- A - Mecanismo de Lipsch-Schuit<sup>(82)</sup>, el cual involucra deposición del S sobre el catalizador, seguido de reducción de la superficie por H<sub>2</sub>.
- B - Desulfuración de azufre en un sitio de adsorción débil, seguido de hidrogenación.
- C - Extrusión directa del azufre del anillo de tiofeno para formar H<sub>2</sub>S sin la formación de especies Mo-S intermedarios.

Figura I.5.14. MECANISMOS PARA LA DESULFURACION INICIAL DE TIOFENO, REFERIDOS Y PROPUESTOS POR GELLMAN, ET. AL.<sup>(99)</sup>.

Encontraron que la hidrogenación del azufre adsorbido a H<sub>2</sub>S es mucho más lento que la HDS bajo las mismas condiciones, con lo cual el mecanismo propuesto por Lipsch-Schuit queda eliminado. Por otro lado, la hidrogenación del azufre debería ser la etapa controlante y la HDS mucho más lenta a la observada, con lo que el azufre debe ser depositado en un estado débil, fácil de reducir como el mostrado en el mecanismo B de la Figura I.5.14).

El enlace con el metal debe ser suficientemente débil para que la reducción a H<sub>2</sub>S sea mucho más rápido que cualquier reacción con el enlace metal-S. Como es difícil entender el rompimiento de los enlaces C-S para formar tales especies, propusieron el mecanismo C de la Figura I.5.14, en el cual se produce H<sub>2</sub>S sin la formación de átomos de azufre adsorbidos.



Por su parte, Gajardo, et. al.<sup>(80)</sup> proponen el mecanismo de reacción presentado en la Figura I.5.15. Este mecanismo involucra adsorción heterolítica de hidrógeno sobre un anión de azufre, el cual es activo para la HDS. El  $\text{MoS}_2$  no tiene muchos sitios activos (ID), sólo tiene en las esquinas y en las orillas, por ello es posible explicar la baja actividad del  $\text{MoS}_2$  en términos de concentración de vacancias.

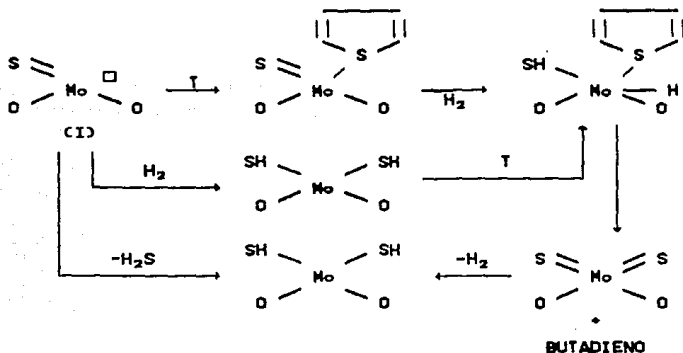


Figura I.5.15. MECANISMO DE REACCIÓN PARA LA HDS DE TIOFENO, PROPUESTO POR GAJARDO, ET. AL.<sup>(80)</sup>.

Catalizadores de  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a 823 K y pretratados con una corriente de  $\text{CS}_2/\text{H}_2$  a 673 K durante una hora, fueron estudiados por Okamoto, et. al.<sup>(81)</sup> en la HDS de tiofeno, reaccionando a 673 K. La distribución de productos obtenida en ese caso se presenta en la Tabla I.5.1 y representado en la Figura I.5.16. La distribución encontrada en ella muestra que estos catalizadores tienen poco poder hidrogenante, aunque sí el suficiente para producir butenos preferentemente.

Tabla I.5.1. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS OBTENIDA POR OKAHOTO, ET. AL. (44)

% MoO <sub>3</sub> en peso	S/Mo	B/C <sub>4</sub> (%)	1-B/C <sub>4</sub> (%)	1-2/C <sub>4</sub> (%)	c-2/C <sub>4</sub> (%)	BD/C <sub>4</sub> (%)
4.8	1.60	7.8	30.1	37.6	23.4	1.1
13.0	1.72	10.5	27.5	38.0	23.6	0.4
23.1	1.84	15.4	28.1	34.1	21.8	0.6

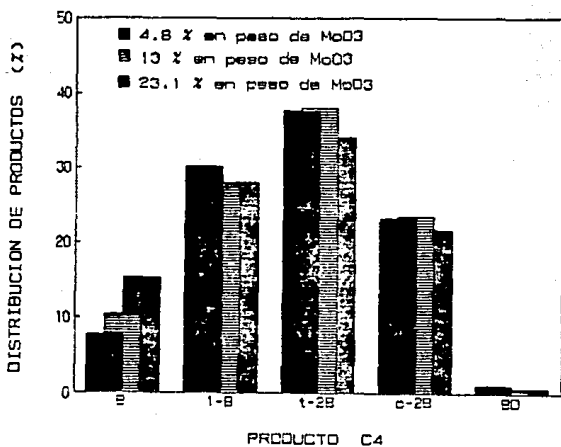


Figura I.5.16. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS, REPORTADA COMO % DE C<sub>4</sub> RESPECTO A LA PRODUCCION TOTAL DE C<sub>4</sub>, OBTENIDA POR OKAHOTO, ET. AL. (44)

## 1.6. CATALIZADORES DE VANADIO.

Los óxidos de vanadio han sido ampliamente utilizados como catalizadores en reacciones de oxidación parcial, tales como oxidación de dióxido de azufre, monóxido de carbono e hidrocarburos.

### 1.6.1. PREPARACION DE CATALIZADORES DE VANADIO.

Los catalizadores de  $V_2O_5$  soportado en  $\gamma-Al_2O_3$  son preparados por diversos métodos: impregnación, precipitación ó mezclando la fase del soporte con la del vanadio. El método más común, reportado por Anderson, et. al.<sup>(10)</sup> es impregnar al soporte, en este caso  $\gamma-Al_2O_3$ , con una solución de metavanadato de amonio ( $NH_4VO_3$ ), se evapora casi toda el agua y la pasta resultante se seca a 383 K; se termina con una calcinación en presencia de aire a una temperatura más baja al punto de fusión del  $V_2O_5$  (923 K), usualmente entre 723 y 823 K.

Uno de los parámetros que se han estudiado es el pH de la solución de impregnación, ya que como se mencionó anteriormente, Wang y Hall<sup>(14,15)</sup> encontraron una relación directa entre la carga superficial de la alúmina y la acidez de la solución de impregnación; cuando el pH de la solución es más bajo que el punto isoeléctrico de la alúmina,  $PI = 5.3$ , la superficie se carga positivamente, y cuando el pH es más alto la superficie se encuentra cargada negativamente.

El  $V_2O_5$  posee carácter fundamentalmente ácido y por ello es fácilmente soluble en bases aunque también se disuelve en ácidos. Del estudio de las soluciones en medio alcalino se determinó la formación de iones vanadato mononucleares  $VO_4^{3-}$  tetraédricos, y a medida que la alcalinidad se reduce la aparición de especies di y trinucleares del tipo  $(V_2O_8(OH))^{3-}$  y  $(V_3O_9)^{3-}$ . En soluciones ácidas, de pH entre 1 y 2, la especie más importante es el ión dioxovanadato  $VO_2^+$ ; en la región comprendida entre 4 y 7 parece haber tres especies  $V_{10}$  con diferente grado de protonación. Según

se encontró en la literatura<sup>(40)</sup>, las soluciones de óxido de vanadio varían de color según la especie química presente :

ESPECIE QUIMICA	COLOR DE LA SOLUCION
$V_2O_2$	azul de alhucena (espliego)
$V_2O_3$	verde
$V_2O_4$	azul
$V_2O_5$	anaranjado

El  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$  presenta algunas analogías con el  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$  debido a que sus iones en solución pueden tener diferentes estados de polimerización. Esta conclusión fué confirmada por Wang y Hall<sup>(45)</sup>; cuyos resultados se presentan en forma esquemática en la Figura 1.6.1.

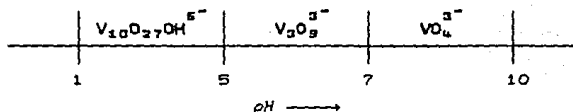


Figura 1.6.1. REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LA RELACION QUE GUARDAN LOS IONES EN SOLUCION CON EL PH DE LA MISHA Y LA CANTIDAD DE VANADIO ADSORBIDO, SEGUN ENCONTRARON WANG Y HALL<sup>(45)</sup>.

### 1.6.2. FORMACION Y ESTRUCTURA DE LOS CATALIZADORES DE VANADIO EN ESTADO OXIDADO.

La carga metálica utilizada por diversos autores varía de 1.3 a 310  $\mu\text{moles de vanadio}/\text{m}^2$  de soporte equivalentes a 0.5 - 38.3 % en peso de vanadio. Estudiando el grado de adsorción al equilibrio de V en  $\gamma$ -alúmina, Meunier, et. al.<sup>(41)</sup> encontraron una relación similar a una isoterma de adsorción, y como límite de saturación 5.4  $\mu\text{moles de V}/\text{m}^2$  de soporte, equivalente a 5.2 % en peso de V; dicho valor es similar a los encontrados por otros autores, como Bond et. al.<sup>(42)</sup>, quien reporta un valor de 6.1  $\mu\text{moles de V}/\text{m}^2$  de soporte (5.5 % en peso de V).

Se considera que con estos valores se produce la formación de una monocapa de especies activas sobre la superficie del soporte. Cantidades mayores de vanadio depositado sobre la alúmina corresponde a la formación de aniones vanadato polimerizados en los poros de ésta, tal como confirmaron Meunier, et. al.<sup>(41)</sup> por XPS.

Con base en el estudio del  $V_2O_5$  soportado en  $\gamma-Al_2O_3$  por diversas técnicas finas de análisis (espectroscopía Raman, espectroscopía de resonancia del espín del electrón, reducción de temperatura programada, quimisorción de oxígeno a baja temperatura, etc.) se ha sugerido la presencia de distintas especies en la superficie del soporte y en la vecindad de ésta; sin embargo, a pesar de los esfuerzos hechos, la precisa estructura de la monocapa está aún bajo debate.

Con estudios de espectroscopía Raman y TPR sobre  $V_2O_5/\gamma-Al_2O_3$ , Roozeboom, et. al.<sup>(42)</sup> lograron observar lo siguiente :

- i) a bajas coberturas (hasta 0.5 % en peso de V) dos señales : una fué asignada a una estructura polimérica bidimensional producida por la distorsión de las esquinas y lados de una estructura octaédrica, y la otra a  $VO_4$  tetraédrico aislado
- ii) a concentraciones medias (de 0.5 a 2.1 % en peso de V) se encontró que la primera señal determinada anteriormente disminuía, mientras que la correspondiente a  $VO_4$  tetraédrico se incrementaba
- iii) a mayores concentraciones (más de 3.7 % en peso de V) se detectaron cristalitas de  $V_2O_5$ .

Probablemente estos cambios son causados por la heterogeneidad de los sitios de adsorción de la superficie de la alúmina y/o al grado de polimerización de las especies al incrementar el contenido de vanadio.

Cabe resaltar que el predominio de la coordinación octaédrica sobre la tetraédrica a bajas coberturas se encuentra también en catalizadores de óxidos de molibdeno y tungsteno soportados; más aún, este predominio depende del acarreador en uso (sustancia utilizada como vehículo para lograr la depositación homogénea del metal deseado sobre la superficie del soporte), y parece decrecer en el siguiente orden :



Las estructuras mencionadas fueron encontradas aún después de haber calcinado a 873 K, lo que nos da idea de su estabilidad térmica. Al calcinar a 1073 K se observó la presencia de  $AlVO_4$ ,  $Al_2O_3$  y  $V_2O_5$ , esta observación coincide con algunos autores, quienes indican que a esa temperatura los óxidos se separan.

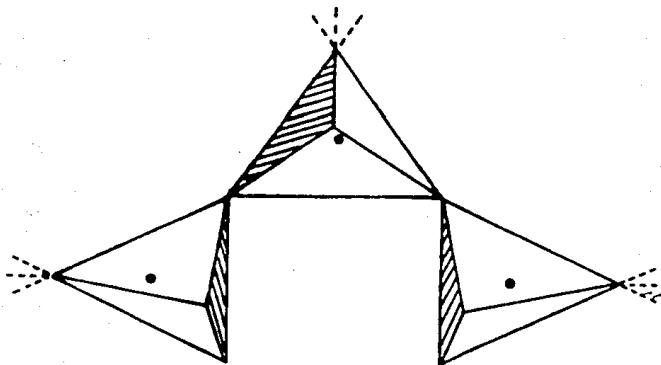


Figura I.6.2. ESTRUCTURA DE LA MONOCAPA PROPUESTA POR BERGERET ET. AL. (44)

Por medio de microscopía electrónica y convencional, CTEM, Bergeret et. al.<sup>(44)</sup> observaron que el vanadio se encuentra uniformemente distribuido sobre la superficie de la alúmina, como una piel, aún a lo largo de las paredes de los poros; constituyendo ésta una confirmación de la formación de una monocapa de  $V_2O_5$  sobre el soporte. De sus estudios con distribución radial del electrón, RED, encontraron que la distribución de distancias es semejante a la encontrada por el óxido de vanadio amorfo, representada en la Figura I.8.2. Este arreglo es muy flexible y puede cubrir con facilidad la superficie de la alúmina, confirmándose además que el cambio de  $V_2O_5$  amorfo a cristalino es relativamente fácil.

Cabe señalar que a excepción de los trabajos de Chianelli<sup>(5,6,7)</sup> no se localizó en la literatura la evaluación catalítica de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  con la HDS.

#### RESUMEN

De los trabajos de Chianelli, et. al.<sup>(5,6,7,8)</sup> se ha podido observar que cualquier elemento de transición presenta actividad catalítica para la HDS. Lo que surge como necesidad indispensable es encontrar los parámetros de preparación y pretratamiento que proporcionen la máxima actividad catalítica para HDS.

El catalizador más estudiado para HDS es el de Mo promovido por Co soportado en alúmina,  $CoMo/\gamma-Al_2O_3$ . Cabe resaltar que aún cuando los estudios han sido exhaustivos y hechos en diversos Centros de Investigación del mundo, no se ha logrado esclarecer, de manera definitiva, el mecanismo por el cual se lleva a cabo la HDS, y menos aún, establecer las causas por las cuales es posible obtener un máximo en actividad o variar la selectividad según el caso.

Lo que sí se ha logrado establecer son los rangos de los parámetros de preparación y pretratamiento de los catalizadores de

CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado precursor oxidado, que producen máxima actividad catalítica para HDS. Tales valores varían tanto por errores humanos como de instrumentos, intra e interlaboratorios, sin embargo, pueden considerarse como parámetros adecuados los siguientes :

Método de impregnación : humedad incipiente

Contenido de Mo : 4.65  $\mu$ moles de Mo/m<sup>2</sup>

pH de la solución : ácida (natural)

Temperatura de secado : 383 K

Tiempo de secado : 12 horas

Medio de secado : aire

Temperatura de calcinación : 773 K

Tiempo de calcinación : 3 a 5 horas

Medio de calcinación : aire

Temperatura de pretratamiento : 673 K

Tiempo de pretratamiento : 1 a 5 horas

Medio de pretratamiento : H<sub>2</sub>S en H<sub>2</sub>

Relación H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> : 1 a 9 en volumen

Al igual que se ha hecho con el Mo, es necesario determinar los parámetros de preparación y pretratamiento que proporcionen máxima actividad y selectividad preferencialmente hacia los butenos, con catalizadores basados en los demás metales de transición, con el fin de profundizar en el conocimiento y desarrollo de catalizadores para HDS.

Para la elaboración de este trabajo se seleccionó al V por ser uno de los metales de transición que presenta algunas analogías con el Mo, en lo que respecta a su comportamiento como complejo químico, y sobre todo porque se desconoce su comportamiento a fondo, como catalizador para HDS.



Las variables que se consideraron de mayor importancia y que se analizan en esta tesis fueron las siguientes :

a) PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.

- Temperatura de calcinación, variado de 573 a 1073 K.
- Tiempo de calcinación, variado de 3 a 10 horas.

b) PARAMETROS DE PREPARACION DEL CATALIZADOR EN ESTADO PRECURSOR OXIDADO.

- Temperatura de calcinación, variado de 473 a 873 K.
- Carga de vanadio, variado de 1.83 a 0.13  $\mu\text{moles de V/m}^2$  de soporte.
- pH de la solución de impregnación, de 5 a 10.

c) PARAMETROS DEL PRETRATAMIENTO A CATALIZADORES EN ESTADO PRECURSOR OXIDADO.

- Temperatura de sulfuración, variado de 573 a 773 K.
- Tiempo de sulfuración, de 0 a 4 horas.

## CAPITULO II

### EXPERIMENTACION

Con el fin de obtener reproducibilidad de las propiedades catalíticas requeridas, el procedimiento seguido en la preparación de los catalizadores debe estar bien definido.

A fin de identificar las propiedades físicas y químicas de mayor influencia en el funcionamiento de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  se estudiaron los siguientes parámetros :

1. *VARIABLES DE PREPARACION DEL SOPORTE,  $\gamma-Al_2O_3$ .*

1.1. Tiempo de calcinación del soporte calcinado a 773 K : 3, 5 y 8 horas.

1.2. Temperatura de calcinación del soporte calcinado durante 5 horas : 573, 773, 873, 973 y 1073 K.

2. *VARIABLES DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.*

2.1. Acidez de las soluciones de impregnación : ácido (pH = 5 ) y básico (pH = 10).

2.2. Temperatura de calcinación de los catalizadores impregnados : 473, 673 y 873.

2.3. Contenido de vanadio en los catalizadores : 1.8, 5.5 y 9.1  $\mu\text{mol}$  de  $V/m^2$  de soporte (3.3, 9.2 y 14.5 % en peso como  $V_2O_5$ ).

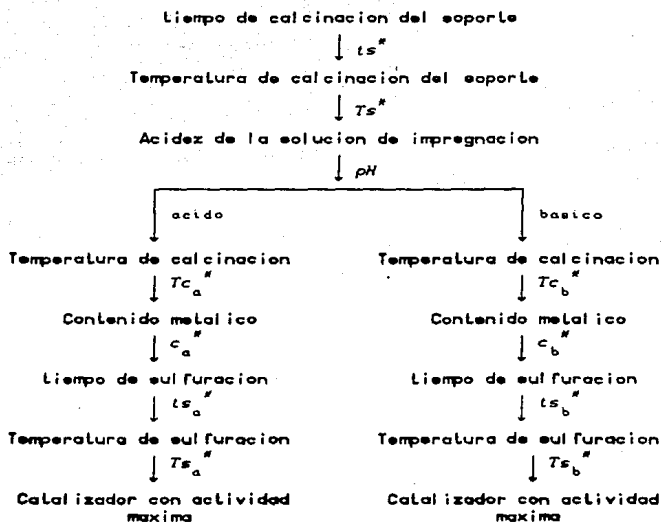
3. *VARIABLES DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES EN ESTADO PRECURSOR.*

3.1. Tiempo de sulfuración de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  en estado precursor oxidado : 0, 2 y 4 horas.

3.2. Temperatura de sulfuración de los catalizadores en estado precursor oxidado : 573, 673 y 773 K.

Debido a que son 7 las variables por evaluar, un diseño de experimentos tipo exponencial involucra un número grande de pruebas ( $2^7 = 128$  como mínimo), así que para reducir al mínimo el número de experimentos se prefirió utilizar un diseño de experimentos tipo secuencial, el cual se encuentra descrito en la

Figura II.0.1. quedando un total de 27 experimentos más las repeticiones.



el símbolo # indica parámetros optimizados

Figura II.0.1. ESQUEMATIZACIÓN DEL DISEÑO DE EXPERIMENTOS TIPO SECUENCIAL UTILIZADO EN ESTE TRABAJO.

El compendio de los experimentos efectuados se encuentra en la Tabla II.0.1, donde se incluyen las pruebas realizadas con catalizadores de V promovidos y los de Mo que se utilizaron como patrón de comparación.

Tabla II.0.1. CARACTERISTICAS DE LAS PRUEBAS EXPERIMENTALES REALIZADAS CON LOS DIFERENTES CATALIZADORES.

MUESTRA	METAL	PROMOTOR	pH	CARGA METALICA $\mu\text{mol M/m}^2$	TIEMPO CALC. h	TEMP. CALC. K	TIEMPO SULF. h	TEMP. SULF. K
M1	Mo	no	5	3.3	5	673	2	573
M2	Mo	no	5	3.3	5	673	2	673
M3	Mo	no	5	3.3	5	673	4	673
A1	V	no	5	5.5	5	473	2	573
A2	V	no	5	5.5	5	673	2	573
A3	V	no	5	5.5	5	873	2	573
A4	V	no	5	1.8	5	673	2	573
A5	V	no	5	5.5	5	673	2	573
A6	V	no	5	9.1	5	673	2	573
A7	V	no	5	5.5	5	673	0	573
A8	V	no	5	5.5	5	673	2	573
A9	V	no	5	5.5	5	673	4	573
A10	V	no	5	5.5	5	673	2	573
A11	V	no	5	5.5	5	673	2	673
A12	V	no	5	5.5	5	673	2	773
B1	V	no	10	5.5	5	473	2	573
B2	V	no	10	5.5	5	673	2	573
B3	V	no	10	5.5	5	873	2	573
B4	V	no	10	1.8	5	673	2	573
B5	V	no	10	5.5	5	673	2	573
B6	V	no	10	9.1	5	673	2	573
B7	V	no	10	5.5	5	673	0	573
B8	V	no	10	5.5	5	673	2	573
B9	V	no	10	5.5	5	673	4	573
B10	V	no	10	5.5	5	673	2	573
B11	V	no	10	5.5	5	673	2	673
B12	V	no	10	5.5	5	673	2	773
P1	V	Fe, r=0.3	5	5.5	5	673	2	673
P2	V	Co, r=0.3	5	5.5	5	673	2	673
P3	V	Ni, r=0.3	5	5.5	5	673	2	673

La presentación del método experimental y de los resultados en el capítulo siguiente, se ha realizado siguiendo la secuencia del método experimental, con el fin de resaltar la importancia de los parámetros investigados.

## II.1. PREPARACION DEL SOPORTE.

El primer concepto de soporte surgió ante la necesidad de contar con una sustancia inerte que proporcionara una mejor exposición de los ingredientes catalíticos para su uso más efectivo. Actualmente se sabe que en algunos sistemas el soporte contribuye a la actividad catalítica, dependiendo de la reacción y de las condiciones a las que se lleva a cabo el proceso, algunas veces actúa sobre los componentes del catalizador durante la preparación.

Las alúminas más utilizadas como soporte son  $\gamma$  y  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las cuales poseen área grande y son relativamente estables en el rango de temperaturas en que se realizan la mayoría de las reacciones catalíticas.

Con el propósito de obtener soporte con las características físicas y químicas deseadas, y de asegurarnos de su disponibilidad en cualquier momento, se preparó  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  siguiendo el procedimiento reportado por Stiles<sup>(45)</sup>, según se describe a continuación :

1. Se preparó una solución al 10 % en peso de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en agua.
2. La solución anterior se calentó a 323 K. Una vez que se tuvo un buen control de temperatura, se procedió a neutralizar con  $\text{NH}_4\text{OH}$  5 N a temperatura ambiente, agitando vigorosamente.
3. La gel formada en el paso anterior, se filtró y lavó, a fin de eliminar los restos de cloruro de aluminio e

hidróxido de amonio no reaccionado y obtener la neutralidad.

4. La torta de filtrado se dejó secar a 383 K en atmósfera de aire durante toda la noche.
5. Durante la calcinación se variaron dos parámetros con el fin de investigar su estructura porosa y su estabilidad :
  - 5.1. El soporte seco se calcinó a 773 K variando el tiempo de calcinación a 3, 5 y 8 horas.
  - 5.2. El soporte seco se calcinó durante cinco horas variando la temperatura a 573, 773, 873, 973 y 1073 K.
6. Los soportes calcinados se molieron a un tamaño máximo de 146  $\mu\text{m}$ .
7. Finalmente, se determinó el área superficial de los soportes obtenidos.

## II.2. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.

La deposición de una fase activa sobre la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es el paso crítico en la preparación de los catalizadores soportados. Un punto importante es controlar la carga electrónica en la superficie del soporte mediante el control del  $\text{pH}$  en la preparación de los catalizadores, ya que permite la adsorción selectiva de iones. Existen diversos métodos mediante los cuales se puede controlar la carga electrónica de la alúmina, el inconveniente es el surgimiento de problemas como los que se mencionan a continuación :

- i) Las especies depositadas pueden ser inestables y producir cambios químicos irreversibles en la superficie del catalizador, afectando la actividad catalítica de éste.
- ii) La cantidad de alúmina disuelta y depositada puede ser significativa, alterando la composición de la superficie del catalizador, lo cual repercutirá directamente en la actividad catalítica de éste.

La impregnación fué realizada por vía húmeda siguiendo el procedimiento que se presenta a continuación :

**A. PRIMERA IMPREGNACION. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES MONOMETALICOS.**

1. Se mezcló la cantidad deseada de vanadio, en forma de  $V_2O_5$ , con hidróxido de amonio, a fin de producir metavanadato de amonio de acuerdo a la reacción :



2. Con el  $NH_4VO_3$  formado se preparó la solución impregnadora ajustando al pH deseado con hidróxido de amonio y/o ácido oxálico.
3. El soporte se suspendió en la solución impregnadora utilizando una relación de  $50 \text{ cm}^3$  de solución por gramo de soporte a impregnar.
4. El agua contenida en la suspensión formada en el paso anterior fué evaporada lentamente manteniendo una temperatura de 323 K con agitación suave.
5. Del paso anterior se obtuvo un polvo amarillo que fué secado a 383 K durante toda la noche y calcinado a diferentes temperaturas : 473, 673 y 873 K durante cinco horas en atmósfera de aire.

**B. SEGUNDA IMPREGNACION. PREPARACION DE CATALIZADORES BIMETALICOS.**

1. La segunda solución de impregnación se preparó con la cantidad requerida de los metales a ser utilizados como promotores, en este caso : Fe, Co y Ni, en los nitratos correspondientes.
2. El catalizador monometálico que proporcionó mayor actividad catalítica para HDS se utilizó como precursor de los catalizadores bimetalicos. Muestras de ese tipo fueron suspendidas en la nueva solución de impregnación, utilizando una relación de  $20 \text{ cm}^3$  de solución por gramo de catalizador monometálico precursor.



3. El líquido contenido en la suspensión formada fue evaporada manteniendo una temperatura de 323 K, con agitación suave.
4. Del paso anterior se obtuvieron polvos que fueron secados a 383 K durante toda la noche y calcinados a 773 K durante cuatro horas en atmósfera de aire.

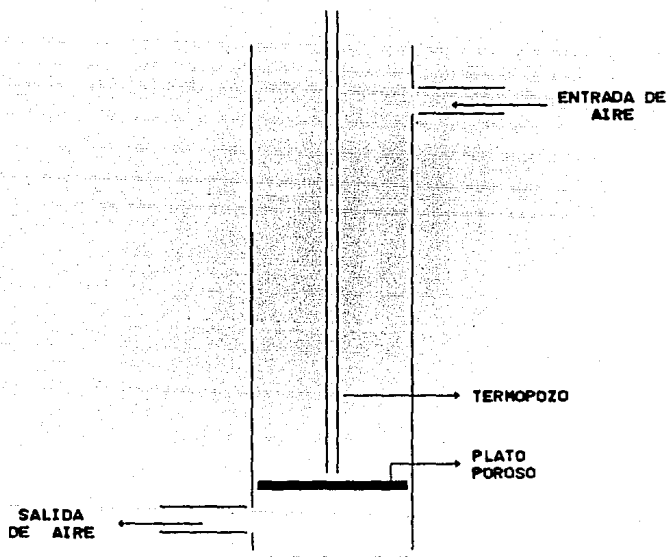


Figura II.2.1. ESQUEMA DEL SISTEMA UTILIZADO EN LAS CALCINACIONES.

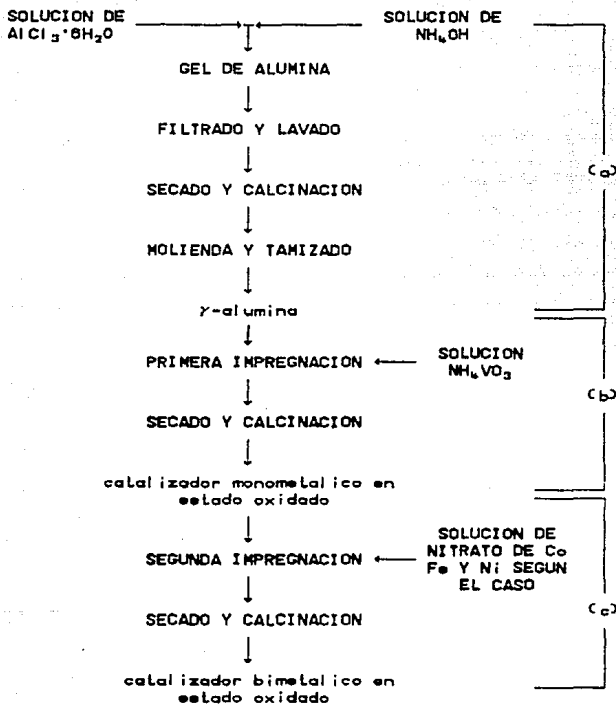


Figura II.2.2. DIAGRAMA DE FLUJO GLOBAL DEL PROCESO DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES, DIVIDIDO EN TRES ETAPAS :

- (a) Preparación del soporte,  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- (b) Preparación del catalizador monometalico en estado precursor oxidado.
- (c) Preparación del catalizador bimetalico en estado precursor oxidado.

Las calcinaciones de hasta 673 K se llevaron a cabo en un sistema de vidrio, según se encuentra esquematizado en la Figura II.2.1. Este equipo permitió pasar una corriente controlada de aire puro a la temperatura requerida, a través de la muestra que era depositada sobre el plato poroso. Las calcinaciones a temperaturas mayores se realizaron en una mufla.

La Figura II.2.2 muestra el diagrama de flujo del proceso de preparación de los catalizadores, el cual se encuentra dividido en tres etapas :

- a) Preparación del soporte.
- b) Preparación de los catalizadores monometálicos.
- c) Preparación de los catalizadores bimetálicos.

### II.3. PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO.

La sulfuración o pretratamiento de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  se llevó a cabo en un reactor de vidrio de lecho fijo, tipo diferencial.

La Figura II.3.1 muestra el diagrama de flujo del proceso, tal como fué reportado por Olivo<sup>(40)</sup> :

en el plato poroso del reactor se depositaba el catalizador en estado precursor oxidado y se le hacía pasar una corriente de  $H_2S/H_2$  (en relación volumétrica 1:9) a los tiempos y temperaturas propuestos en el diseño de experimentos. Al concluir esta etapa se procedía a determinar la actividad en la HDS.

### II.4. METODOS DE CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  fueron caracterizados con las técnicas que se presentan a continuación :

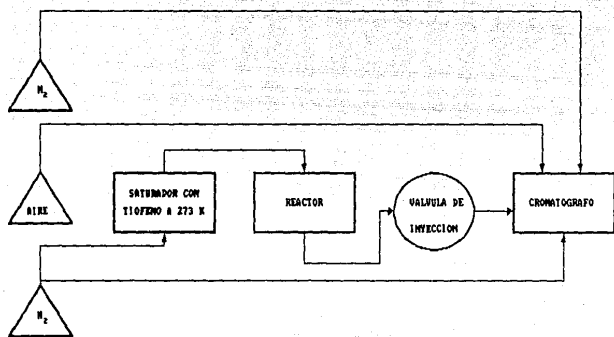


Figura 11.3.1. DIAGRAMA DE FLUJO DEL EQUIPO EXPERIMENTAL.

- A. Determinación de área superficial, BET.
- B. Pruebas de reacción en la HDS de tiofeno.
- C. Difracción de rayos X.
- D. Análisis por termogravimetría, TGA.
- E. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

#### II.4.1. DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL.

En todo estudio de catalizadores, es importante determinar el efecto de cambios en el tratamiento sobre su área superficial y asociarlo a la actividad catalítica que presenta.

El método más común para determinar áreas superficiales totales de estructuras porosas es mediante la adsorción de algunas especies moleculares en particular.

En este trabajo, las áreas superficiales se determinaron con mediciones de adsorción física en un equipo "Micromeritics", y los resultados obtenidos se procesaron en base a la ecuación BET original, como reportan Greg y Sing<sup>(47)</sup>, auxiliándonos con el programa que como parte de su tesis desarrolló Juan López Temich<sup>(48)</sup>.

La expresión más utilizada es la desarrollada por Brunauer - Emmett - Teller, mejor conocida como BET, a saber :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C - 1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_0}$$

donde : V = volumen de gas adsorbido a la presión P

V<sub>m</sub> = volumen de gas adsorbido en una monocapa

P<sub>0</sub> = presión de saturación del gas adsorbato a la temperatura experimental

C = constante relacionada exponencialmente a los calores de adsorción y licuefacción del gas, de acuerdo a la expresión :

$$C = \exp ((q_1 - q_L)/RT)$$

$q_1$  = calor de adsorción de la primera capa

$q_L$  = calor de licuefacción del gas adsorbido en las otras capas

#### II.4.2. PRUEBAS DE REACCION EN LA HDS DE TIOFENO.

Una vez pretratado el catalizador, tal como se describió en la sección II.3, se le dejaba enfriar a temperatura ambiente y se analizaba la composición de la corriente de entrada al reactor, la cual consistía de un flujo de hidrógeno saturado de tiofeno a 273 K, que de acuerdo con la presión atmosférica en la Ciudad de México (78 KPa) corresponde a una fracción de 3 % en mol de tiofeno.

A continuación, el reactor era calentado a la temperatura de reacción ( 673 K), y se procedía a analizar la corriente de salida cada 10 minutos hasta que la variación de concentración no era significativa (aproximadamente una hora en total).

Las corrientes de entrada y salida del reactor fueron analizadas con un cromatógrafo de ionización de flama marca PERKIN ELMER provisto de una columna de 5 metros de longitud rellena de Cromosorb P y OV-17 al 20%.

Las condiciones experimentales a las cuales se determinó la actividad catalítica fueron las siguientes :

Masa de catalizador : 100 mg.

Gasto volumétrico durante la sulfuración : 100 cm<sup>3</sup>/minuto.

Composición volumétrica de la corriente de H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> : 1/9.

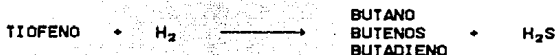
Gasto volumétrico de la alimentación : 100 cm<sup>3</sup>/minuto.

Composición molar de la alimentación : 3 % de tiofeno en H<sub>2</sub>.

Temperatura de saturación de la corriente de H<sub>2</sub> : 273 K.

Temperatura de reacción : 673 K.

La actividad catalítica fue calculada con base en el balance de masa para la reacción, siguiendo un balance de materia como lo presenta Smith<sup>(40)</sup>:



$$\text{a } t=0 \quad C_{\text{To}}$$

$$\text{a } t>0 \quad C_{\text{To}}(1-X) = C_{\text{T}}$$

de donde la conversión, X, es igual a :

$$X = \frac{C_{\text{To}} - C_{\text{T}}}{C_{\text{To}}}$$

En este caso, la velocidad de reacción fue definida con los siguientes términos :

$$r = \frac{\text{mol convertido}}{(\text{mol de } V) (s)}$$

dado que la reacción se lleva a cabo en fase gaseosa se consideró comportamiento de Gas Ideal, con lo que se obtuvo la siguiente relación :

$$\frac{\text{mol convertido}}{(\text{mol de } V) (s)} = \frac{(P_{\text{tiofeno}}) (Q) (X)}{(R) (T_{\text{amb}}) (\text{mol } V)}$$

donde :  $P_{\text{tiofeno}}$  = presión parcial de tiofeno

$$= \text{presión de vapor a } 273 \text{ K} = 2.7 \text{ KPa.}$$

Q = flujo volumétrico de la alimentación en  $\text{cm}^3/\text{min}$ .

$$X = \text{conversión} = \frac{\text{mol inicial} - \text{mol final}}{\text{mol inicial}}$$

R = constante universal de gases ideales.

$$= 8312.4 \text{ cm}^3 \cdot \text{KPa}/(\text{mol} \cdot \text{K}).$$

$T_{\text{amb}}$  = temperatura ambiente = 298 K.

$$\text{mol de } V = c \cdot S \cdot W$$

c = carga metálica en mol de V por  $\text{m}^2$  de soporte.

S = área superficial de alúmina en  $\text{m}^2$  por gramo.

W = peso del catalizador utilizado durante la reacción en gramos.

finalmente se llega a la expresión utilizada durante este trabajo, a saber :

$$r = \frac{1.82E-08 \cdot Q \cdot X}{\text{mol de V}}$$

#### II.4.3. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Todos los polvos cristalinos producen un patrón de difracción característica. La identificación se realiza mediante la comparación del patrón del material analizado, con patrones reportados en un catálogo de espectros estándar, conocidos como "X-Ray Powder Diffraction File"<sup>(31)</sup>.

Para determinar el estado cristalino en el que se encuentra la superficie de los catalizadores de  $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fueron analizados por difracción de rayos X.

Estos estudios se llevaron a cabo en un equipo de difracción de rayos X habilitado con un ánodo de cobre que proporcionó una longitud de onda  $\lambda = 1.5406$ . El rango del ángulo de difracción,  $2\theta$ , inspeccionado fué de 2 a 52.

Tabla II.4.1. ESTANDARES PARA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  Y  $V_2\text{O}_5$  REPORTADOS POR LA ASTM<sup>(31)</sup>.

COMPUESTO	ANGULO $2\theta$	DISTANCIA nm	INTENSIDAD I/I <sub>0</sub>
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	15.8	0.559	40
	37.8	0.238	100
	45.8	0.198	70
	66.8	0.140	100
$V_2\text{O}_5$	20.25	0.438	100
	26.2	0.340	90
	31.9	0.280	65
	15.45	0.576	40



Los patrones de difracción de rayos X de una mezcla, consiste de la superposición de los patrones de difracción de los componentes constitutivos. Cada compuesto contribuye con su propio patrón en una intensidad proporcional a la cantidad presente en la mezcla.

De los estándares para  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{V}_2\text{O}_5$  reportados por *The American Society for Testing Materials*<sup>(51)</sup>, se obtuvieron los datos que se reportan en la Tabla II.4.1.

#### II.4.4. ANALISIS POR TERMIGRAVIMETRIA, TGA.

La termogravimetría es una técnica en la cual una muestra es continuamente pesada y calentada, preferentemente en una relación lineal. El cambio de peso en función de la temperatura proporciona la información acerca de la estabilidad térmica y la composición de la muestra original, la composición y estabilidad térmica de intermediarios y la composición de los residuos<sup>(52)</sup>.

El inconveniente de este método es que la mayor parte de la información es empírica, como la temperatura mínima a la cual la curva se desvía de la línea base.

En nuestro trabajo se utilizó la TGA con el fin de determinar cualquier cambio físico, relacionado con el peso, que pudieran sufrir los catalizadores de  $\text{V}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  al ser expuestos a temperaturas, tal como ocurre durante el secado, la calcinación y el pretratamiento. En estos análisis se determinó el diferencial de peso al variar la temperatura para catalizadores impregnados con soluciones ácidas y básicas que fueron secados a temperatura ambiente y a 373 K.

#### II.4.5. ANALISIS POR CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.

Los calorímetros diferenciales de barrido están diseñados para determinar entalpías mediante el cálculo de la diferencia del flujo de calor producido al mantener una muestra del material de interés y uno de referencia a la misma temperatura. Esta técnica confirma si el material de estudio sufre un cambio físico al ser sometido a diferentes temperaturas<sup>(33,54)</sup>.

Con el fin de verificar si los catalizadores utilizados en este estudio, sufrieron algún cambio estructural durante el secado, la calcinación y la sulfuración, se sometieron a análisis de calorimetría diferencial de barrido, DSC. En el análisis de nuestros catalizadores se determinó el diferencial de calor al variar la temperatura de ambiental a 773 K.

Dichas pruebas se llevaron a cabo en un calorímetro marca PERKIN ELMER, con dos clases de atmósferas : una inerte con  $N_2$  y otra con aire. Para determinar el efecto de la temperatura de secado se analizaron catalizadores secados a temperatura ambiente y a 373 K, en presencia de aire.

## CAPITULO III

### RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan y discuten los resultados obtenidos en la caracterización de los catalizadores de  $V/\gamma-Al_2O_3$ , así como su comparación con los de  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  encontrados en la literatura (15-19).

Se investigaron los efectos de la variación de parámetros de preparación y/o pretratamiento de muestras de  $V/\gamma-Al_2O_3$  sobre su comportamiento en la HDS de tiofeno. Según se ha mencionado anteriormente, los parámetros seleccionados fueron :

1. Parámetros de preparación del soporte.
  - 1.1. Tiempo de calcinación.
  - 1.2. Temperatura de calcinación.
2. Parámetros de preparación de los catalizadores.
  - 2.1. Acidez de las soluciones de impregnación.
  - 2.2. Temperatura de calcinación.
  - 2.3. Contenido metálico.
3. Parámetros de pretratamiento de los catalizadores.
  - 3.1. Tiempo de sulfuración.
  - 3.2. Temperatura de sulfuración.
4. Promotores del grupo VIII.
  - 4.1. Hierro
  - 4.2. Cobalto
  - 4.3. Niquel

Las muestras fueron caracterizadas por medio de las siguientes técnicas :

- A. Determinaciones de área superficial (BET).
- B. Pruebas de reacción en la HDS de tiofeno.
- C. Difracción de rayos X.
- D. Análisis por termogravimetría, TGA.
- E. Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

Con el fin de resaltar la importancia de los parámetros investigados, los resultados son presentados siguiendo la secuencia del diseño de experimentos.

### III.1. PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.

Los parámetros de preparación del soporte, que en este caso fué  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , investigados fueron tiempo y temperatura de calcinación. Su efecto fué evaluado respecto al área superficial del soporte, ya que este parámetro refleja los cambios producidos en la superficie.

La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fué preparada tal como se describió en la sección II.1.

#### III.1.1. TIEMPO DE CALCINACION DEL SOPORTE.

Para determinar el efecto del tiempo de calcinación de la muestra sobre su area superficial, se varió el tiempo de calcinacion considerando una base de cinco horas, así como un periodo mayor (8 h) y otro menor (3 h), con el fin de observar las variaciones a lo largo de un determinado intervalo de tiempo. La temperatura de calcinación considerada como base fué de 773 K.

Tabla III.1.1. EFECTO DEL TIEMPO DE CALCINACION DE LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  SOBRE EL AREA SUPERFICIAL RESULTANTE, EN MUESTRAS CALCINADAS A 773 K.

TIEMPO DE CALCINACION h	AREA SUPERFICIAL $\text{m}^2/\text{g}$
3	232
5	223
8	225

La Tabla III.1.1 y la Figura III.1.1 muestran los resultados obtenidos en la determinación del efecto del tiempo de calcinación sobre el área superficial de la alúmina. En ellas puede observarse que la diferencia en Área superficial no es significativa después de cinco horas de calcinación, y prácticamente se estabiliza al calcinar cinco horas.

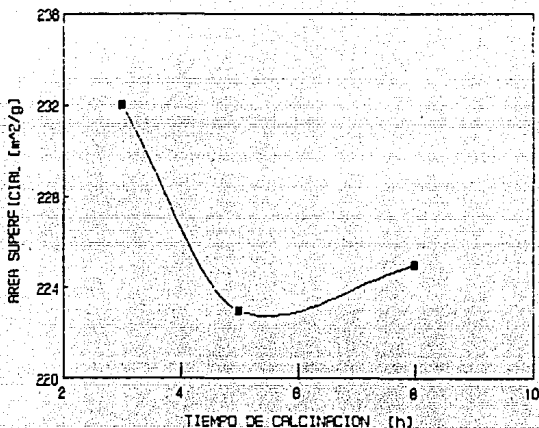


Figura III.1.1. EFECTO DEL TIEMPO DE CALCINACION DE LA  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  SOBRE SU AREA SUPERFICIAL, EN MUESTRAS CALCINADAS A 773 K.

La diferencia entre las muestras calcinadas a 5 y 8 horas cae dentro del error experimental que se observó en esta técnica ( $\pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La diferencia observada en todo el rango de tiempo investigado (3-8 h) es relativamente pequeña (223-232  $\text{m}^2/\text{g}$ ), resultado que se atribuye a que la temperatura de calcinación considerada como base fué relativamente baja, considerando que la

transición de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  se lleva a cabo entre 1123 y 1423 K.

Este resultado coincide con los reportados por Satterfield<sup>(2)</sup>, Speight<sup>(3)</sup> y Stiles<sup>(48)</sup>, quienes afirman que, al calcinar a más de cinco horas a temperaturas del orden utilizado, ya no se produce ningún cambio significativo en la estructura de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Esto indica que con cinco horas de calcinación a 773 K, la estructura porosa se forma y se establece la cristalina,  $\gamma$ , dando como resultado una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con características bien definidas de cristalinidad, porosidad y estabilidad.

Con base en este resultado, en todas las preparaciones subsecuentes, tanto de soporte como de catalizador, las calcinaciones tuvieron una duración de cinco horas.

### III.1.2. TEMPERATURA DE CALCINACION DEL SOPORTE.

Según reporta Satterfield<sup>(2)</sup>, para obtener alúmina con una estructura cristalina de tipo  $\gamma$ , la calcinación debe llevarse a cabo entre 773 y 1153 K.

Para determinar el efecto de la temperatura de calcinación sobre el área superficial de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  resultante, se consideró una base de 773 K, así como una temperatura menor (573 K) y otras mayores (873-1073 K) con el fin de observar las variaciones a lo largo de un determinado intervalo de temperaturas.

La Tabla III.1.2 y la Figura III.1.2 muestran los resultados obtenidos en la determinación del efecto de la temperatura de calcinación de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre su área superficial. En ellas puede observarse que el área superficial disminuye al incrementar la temperatura de calcinación del soporte; encontrándose un decremento considerable entre 773 y 873 K, y poca variación a temperaturas mayores a éstas.

Tabla III.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  SOBRE EL AREA SUPERFICIAL RESULTANTE, CON CINCO HORAS DE CALCINACION.

TEMPERATURA CALCINACION K	AREA SUPERFICIAL $\text{m}^2/\text{g}$
573	237
773	223
873	197
973	187
1073	183

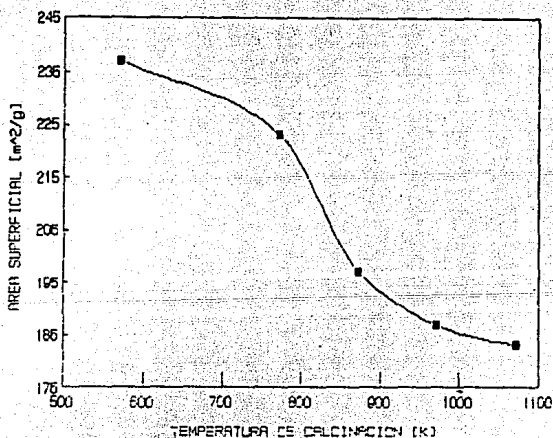


Figura III.1.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE LA  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  SOBRE EL AREA SUPERFICIAL, CON CINCO HORAS DE CALCINACION.



Los resultados obtenidos sugieren que un intervalo de temperaturas de calcinación que asegure estabilidad de la fase cristalina es de 873 a 1073 K, donde el área superficial es alrededor de  $200 \text{ m}^2/\text{g}$  de soporte y la variación en lo que respecta al área superficial no es importante.

Los resultados obtenidos son similares a los reportados por Satterfield<sup>(2)</sup>, quien afirma que se obtiene  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con una estructura cristalina definida, y que esta estructura se forma entre los 873 y 1143 K con presiones mayores a 101.3 KPa en presencia de aire húmedo. En nuestro caso, las calcinaciones fueron realizadas a 78 KPa en presencia de aire ambiental.

Con base en este resultado, en las subsecuentes preparaciones de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , la temperatura de calcinación fué de 873 K, con el fin de asegurar la estabilidad de la estructura cristalina. Análisis de las muestras vía BET mostraron un área superficial de  $206 \text{ m}^2/\text{g}$ , característica de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De las observaciones experimentales ya comentadas, es posible afirmar que algunos de los parámetros de preparación que pueden afectar la estructura de la alúmina son los siguientes :

a) *Tiempo y temperatura de calcinación.* La historia tiempo - temperatura a la cual es sometida la alúmina, tiene un efecto directo sobre las características del soporte resultante.

b) *Temperatura de la solución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .* Cuidar que no suba a más de 323 K ya que a 333 K la  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se descompone.

c) *Velocidad de adición del  $\text{NH}_4\text{OH}$ .* Adecuar la velocidad de adición propiciará la transferencia de masa, de tal forma que la reacción se lleve a cabo adecuadamente.

d) *Velocidad de agitación durante la reacción de  $\text{AlCl}_3$  y  $\text{NH}_4\text{OH}$ .* Contar con la adecuada agitación se mejorará la transferencia de masa y la reacción química.

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

e) *Lavado de la gel de alúmina.* La eliminación de cualquier rastro de  $AlCl_3$ ,  $NH_4OH$  o cualquier otro compuesto utilizado para modificar la superficie del soporte, repercutirá en la pureza de la alúmina final.

f) *Velocidad y medio de secado y calcinación.* Secar y calcinar adecuadamente proporcionará un soporte más estable y con la porosidad deseada.

Cabe comentar que no se hizo una investigación sistemática del efecto de dichos parámetros debido a que tal fin está fuera del objetivo de este trabajo, así que durante la preparación de soporte y catalizadores se procuró mantener las mismas condiciones de los parámetros antes mencionados.

### III.2. PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Los parámetros de preparación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  que se estudiaron fueron algunos de los que se consideró pueden tener mayor efecto sobre las propiedades catalíticas de las muestras, a saber :

- 2.1 Acidez de las soluciones de impregnación.
- 2.2 Temperatura de calcinación.
- 2.3 Contenido metálico.

Los catalizadores fueron preparados tal como se describió en la sección II.2.

### III.2.1. ACIDEZ DE LAS SOLUCIONES DE IMPREGNACION PARA PREPARAR CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Para determinar el efecto de la acidez de las soluciones de impregnación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre sus propiedades, se prepararon dos series de catalizadores: una impregnada con soluciones ácidas, pH = 5, (serie A) y otra con soluciones básicas, pH = 10, (serie B).

### III.2.2. TEMPERATURA DE CALCINACION DE LOS CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Para determinar el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre sus propiedades, se consideró una base de 673 K, la cual ha sido reportada como óptima para catalizadores preparados a base de  $Mo^{140}$ , además de una temperatura menor (473 K) y otra mayor (873 K), con el fin de observar las variaciones a lo largo de un determinado intervalo de temperaturas. Para lograr este objetivo catalizadores impregnados con  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $V/m^2$  de soporte, se caracterizaron según se describe a continuación.

#### A. DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL.

Para determinar el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre la superficie expuesta del catalizador, se determinó el área superficial de éstos siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.1. Para este análisis únicamente se utilizaron catalizadores impregnados con soluciones ácidas, y uno con impregnación básica para fines comparativos.

La Tabla III.2.1 muestra el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre el área superficial resultante. En ella se incluye el porcentaje de área superficial del soporte que permanece expuesto después de la impregnación y de la calcinación.

Con los resultados correspondientes a los catalizadores A2 y B2 se observa que no hay gran efecto de la acidez de las soluciones de impregnación sobre la superficie expuesta al ser calcinados a la misma temperatura.

Asimismo, al incrementar la temperatura de calcinación el área superficial disminuye en la misma proporción que lo hizo el soporte para el nuevo rango de temperaturas, tal como se mostró en la sección III.1.2.

Tabla III.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  SOBRE EL AREA SUPERFICIAL DE LOS MISHOS.

MUESTRA	TEMPERATURA CALCINACION K	AREA SUPERFICIAL $m^2/g$	AREA EXPUESTA %
A2	673	162.01	78.6
A3	673	147.12	71.4
B2	673	164.86	80.0

#### B. ACTIVIDAD CATALITICA PARA HDS DE TIOFENO.

Antes de ser sometidos a la reacción, los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  se pretrataron con una corriente de  $H_2S/H_2$  en relación volumétrica 1/9 a 573 K durante 2 horas.

La Tabla III.2.2 y la Figura III.2.1 muestran el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre su actividad catalítica en la HDS de tiofeno. La actividad presentada fué obtenida a una temperatura de reacción de 673 K, una hora después de haberse estabilizado la actividad del catalizador.

Tabla III.2.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE LOS CATALIZADORES DE V $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> SOBRE SU ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO DETERMINADA A 673 K.

CLAVE	TEMPERATURA CALCINACION K	ACTIVIDAD CATALITICA μmol / C <sub>0</sub> · mol V
A1	473	493.9
A2	673	656.5
A3	873	891.4
B1	473	433.7
B2	673	524.0
B3	873	843.2

En primer lugar, se observa que los catalizadores impregnados con soluciones ácidas muestran mayor actividad catalítica en la HDS de tiofeno que los catalizadores impregnados con soluciones básicas.

Es conocido que la actividad catalítica depende tanto de la cantidad como del tipo de especies precursoras de los sitios activos. Entonces, los resultados obtenidos pueden explicarse de acuerdo con la hipótesis de Wang y Hall<sup>(45)</sup>, en el sentido de que catalizadores preparados con soluciones ácidas tendrán una mayor variedad de precursores, los cuales en el mejor de los casos, pueden transformarse en sitios activos, dando origen a catalizadores con mayor actividad catalítica respecto a la que pudieran presentar catalizadores preparados con soluciones básicas. Tales observaciones se verán apoyadas por los resultados de caracterización vía TGA y DSC.

Wang y Hall<sup>(45)</sup> reportan las siguientes conclusiones para el caso de soluciones con isopolianiones de V o Mo :

i) Al sumergir la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en soluciones ácidas, ésta se carga positivamente, y en consecuencia adsorbe químicamente los polianiones disueltos, ya sean  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  ó  $\text{V}_{10}\text{O}_{27}\text{OH}^{5-}$  ó  $\text{V}_3\text{O}_9^{3-}$  con pH 5.

ii) Al sumergir la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en soluciones básicas, ésta se carga negativamente, y en consecuencia la adsorción de los polianiones disueltos, ya sean  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{VO}_4^{3-}$  en pH 10 resulta ser muy débil.

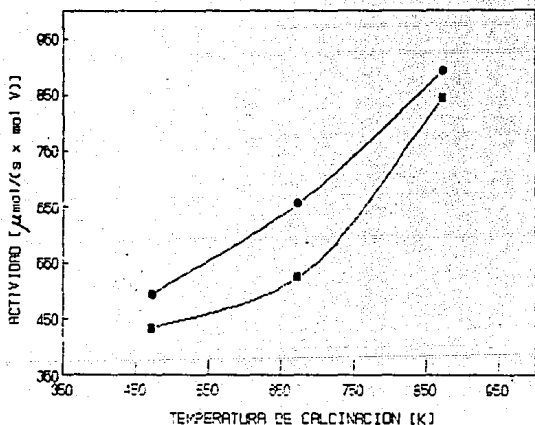


Figura III.2.1. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE LOS CATALIZADORES DE  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS (●) Y BASICAS (■) SOBRE SU ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO DETERMINADA A 673 K.

Estos resultados inducen a pensar que la estructura superficial de los catalizadores impregnados varía según la acidez de la solución impregnadora. Esta hipótesis se encuentra corroborada con los resultados de caracterización de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$ , a los cuales les fueron variados los parámetros de preparación y pretratamiento.

Por otro lado, se observa que al incrementar la temperatura de calcinación se produce un aumento en la actividad catalítica, independientemente del pH de la solución impregnadora. Durante el proceso de calcinación, a diferentes tiempos y/o temperaturas, ocurre la transformación de las especies precursoras ( $V_{10}O_{27}OH^{5-}$  ó  $V_3O_9^{3-}$  en soluciones ácidas y  $V_2O_4^{3-}$  en soluciones básicas); de tal forma que el incremento paralelo de la actividad catalítica y la temperatura de calcinación puede explicarse considerando que en el rango de temperaturas de calcinación investigado, ocurre la formación de diversas especies activas, a juzgar por la variación en actividad catalítica.

Aún cuando no se realizaron experimentos a temperaturas mayores a los 873 K, no sería sorprendente encontrar que a temperaturas mayores a las utilizadas la actividad tienda a estabilizarse alcanzando un máximo, y después comience a decrecer; debido, entre otros factores, a la posible sinterización de la superficie del catalizador y a la formación de especies tan grandes que impidan el paso de los reactivos a los sitios activos.

También es interesante observar en catalizadores impregnados con soluciones ácidas y básicas, con la misma cantidad de metal, que las diferencias en actividad catalítica disminuye al calcinarlos a altas temperaturas, debido probablemente a que los sitios activos formados a estas condiciones son muy similares.

Catalizadores con el mismo contenido metálico, calcinados a diferentes temperaturas, proporcionarán información de la dispersión superficial, debido a que ocurre un reacomodo de las especies activas depositadas en el soporte.

Con base en esta información, de la Figura III.2.1 puede deducirse que existe un grado de dispersión (relacionado con el tamaño de cristal) tal, que produce mejoras en la actividad catalítica, obteniendo un máximo al calcinar a 873 K. Sin embargo, antes de asumir que este resultado es definitivo, será necesario determinar la actividad de catalizadores calcinados a temperaturas mayores a los 873 K.

### C. DIFRACCION DE RAYOS X.

Para determinar el efecto de la temperatura de calcinación de los catalizadores de  $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre su superficie expuesta, se les analizó por difracción de rayos X, siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.3. :

Las Figura III.2.2 y III.2.3 muestran los resultados de difracción de rayos X para los catalizadores de  $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , impregnados con soluciones ácidas y básicas respectivamente, que fueron calcinados a diferentes temperaturas.

En la Figura III.2.2 puede observarse que el comportamiento presentado por el catalizador calcinado a 473 K fué muy distinto a todos los demás, lo cual parece ser indicativo de la ausencia de estructuras definidas en esta muestra. Sin embargo, si se observa un pico bien definido en  $2\theta = 45.8$ , el cual corresponde a uno de los de mayor intensidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cabe hacer notar que la intensidad de estos picos se va incrementando con el aumento de la temperatura de calcinación.

El mismo fenómeno se observa en  $2\theta = 37.8$ , para los catalizadores calcinados a 673 y 873 K, aunque en este caso el pico aparece con menor definición.

Cabe mencionar que en las condiciones de prueba no se pudieron detectar picos correspondientes a  $V_2O_5$ . Esto se debió, probablemente, a que el tamaño de los cristales de  $V_2O_5$  o alguno de sus precursores estaba por debajo del límite de detección.



En la Figura III.2.3 se encuentra un pico bien definido en  $2\theta = 45.8$ , que corresponde a uno de los de mayor intensidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cabe hacer notar que la intensidad de estos picos varía con la temperatura de calcinación. El mismo fenómeno se observa en  $2\theta = 37.8$ , aunque en este caso no llega a formarse el pico claramente.

Resulta interesante resaltar que en el catalizador calcinado a 673 K se pudieron identificar picos característicos de  $\text{V}_2\text{O}_5$  ( $2\theta = 20.25$ ,  $26.2$  y  $31.9$ ), aunque de baja intensidad, los cuales no guardan una relación definida con la temperatura de calcinación.

Estos resultados parecen indicar que las soluciones básicas dieron origen a especies precursoras de V de un tamaño mayor a los obtenidos a partir de soluciones ácidas. Esto pudiera explicar un mejor acomodo de especies activas sobre la superficie de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas.

El comportamiento que siguen los resultados de difracción de rayos X de los catalizadores de  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , al variar la temperatura de calcinación, sugiere que en la superficie del catalizador ocurre un reacomodo de los cristales, mejorando la dispersión; este resultado coincide con los encontrados en las determinaciones de actividad catalítica en la HDS de tiofeno.

De estos resultados puede inferirse que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada en estos catalizadores no tenía una estructura cristalina bien definida aún, pero que al calcinar los catalizadores a altas temperaturas (673 K) se logró reestructurar tanto a la superficie del soporte como a las especies activas de V formadas y depositadas en ella.

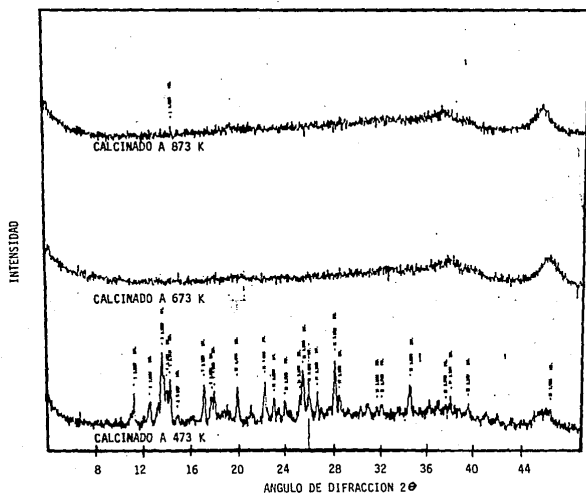


Figura III.2.2. RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X OBTENIDOS CON CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS Y CALCINADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

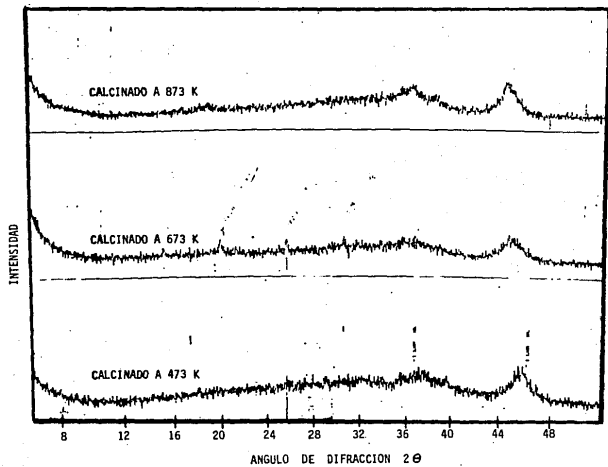


Figura III.2.3. RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X OBTENIDOS CON CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS Y CALCINADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

#### D. TERMOGRAVIMETRIA, TGA.

La caracterización por gravimetría térmica, TGA, se realizó tal como se describió en la sección II.4.4. Para estos análisis se utilizaron catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  que fueron impregnados con soluciones ácidas y básicas y secados a 298 y 373 K, según el caso.

Las Figuras III.2.4 y III.2.5 muestran las pérdidas de peso producidas al calcinar, en presencia de aire, a catalizadores impregnados con soluciones ácidas y básicas respectivamente, que fueron secados a temperatura ambiente y a 373 K; así como la producida al calcinar una muestra de  $\gamma-Al_2O_3$ . La Tabla III.2.3 muestra las diferencias de peso totales encontradas en las figuras previamente mencionadas.

Tabla III.2.3. COMPILACION DE PERDIDAS DE PESO TOTALES, DETERMINADAS AL CALCINAR CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  Y MUESTRA DE  $\gamma-Al_2O_3$ .

MUESTRA	TEMPERATURA DE SECADO K	PERDIDA DE PESO mg
ACIDO**	298	2.28
ACIDO**	373	2.38
BASICO*	298	1.05
BASICO*	373	1.15
$\gamma-Al_2O_3$	---	1.00

\* BASICO = Catalizador impregnado con solución básica.

\*\* ACIDO = Catalizador impregnado con solución ácida.

En ellas puede observarse que independientemente de las condiciones de secado, la pérdida de peso es mayor (casi el doble) con los catalizadores impregnados con soluciones ácidas. Además de que en éstas se produce un rompimiento de la curva alrededor de los 663 K.

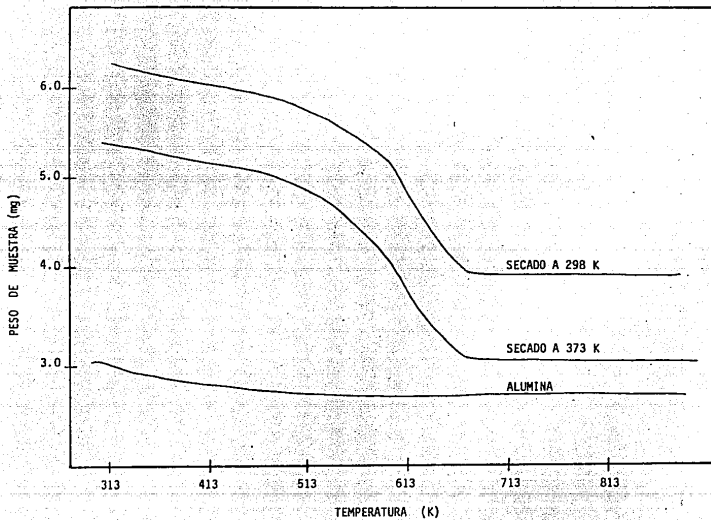


Figura III.2.4. ANALISIS DE TGA PARA CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS, SECADOS A 298 Y 373 K.

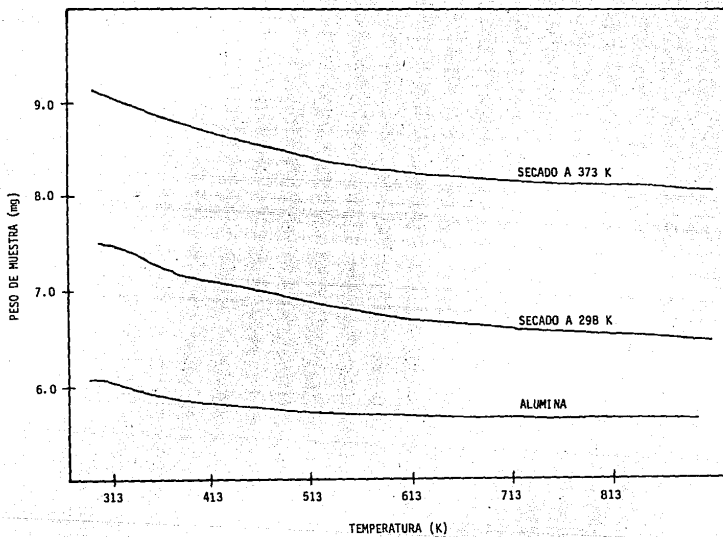


Figura III.2.5. ANALISIS DE TGA PARA CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS. SECADOS A 298 Y 373 K.

Con respecto a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , se observó una variación de peso muy semejante a la encontrada con catalizadores impregnados con soluciones básicas, lo que nos conduce a pensar que la diferencia encontrada en ellos puede deberse al soporte y no a cambios estructurales en la superficie del catalizador.

También es posible notar que la temperatura de secado no tiene ningún efecto sobre la estructura química de las muestras, ya que no hubo variación en los patrones de conducta encontrados en los catalizadores al ser secados en presencia de aire a diferentes temperaturas.

Aún cuando no es posible determinar con esta técnica qué clase de compuesto está presente en la superficie del catalizador, sí es factible asumir que existen diferentes clases de compuestos, dada la discrepancia en el comportamiento; y además que probablemente alrededor de 663 K ocurre un cambio de fase o cristalinidad en catalizadores impregnados con soluciones ácidas, que es posible que se relacione con la formación de especies activas para la HDS.

#### E. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.

La caracterización por Calorimetría Diferencial de Barrido, DSC, se realizó siguiendo el procedimiento descrito la sección II.4.5. Los catalizadores utilizados fueron impregnados con soluciones ácidas y básicas y secados a 298 y 373 K en presencia de atmósfera de aire y nitrógeno; así como una muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

El análisis de los resultados se llevó a cabo utilizando dos parámetros de comparación :

- i) Efecto de la temperatura de secado.
- ii) Efecto de la atmósfera de calcinación.

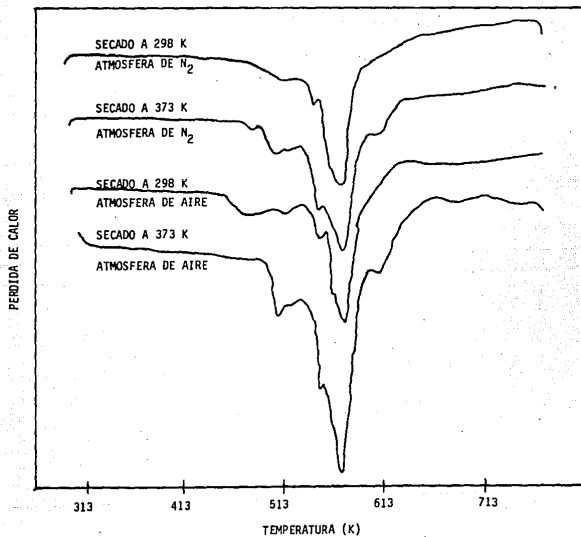


Figura III.2.6. ANALISIS DE DSC PARA CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS, SECADOS A 298 Y 373 K, CALCINADOS EN AIRE Y NITROGENO.



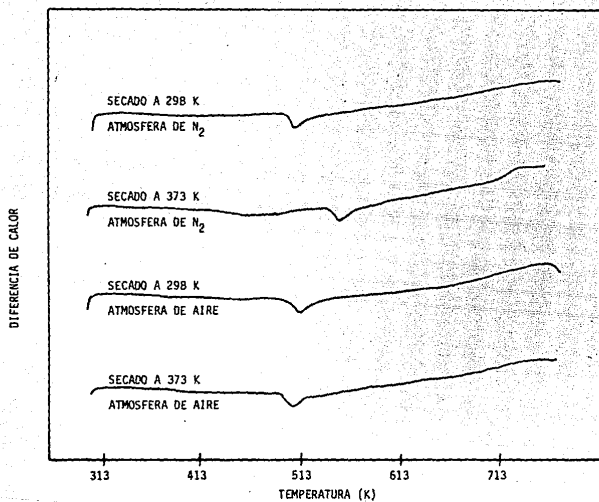


Figura III.2.7. ANALISIS DE DSC PARA CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS. SECADOS A 298 Y 373 K Y CALCINADOS EN AIRE Y NITROGENO.

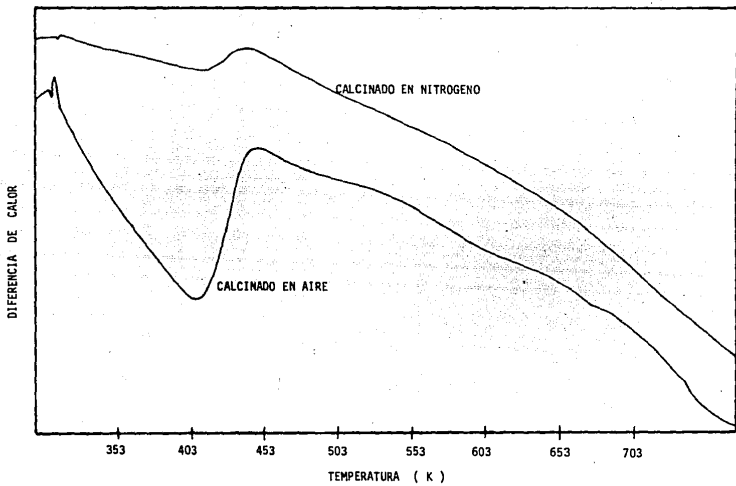


Figura III.2.8. RESULTADOS DE DSC OBTENIDOS CON ALUMINA.

En las Figuras III.2.6 y III.2.7 se muestran los resultados de DSC de catalizadores impregnados con soluciones ácidas y básicas, respectivamente. Secados en atmósfera de aire y nitrógeno a temperatura ambiente y a 373 K. La Figura III.2.8 muestra los resultados obtenidos con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Como puede observarse, los patrones de DSC de ambos tipos de muestra de catalizador, son prácticamente independientes del proceso de secado, pero fuertemente influenciado por el pH de la solución impregnadora. La mayor irregularidad del patrón del catalizador impregnado con soluciones ácidas indica que dicha muestra está formada con una mayor variedad de especies, las cuales probablemente son las precursoras de los sitios activos. Este resultado coincide con los encontrados previamente y además explica el incremento de actividad catalítica con estos catalizadores.

Independientemente de la acidez de las soluciones impregnadoras, ha sido posible observar los mismos picos de absorción de calor tanto con catalizadores tratados con atmósfera de aire como de nitrógeno; lo cual nos lleva a concluir que se forma el mismo tipo de especies de V en la superficie de los catalizadores, independientemente del medio en el cual se lleva a cabo la calcinación.

Sin embargo, se observa una diferencia en el tamaño de los picos producidos, lo cual nos conduce a pensar que los catalizadores que fueron expuestos a una atmósfera de  $\text{N}_2$  utilizaron el oxígeno disponible en la superficie catalítica, mientras que los catalizadores expuestos a atmósfera de aire utilizaron oxígeno tanto de la superficie catalítica como del medio ambiente.

Cabe hacer notar que no se realizaron pruebas catalíticas de los catalizadores calcinados en atmósfera de  $\text{N}_2$ , debido a que se salían del planteamiento presentado en la figura II.0.1; sin

embargo los resultados encontrados con DSC sugieren que puede existir cambios superficiales que pudieran llegar a afectar el comportamiento catalítico de éstos.

Con base en los resultados encontrados hasta el momento, y a juzgar por el tamaño de los picos formados, los catalizadores fueron secados a 373 K en presencia de aire, debido a que se consideró que era el método más conveniente (desde el punto de vista técnico - económico) para la formación de especies activas para HDS.

En lo que respecta a los resultados obtenidos con la muestra de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , Figura III.2.8, se encontró la aparición de un pico alrededor de los 423 K. Produciéndose una variación en la magnitud del mismo al tratarse en diferente tipo de atmósfera, lo que indica que la muestra calcinada en atmósfera de aire sufre menos cambios estructurales que la expuesta a atmósfera de nitrógeno. Este resultado muestra la estabilidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  una vez que la estructura cristalina ha sido formada, cuando se le somete a una atmósfera de aire.

### III.2.3. CARGA METALICA DE LOS CATALIZADORES DE $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Para determinar el efecto de la carga metálica de los catalizadores de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sobre su comportamiento, se consideró una base de  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  de soporte, correspondiente a la formación de una monocapa, según reportan algunos autores, como Meunier, et. al.<sup>(44)</sup> y Bond, et. al.<sup>(45)</sup>, así como una carga menor ( $1.8 \mu\text{mol}$  de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) y otra mayor ( $9.1 \mu\text{mol}$  de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), con el fin de observar las variaciones a lo largo de un determinado intervalo de concentraciones. Estos catalizadores fueron calcinados a 673 K y se caracterizaron según se describe a continuación.

#### A. DETERMINACION DE AREA SUPERFICIAL.

Para determinar el efecto de la carga metálica sobre la superficie expuesta del catalizador, se determinó el área

superficial de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.1.

La Tabla III.2.4 muestra el efecto de la temperatura de calcinación de catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre el área superficial resultante. En ella se incluye el porcentaje de área superficial del soporte que permanece expuesto después de la impregnación y de la calcinación.

Puede observarse que al incrementar la carga metálica, el área superficial disminuye ligeramente, a pesar de haber ocurrido un importante incremento en el contenido metálico.

Tabla III.2.4. EFECTO DE LA CARGA METALICA SOBRE EL AREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$ .

CLAVE CATALIZADOR	CARGA METALICA $\mu\text{mol V/m}^2$	AREA SUPERFICIAL $\text{m}^2/\text{g}$	AREA EXPUESTA %
A4	1.8	196.14	95.2
A5	5.5	162.01	78.6
A6	9.1	159.93	77.6
B5	5.5	164.86	80.0

#### 9. ACTIVIDAD CATALITICA PARA HDS DE TIOFENO.

Antes de ser sometidos a la reacción, los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  se pretrataron con una corriente de  $H_2S/H_2$ , en relación volumétrica 1/9, a 573 K durante 2 horas.

La Tabla III.2.5 y la Figura III.2.9 muestran el efecto de la carga metálica de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre la actividad catalítica en la HDS de tiofeno; la actividad presentada fué obtenida aproximadamente una hora después de haberse estabilizado la actividad del catalizador a una temperatura de reacción de 673 K.

Tabla III.2.5. EFECTO DE LA CARGA METALICA SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA HDS DE TIOFENO, CON CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  SULFURADOS A 573 K DURANTE 2 h. LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE DETERMINADA A 673 K.

MUESTRA	CARGA METALICA $\mu\text{mol V/m}^2$	CONTENIDO METALICO % en peso como $V_2O_5$	ACTIVIDAD CATALITICA $\mu\text{mol/Ce}^{\circ}\text{mol V}$
A4	1.8	3.3	349.3
A5	5.5	9.2	656.5
AB	9.1	14.5	445.7
B4	1.8	3.3	307.2
B5	5.5	9.2	505.9
B6	9.1	14.5	379.5

En ellas es posible observar que los catalizadores impregnados con soluciones ácidas muestran mayor actividad catalítica en la HDS de tiofeno que los catalizadores impregnados con soluciones básicas, tal como fué observado en otras pruebas.

Independientemente de la acidez de las soluciones de impregnación, se alcanza un máximo en actividad catalítica, con una carga metálica de  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $V/m^2$  de soporte (9.2 % en peso de  $V_2O_5$ ), valor que se ha asociado con la formación de una monocapa<sup>(41,42)</sup>. Este resultado es el esperado ya que el mismo fenómeno se observa con catalizadores de  $Mo$ <sup>(40)</sup>.

Se mencionó anteriormente que Gajardo, et. al.<sup>(20)</sup> consideran que a bajo y moderado contenido de  $Mo$  (menor a 5 % en peso de  $MoO_3$ ), y con una temperatura de calcinación menor a 773 K. se forma una monocapa de  $Mo$  (VI) en un medio ambiente tetraédrico, cuya estructura podría ser la mostrada en la Figura I.5.3; mientras que a mayores cargas de  $Mo$  y con una temperatura de calcinación mayor, la estructura propuesta se condensa formando especies  $MoO_3$  de coordinación octaédrica.

Aún cuando no se ha llegado a un consenso acerca del efecto de tales especies sobre la actividad catalítica, si se han logrado detectar varias proporciones de estas especies en la formación de una monocapa sobre la superficie del soporte, las cuales producen, según Bachelier, et. al.<sup>(29)</sup> cambios en la distribución de dos clases de sitios activos sobre la superficie del catalizador.

En la Figura I.S.4 se mostraron los resultados de Bachelier, et. al.<sup>(29)</sup> respecto al efecto del contenido metálico sobre la actividad catalítica para HDS. Ellos obtuvieron un máximo con 8 % en peso de  $\text{MoO}_3$ , valor que corresponde a la formación de una monocapa. En nuestro caso, con V el máximo fué alcanzado con 9.2 % en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , valor que pudiera corresponder a la formación de una monocapa.

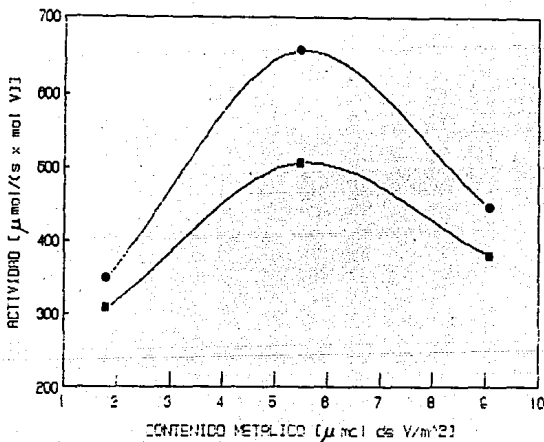


Figura III.2.9. EFECTO DE LA CARGA METALICA SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA PARA LA HDS DE TIOFENO, CON CATALIZADORES DE  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS (●) Y BASICAS (■). LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE DETERMINADA A 673 K.

### C. ANALISIS POR DIFRACCION DE RAYOS X.

Para determinar el efecto de la carga metálica sobre la superficie expuesta de los catalizadores, se analizaron por difracción de rayos X siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.3.

Las Figuras III.2.10 y III.2.11 muestran los resultados de difracción de rayos X para los catalizadores de  $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con diferentes contenidos de V, que fueron impregnados con soluciones ácidas y básicas respectivamente, y calcinados a 873 K durante cinco horas.

En la Figura III.2.10 puede observarse la aparición de varios picos en el catalizador con un contenido de  $9.1 \mu\text{mol}$  de  $V/\text{m}^2$  de soporte, lo que da indicio de distintas especies químicas, o de mayor tamaño a las contenidas en los otros catalizadores.

Independientemente del contenido de vanadio, se observa un pico bien delineado que es referido a  $2\theta = 45.8$ , correspondiente a uno de los puntos de mayor intensidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cabe hacer notar que la intensidad de estos picos se va incrementando con el aumento de la carga metálica. El mismo fenómeno se observa en  $2\theta = 37.8$ , aunque en este caso no llega a formarse el pico claramente, sí se observa que hay una formación que se va definiendo con el aumento de la concentración de V. Cabe mencionar que donde se detectan con mayor claridad los picos es con el catalizador con  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $V/\text{m}^2$  de soporte. Este resultado es más comprensible si se relaciona esta concentración con la formación de una monocapa.

El comportamiento que sigue la difracción de rayos X con la carga metálica, sugiere que en la superficie del catalizador, los cristales de vanadio sufren un acomodo de acuerdo al contenido de éstos.

En la Figura III.2.11 se encuentra un pico bien delineado que es referido a  $2\theta = 45.8$ , correspondiente a uno de los puntos de mayor intensidad de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Cabe hacer notar que la intensidad de estos picos se va incrementando con el aumento del contenido de



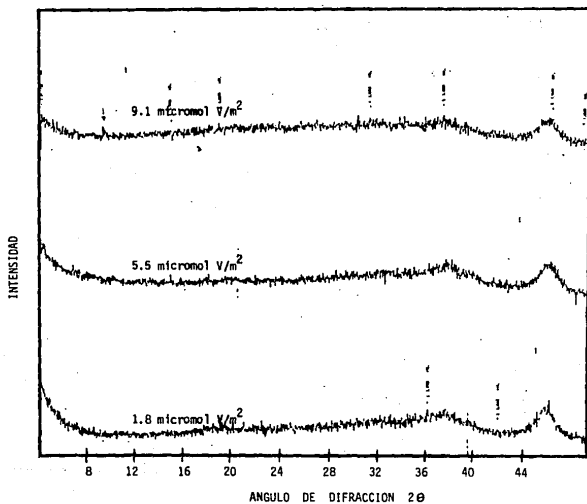


Figura III.2.10. RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X OBTENIDOS CON CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS Y CON DIFERENTES CARGAS METALICAS.

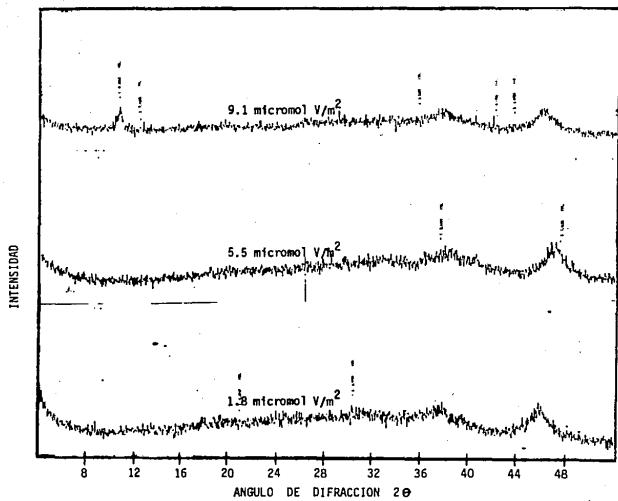


Figura III.2.11. RESULTADOS DE DIFRACCION DE RAYOS X OBTENIDOS CON CATALIZADORES IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS Y CON DIFERENTES CARGAS METALICAS.

V. El mismo fenómeno se observa en  $2\theta = 37.8$ , aunque en este caso no llega a formarse el pico claramente, si se observa que hay una formación que se va definiendo con el aumento de la concentración de V.

Con estos catalizadores se observaron varias señales no bien definidas que no llegan a ser de consideración, excepto con el catalizador de  $9.1 \mu\text{mol}$  de  $\text{V}/\text{m}^2$  de soporte, donde se encontró un pico claro en  $2\theta = 10.8$ , el cual no se identificó como compuesto de vanadio ni de aluminio. Cabe hacer notar que las ondulaciones observadas disminuyen con el catalizador de  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $\text{V}/\text{m}^2$  de soporte, lo que indica que la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  afirma su estructura, produciendo una redistribución de los compuestos de V en la superficie del catalizador, al parecer mejorando su dispersión, ya que la actividad catalítica alcanza su máximo valor con esta concentración.

Es evidente que bajo las condiciones de detección utilizadas, no fue posible detectar compuestos de vanadio aún en las muestras con 14.5 % en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ . Solamente se pudo detectar el patrón de difracción de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , en la cual no se observan cambios sustanciales debido a que estos catalizadores (A4 - A6 y B4 - B6) fueron tratados a las mismas temperaturas de calcinación.

#### III.2.4. RESUMEN DE LOS RESULTADOS ENCONTRADOS CON LOS PARAMETROS DE PREPARACION DE CATALIZADORES DE $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Con los resultados discutidos en esta sección, se ha podido observar que existe una dependencia del comportamiento de los catalizadores de  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  respecto a la acidez de las soluciones de impregnación.

Al parecer, los catalizadores impregnados con soluciones ácidas producen especies distintas a las obtenidas cuando la impregnación es con soluciones básicas, según resultados de TGA y DSC. Más aún, las especies formadas con las soluciones ácidas son más activas para la HDS, según resultados de actividad catalítica.

Los resultados obtenidos por TGA y DSC, en la caracterización de catalizadores calcinados a diferentes temperaturas, mostraron estabilidad de las especies químicas formadas aún después de haber sufrido cambios térmicos.

Que la actividad catalítica óptima se haya encontrado con los catalizadores calcinados a 873 K, corrobora que después de 773 K la estructura superficial se estabiliza, tal como se encontró al calcinar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a diferentes temperaturas. También puede asumirse que el tamaño de cristal de V a esas condiciones es tal que permite la adecuada dispersión de especies activas que optimiza el proceso de HDS.

Los resultados obtenidos al variar la carga metálica corroboran los encontrados por otros autores<sup>(41,42)</sup>, en el sentido de que el óptimo en actividad catalítica se alcanza con una carga metálica de una monocapa, en nuestro caso este valor fue de  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $\text{V}/\text{m}^2$  de soporte equivalentes a 9.2 % en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ , valor que coincide satisfactoriamente con los reportados en la literatura.

En todos los parámetros de preparación estudiados, se observó una mínima variación en la evaluación de las áreas superficiales; este resultado indica que la superficie cubierta por especies activas es muy pequeña, lo que explica que en los análisis por difracción de rayos X no se pudieran detectar más que los picos característicos del soporte.

### III.3. PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Esta etapa es muy importante ya que en ella se lleva a cabo la transformación de los catalizadores de  $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , del estado precursor (oxidado) al activo (sulfurado); y es precisamente de estos compuestos sulfurados de quienes depende el funcionamiento

de los catalizadores. Los parámetros de pretratamiento de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  estudiados fueron tiempo y temperatura de sulfuración.

Los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  en estado precursor oxidado contenían  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $V/m^2$  de soporte y fueron calcinados a  $573 \text{ K}$  durante cinco horas.

Los catalizadores preparados tal como se describió en la sección II.2, fueron caracterizados con las siguientes técnicas :

- Actividad catalítica para HDS.
- Termogravimetría, TGA.
- Calorimetría diferencial de barrido, DSC.

### III.3.1. TIEMPO DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Para determinar el efecto del tiempo de sulfuración sobre el comportamiento de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$ , se consideró una base de dos horas de sulfuración, así como un tiempo menor (0 h) y uno mayor (4 h) con el fin de determinar el comportamiento a lo largo de un intervalo determinado. La temperatura de sulfuración fue  $573 \text{ K}$ .

#### A. ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO.

La Tabla III.3.1 y la Figura III.3.1 muestran el efecto del tiempo de sulfuración de catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre su actividad catalítica en la HDS de tiofeno; la actividad presentada fue obtenida una hora después de haberse estabilizado la actividad del catalizador a  $573 \text{ K}$ .

En ellas se observa que los catalizadores impregnados con soluciones ácidas presentaron mayor actividad catalítica que los catalizadores impregnados con soluciones básicas, al igual que se encontró en los casos anteriores.

De los resultados de Okamoto, et. al.<sup>(18)</sup> y Bachelier, et. al.<sup>(25)</sup> mostrados en la Figura I.5.9 pudo detectarse el efecto del tiempo de sulfuración, ya que los catalizadores utilizados en ese caso fueron tratados a condiciones semejantes pero con distintos tiempos, con lo que pudo observarse el efecto del tiempo sobre el grado de sulfuración del catalizador, así como su efecto sobre la actividad catalítica.

Tabla III.3.1. EFECTO DEL TIEMPO DE SULFURACION DE LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO. LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE MEDIDA A 673 K.

CLAVE	TIEMPO DE SULFURACION h	ACTIVIDAD CATALITICA $\mu\text{mol}/\text{C}^{\circ}\text{molV}$
A7	0	337.3
A8	2	385.5
A9	4	602.3
B7	0	228.9
B8	2	325.2
B9	4	512.0

Si bien es este trabajo no se determinó directamente el grado de sulfuración, en términos de  $S/Mo$ , tal como se ha presentado en otros casos<sup>(23,24)</sup>, de las observaciones realizadas es posible concluir que en el tipo de catalizadores utilizados el tiempo de sulfuración influye directamente sobre el grado de sulfuración.

En términos generales, el estudio de la relación entre la actividad catalítica y el tiempo de sulfuración concuerdan con la consideración comúnmente aceptada de que, para un conjunto de condiciones de operación (temperatura, tiempo de residencia y composición de la corriente gaseosa) existe un tiempo de sulfuración que maximiza la actividad catalítica, lo cual

corresponde a la formación de la monocapa de especies sulfuradas, consideradas como sitios activos en este sistema.

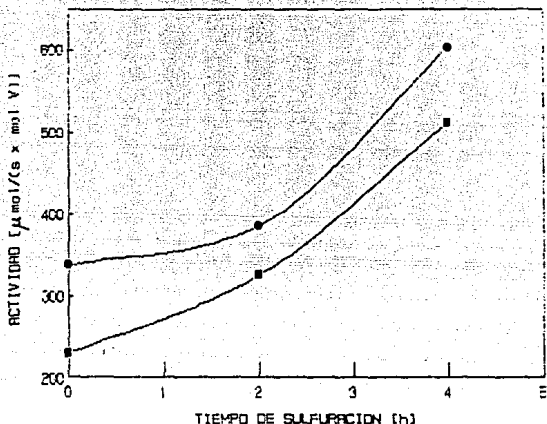


Figura III.3.1. EFECTO DEL TIEMPO DE SULFURACION SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO, CON CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS (●) Y BASICAS (■). LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE DETERMINADA A 673 K.

En relación a la actividad catalítica obtenida a un tiempo de sulfuración óptimo, catalizadores tratados durante menos tiempo exhibirán una actividad menor, tal como se puede observar en la Tabla III.3.1 y la Figura III.3.1; así como tiempos de sulfuración mayores al óptimo producirán catalizadores menos activos, debido a que un exceso de sulfuración favorece la formación de especies tridimensionales que resultan ser menos activas por el bloqueo de sitios activos.

Para facilitar y acortar el tiempo de pretratamiento, en los experimentos con tiempo de sulfuración fijo, se convino en utilizar dos horas de pretratamiento.

### III.3.2. TEMPERATURA DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$ .

Para determinar el efecto de la temperatura de sulfuración sobre el comportamiento de los catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$ , se consideró una base de 673 K, debido a que esta temperatura es la mínima a la cual predomina la especie sulfurada sobre la oxosulfurada, al menos para el caso del  $Mo^{(82)}$ , así como una temperatura menor (573 K) y otra mayor (773 K) con el fin de observar el comportamiento a lo largo de un intervalo definido.

#### A. ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO.

La Tabla III.3.2 y la Figura III.3.2 muestran el efecto de la temperatura de sulfuración de catalizadores de  $V\gamma-Al_2O_3$  sobre la actividad catalítica en la HDS de tiofeno; la actividad presentada fue obtenida una hora después de haberse estabilizado la actividad del catalizador a 673 K.

En el caso de catalizadores preparados a partir de soluciones ácidas, su actividad catalítica resultó ser inversamente proporcional a la temperatura de sulfuración; mientras que los catalizadores preparados a partir de soluciones básicas mostraron que en el rango de temperaturas investigado (573 - 773 K) existe un máximo en actividad catalítica cuando la temperatura de sulfuración fue de 673 K.

Cabe señalar, que en el caso de catalizadores impregnados con soluciones ácidas, la dependencia de la actividad catalítica respecto a la temperatura de sulfuración fue muy fuerte, lo que no se observó con los catalizadores impregnados con soluciones básicas.



Tabla III.3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SULFURACION DE LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIÓFENO. LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE MEDIDA A 673 K.

CLAVE	TEMPERATURA SULFURACION K	ACTIVIDAD CATALITICA $\mu\text{mol}/(\text{Ca}\cdot\text{mol V})$
A10	573	656.5
A11	673	385.5
A12	773	102.4
B10	573	228.9
B11	673	325.2
B12	773	295.1

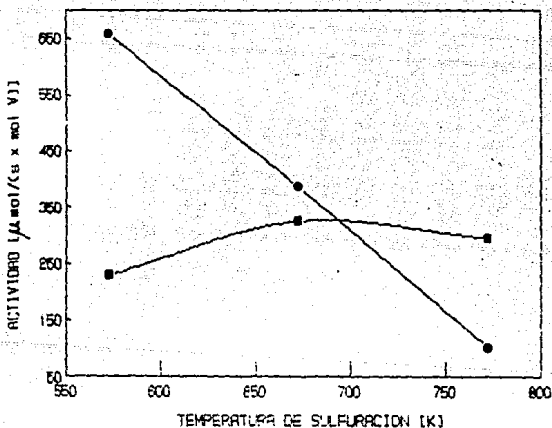


Figura III.3.2. EFECTO DE LA TEMPERATURA DE SULFURACION DE LOS SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIÓFENO, CON CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS (●) Y BASICAS (■). LA ACTIVIDAD CATALITICA FUE DETERMINADA A 673 K.

Estos resultados nos llevan a plantear tres tipos de hipótesis :

- a) Los catalizadores impregnados con soluciones ácidas presentan una estructura superficial más irregular que los básicos, a juzgar por los resultados de los análisis por DSC y TGA. Por lo cual la influencia de la temperatura de calcinación es distinta en cada caso.
- b) La temperatura de sulfuración, por encima de cierto valor, favorece la formación de especies sulfuradas, que a juzgar por los resultados no todas promueven la actividad del catalizador hacia la **HDS**.
- c) La temperatura de sulfuración, cuando es alta, puede tener efecto sobre la sinterización de las especies activas o provocar un acelerado crecimiento de estas en tres dimensiones.

#### B ANÁLISIS POR TERMOGRAVIMETRÍA, TGA.

La Figura III.3.3 presenta los resultados obtenidos al analizar por termogravimetría muestras de  $V\gamma-Al_2O_3$  impregnadas con soluciones ácidas y sulfuradas a diferentes temperaturas, así como una impregnada con solución básica y sulfurada a 673 K.

En ella es posible ver que no se presenta una diferencia significativa en los resultados presentados. Las muestras impregnadas con soluciones ácidas y sulfuradas a 573 y 773 K (A10 y A12), sufrieron casi la misma pérdida de peso (0.45 mg para A10 y 0.475 mg para A12); mientras que la muestra restante que fue impregnada con solución ácida y sulfurada a 673 K (A11) sufrió una pérdida de peso mayor (1.025 mg). Estos resultados indican que al sulfurar las muestras a 573 y 773 K se forman especies semejantes, aunque los resultados obtenidos de las pruebas catalíticas indican que su efectividad para la **HDS** es muy distinta; mientras que al sulfurar a 673 K se crean especies diferentes a las anteriores.

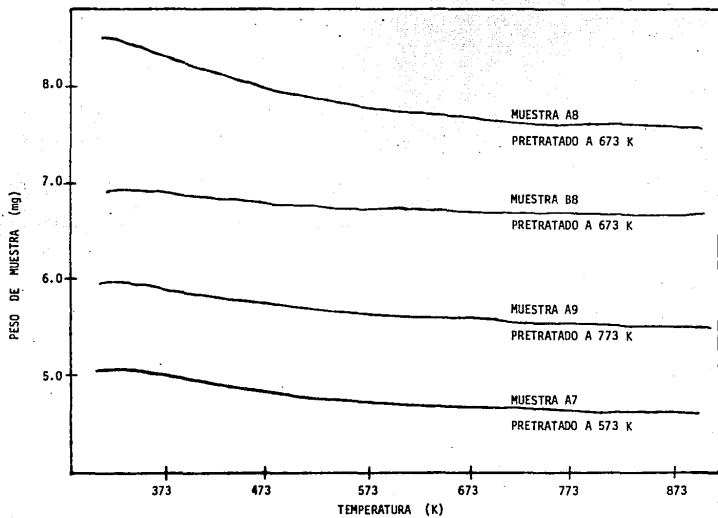


Figura 111.3.3. ANALISIS DE TGA PARA CATALIZADORES SULFURADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

En lo que respecta a la muestra B11 (impregnada con solución básica y sulfurada a 873 K) se obtuvo una pérdida de peso menor a las anteriores (0.37 mg), lo que indica la formación de especies distintas a las anteriores, al impregnar con soluciones de distinto pH, tal como se había observado con otros parámetros.

### C. CALORIMETRIA DIFERENCIAL DE BARRIDO, DSC.

La Figura III.3.4 presenta los resultados obtenidos al analizar por DSC muestras de  $V/\gamma-Al_2O_3$  impregnadas con soluciones ácidas y sulfuradas a 573, 673 y 873 K (A10, A11 y A12, respectivamente); así como una impregnada con solución básica y sulfurada a 873 K (B11).

Las curvas encontradas muestran que los catalizadores A10 y A12 presentan un comportamiento muy semejante, lo que nos lleva a pensar que en ellos existen compuestos parecidos. El comportamiento encontrado con el catalizador A11 es muy distinto a los de A10 y A12, lo que nos hace pensar que este catalizador debe contener especies químicas muy distintas a las de los otros dos catalizadores.

Los catalizadores A11 y B11 muestran tendencias muy distintas, con lo que se induce que en ellas existen diversas especies depositadas, lo que corrobora la diferencia de especies al impregnar con soluciones de acidez variado; tal como se encontró con los parámetros de preparación, lo que habla de la formación de distintas especies al impregnar con soluciones de pH variado.

### III.3.3. RESUMEN DE LOS RESULTADOS ENCONTRADOS CON LOS PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE CATALIZADORES DE $V/\gamma-Al_2O_3$ .

Con el estudio del tiempo y temperatura de sulfuración se consideró la diferencia de especies químicas y comportamiento catalítico encontrado con catalizadores impregnados con soluciones

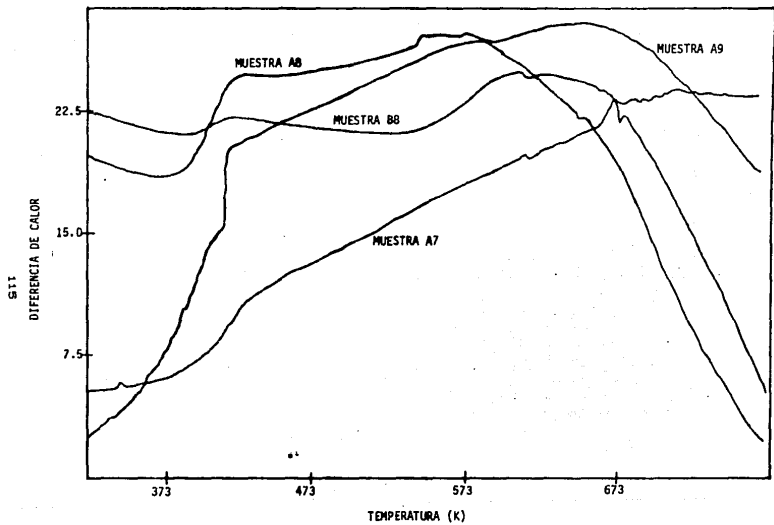


Figura III.3.4. ANALISIS DE DSC PARA CATALIZADORES SULFURADOS A DIFERENTES TEMPERATURAS.

de distinta acidez, tal como se observó con los parámetros de preparación.

De los análisis por TGA y DSC se encontró que los catalizadores sulfurados a 573 y 773 K muestran comportamiento térmico semejante, lo que indica que los compuestos sulfurados formados son parecidos, aunque el comportamiento catalítico no tiene correspondencia con los resultados obtenidos de los análisis térmicos.

#### III.4. COMPARACION DE LA ACTIVIDAD CATALITICA DE CATALIZADORES DE $V/\gamma-Al_2O_3$ Y $Mo/\gamma-Al_2O_3$ .

El catalizador de  $V/\gamma-Al_2O_3$  que presentó mayor actividad catalítica para HDS de tiofeno tuvo las siguientes características :

$c = 5.5 \mu\text{mol de } V/\text{m}^2 \text{ de soporte}$

$pH = 5$

$t_c = 5 \text{ horas}$

$T_c = 573 \text{ K}$

$t_s = 2 \text{ horas}$

$T_s = 573 \text{ K}$

$T_r = 573 \text{ K}$

$r = 891.4 \mu\text{mol}/(\text{Cs}\cdot\text{mol de } V)$

El catalizador de  $Mo/\gamma-Al_2O_3$  que resultó presentar actividad para HDS óptimo, según estudios previos<sup>(40)</sup>, tuvo las siguientes características :

$c = 4.6 \mu\text{mol de } Mo/\text{m}^2 \text{ de soporte}$

$pH = \text{ácido}$

$t_c = 5 \text{ horas}$

$T_c = 573 \text{ K}$

$t_s = 2 \text{ horas}$

$T_s = 573 \text{ K}$

$$T_r = 673 \text{ K}$$

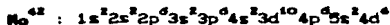
$$r = 1204.9 \text{ } \mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol de Mo})$$

Como puede verse, al preparar y pretratar los catalizadores a las condiciones que producían actividad catalítica óptima, según el metal en cuestión, se encontró que a 673 K la actividad presentada por el catalizador de  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  resultó ser 1.5 veces la del catalizador de  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos resultados coinciden con los obtenidos por Chianelli<sup>(5,6,7)</sup>, quien encontró que en la HDS de DBT, la actividad de estos metales sigue la siguiente relación:



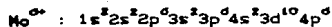
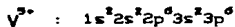
Utilizando el criterio electrónico que utilizó Chianelli<sup>(7)</sup> para explicar sus resultados, se presenta la siguiente discusión:

En primer lugar, es fácil ver que existe una relación entre la actividad catalítica y la posición del metal en la tabla periódica. Esto puede explicarse con mayor claridad con base en las configuraciones electrónicas, en estado basal, de los metales en cuestión:



Como puede observarse, ambas tienen sus electrones externos en orbitales d no saturados (V:  $3d^3$  y Mo:  $4d^4$ ) y en orbitales s saturados (V:  $4s^2$  y Mo:  $5s^2$ ), por lo tanto en estado basal no hay gran diferencia, excepto que el Mo tiene sus orbitales externos en un nivel más alto que el V.

Las especies presentes en los catalizadores son  $\text{V}^{5+}$  y  $\text{Mo}^{6+}$ , cuyas configuraciones electrónicas basales, en condiciones de reacción, son las siguientes:



En ambas configuraciones se observan orbitales s y p saturados, aunque resulta fácil detectar que el Mo presenta mayor actividad catalítica que el V debido a que sus electrones terminales se encuentran más alejados del núcleo, con lo que la fuerza de atracción es menor, y en consecuencia el Mo tiene mayor disposición a formar orbitales híbridos y a reaccionar.

Chianelli<sup>(7)</sup> afirma que la existencia de electrones 4d y 5d en el catalizador son importantes en el funcionamiento catalítico de éstos. Este hecho queda confirmado ya que en nuestros resultados el Mo presentó mayor actividad que el V; es decir, el metal que poseía electrones en 4d (Mo) resultó ser más activo que el que contenía electrones en 3d (V). Esta observación coincide con los resultados de Chianelli, quien encontró que los metales de transición del primer periodo, con electrones disponibles en 3d produjeron menor actividad que los que contenían electrones terminales en 4d y 5d.

Con el fin de observar el efecto neto del metal depositado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se comparó la actividad catalítica presentada por catalizadores de  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados y pretratados a las mismas condiciones, a saber :

pH = ácido  
t<sub>c</sub> = 5 horas  
T<sub>c</sub> = 673 K  
t<sub>s</sub> = 2 horas  
T<sub>s</sub> = 573 K  
T<sub>r</sub> = 673 K

lo que nos da las siguientes actividades :

r<sub>Mo</sub> = 506.8  $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol de Mo})$   
r<sub>V</sub> = 856.5  $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol de V})$

Con los catalizadores metálicos preparados y pretratados a las mismas condiciones, se muestra que el V es levemente más activo para HDS que el Mo. Este resultado es contrario a los que



se habían discutido hasta el momento y a los encontrados por Chianelli, et. al.<sup>(3,6)</sup>, lo cual remarca la importancia de los parámetros de preparación y pretratamiento en la eficiencia de los catalizadores; ya que cualquier cambio en ellos puede afectar la actividad del catalizador y conducirnos a conclusiones equivocadas.

En realidad, lo que ocurre en este caso, es que el parámetro variado en relación a la comparación anterior es la temperatura de sulfuración (573 K); con la cual, mientras se está optimizando el funcionamiento del catalizador de V, se está reduciendo la actividad del catalizador de Mo.

Estos resultados nos llevan a corroborar la afirmación de que deben buscarse los parámetros de preparación y pretratamiento de catalizadores basados en metales de transición, y una vez optimizado su funcionamiento catalítico podrá realizarse una adecuada selección del mismo, según los requerimientos del usuario.

### III.5 EFECTO DE PROMOTORES SOBRE LA ACTIVIDAD CATALITICA EN LA HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE $V\gamma-Al_2O_3$

Se preparó un conjunto de tres catalizadores bimetalicos mediante una impregnación secuencial, con soluciones de nitratos de Fe, Co y Ni, según el caso, en una relación de 0.3 mol de Metal/cmol de Metal + mol de V, valor que ha sido reportado por Furimsky<sup>(44)</sup>, entre otros, como óptimo para los catalizadores de Co-Mo. Se tomaron como base los catalizadores impregnados con solución ácida de  $5.5 \mu\text{mol}$  de  $V/m^2$  de soporte, calcinados a 573 K durante cinco horas, debido a que fueron los que mostraron mejores propiedades catalíticas.

La caracterización de estos catalizadores se llevó a cabo mediante la determinación de actividad catalítica en el HDS de tiofeno. El pretratamiento se realizó a 573 K durante dos horas con una corriente de  $H_2S/H_2$  en relación volumétrica 1:9.

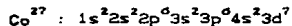
La Tabla III.5.1 y la Figura III.5.1 muestran la actividad catalítica en la HDS de tiofeno producida por catalizadores de  $V\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  promovidos por Fe, Co y Ni. En ella puede observarse que el efecto promocional muestra el mismo comportamiento que el descrito por Chianelli<sup>(5,6,7)</sup>, donde la actividad variaba según la relación :



Tabla III.5.1. ACTIVIDAD CATALITICA PRESENTADA POR CATALIZADORES PROMOVIDOS DE  $V\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  EN LA HDS DE TIOFENO.

MUESTRA	PROMOTOR	ACTIVIDAD CATALITICA $\mu\text{mol}/\text{Ce}\cdot\text{mol de V}$
P1	Fe	317.4
P2	Co	643.3
P3	Ni	775.8

El comportamiento de la actividad catalítica como función de la posición del metal promotor en la tabla periódica, se puede explicar desde el punto de vista electrónico; las configuraciones electrónicas en estado basal de los elementos promotores son las siguientes :



con ellas es posible observar que la actividad catalítica tiene una función directa con el número de electrones en el orbital d, ( $\text{Fe}^{26} : 3d^6$ ,  $\text{Co}^{27} : 3d^7$  y  $\text{Ni}^{28} : 3d^8$ ) conservándose la relación antes mencionada. Esto nos lleva a concluir que el efecto promocional de la actividad catalítica para la HDS tiene una relación directa con el número de electrones en el orbital d.

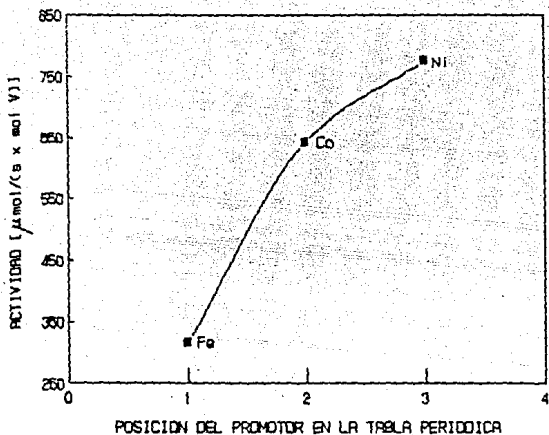


Figura III.5.1. ACTIVIDAD CATALITICA PRESENTADA POR CATALIZADORES PROMOVIDOS DE  $V\gamma-Al_2O_3$  EN LA NDS DE TIOFENO

En los resultados de actividad catalítica con catalizadores de V promovidos se encontró menor eficiencia que con el catalizador sin promover, este resultado podría llevarnos a concluir que conviene trabajar con catalizadores no promovidos; lo cual puede ser una afirmación equivocada, ya que habrá que recordar que se trabajó con una relación metal/promotor óptima para el caso del Mo, y según se discutió en la sección anterior la optimización del catalizador de V y el del Mo deberá ser independiente. Por tal razón, se hace necesario buscar la relación óptima de metal/promotor para el catalizador de V, antes de discutir las posibles mejoras obtenidas.

### III.6. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS $C_4$ EN LA HDS DE TIOFENO CON CATALIZADORES DE $V/\gamma-Al_2O_3$ .

Se ha investigado el efecto producido al variar la acidez de las soluciones de impregnación, la temperatura de calcinación, la carga metálica, así como el tiempo y la temperatura de sulfuración, sobre el porcentaje de producto  $i$  respecto a los compuestos  $C_4$  resultantes, es decir :

$$\% C_i = \frac{\text{moles de } C_i}{\text{moles totales de } C_4}$$

donde  $i = B, 1-B, t-2B, c-2B$  o  $BD$ .

moles totales de  $C_4 =$  suma de moles de  $B, 1-B, t-2B, c-2B$  y  $BD$ .

$B =$  butano

$1-B =$  1-buteno

$t-2B =$  trans-2-buteno

$c-2B =$  cis-2-buteno

$BD =$  butadieno

Las determinaciones de moles de  $C_i$  se realizaron con los análisis cromatográficos de la corriente de salida del reactor, una vez que la actividad del catalizador se había estabilizado a 673 K.

No fue posible calibrar la respuesta del cromatógrafo debido a la falta de materiales de referencia, de tal forma que los análisis de los productos se llevaron a cabo con el mismo factor de respuesta, el cual tuvo un valor de 1.

La identificación de los productos se realizó con el tiempo de retención característico para cada compuesto  $C_4$ , y con el orden de aparición; los cuales fueron determinados tanto por muestras características de butano y butadieno como por cromatogramas típicos proporcionados por INDUSTRIAS NEGROMEX, S. A. DE C.V., según se muestra en la Figura III.6.1. La Figura III.6.2 ejemplifica a uno de los cromatogramas típicos que obtuvimos en nuestro trabajo; en ella se presentan resultados tanto de materia prima (corriente de entrada  $H_2$  saturado en tiofeno) como de productos ( $C_4$ 's mezclados con impurezas y tiofeno no reaccionado).

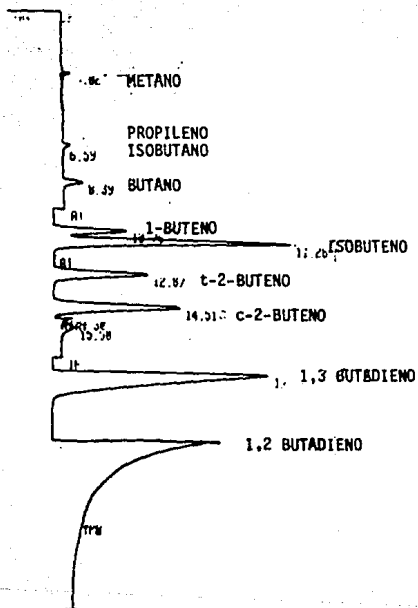


Figura III.6.1. CRMTOGRAMA TIPICO DE BUTADIENO.

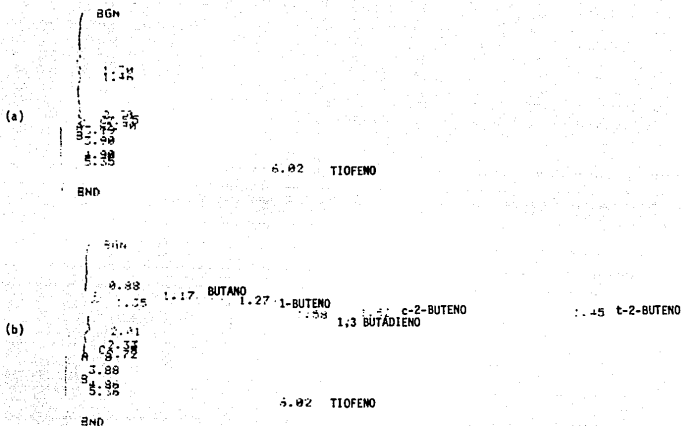


Figura 111.6.2. EJEMPLO DE CROMATOGRAMAS OBTENIDOS DURANTE LA EXPERIMENTACION.

- a) ANTES DE LA REACCION.
- b) DURANTE LA REACCION.

Con el fin de observar las variaciones de la distribución de productos  $C_4$  respecto a los parámetros investigados, los resultados se presentan en el orden que se mostró en el diseño de experimentos, Figura II.0.1.

a) PARAMETROS DE PREPARACION.

Las Figuras III.6.3 y III.6.4 muestran la distribución de productos  $C_4$  en %, encontrados al variar la temperatura de calcinación de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas (A1, A2 y A3) y básicos (B1, B2 y B3) respectivamente.

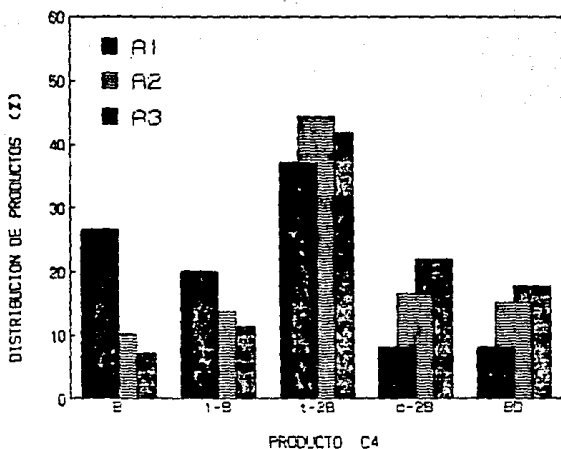


Figura III.6.3. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL VARIAR LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS.

La Figura III.6.3 muestra que el catalizador impregnado con solución ácida y calcinado a 473 K tiene más poder hidrogenante que los calcinados a otras temperaturas, produciendo mayor cantidad de butano. La muestra A3 fue la que mostró menor poder hidrogenante que los demás, ya que en este caso se encontró la mayor producción de butenos y butadieno.

Por su parte, la Figura III.6.4 muestra que los catalizadores impregnados con soluciones básicas, presentan un comportamiento independiente de la temperatura de calcinación, ya que en todos los catalizadores utilizados se observó prácticamente la misma distribución de productos.

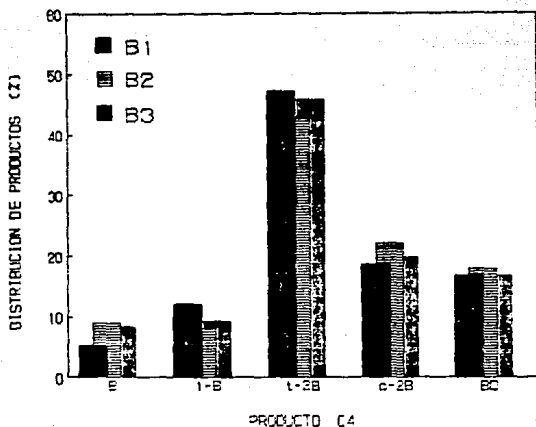


Figura III.6.4. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS C<sub>4</sub> ENCONTRADO AL VARIAR LA TEMPERATURA DE CALCINACION DE CATALIZADORES DE V- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS.



Estos resultados corroboran la diferencia de especies activas depositadas en la superficie catalitica al impregnar con soluciones de distinta acidez; además de que en la superficie de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas existe mayor variedad de especies de  $\gamma$  depositadas, las cuales producen diferencias en el comportamiento del catalizador, tanto en su actividad para HDS como en la distribución de productos  $C_4$ .

Las Figuras III.6.5 y III.6.6 muestran la distribución de productos  $C_4$  en %, encontrados al variar la carga metálica de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas (A4, A5 y A6) y básicos (B4, B5 y B6) respectivamente.

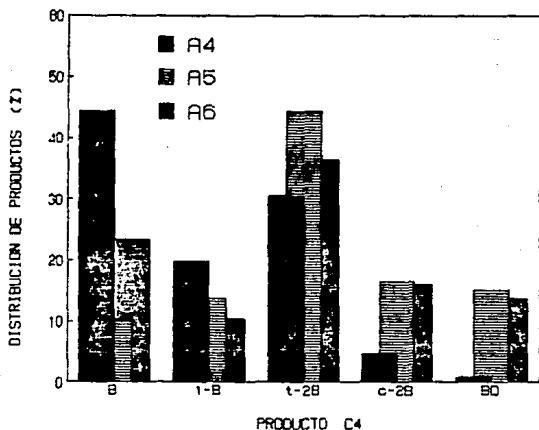


Figura III.6.5. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL VARIAR LA CARGA METALICA DE CATALIZADORES DE  $\gamma$ - $Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS.

Los resultados muestran que los catalizadores con  $1.8 \mu\text{mol}$  de  $\text{V}/\text{m}^2$  de soporte ( $3.3 \%$  en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) presentan mayor poder hidrogenante que con otras cargas metálicas, sobre todo cuando la impregnación se realiza con soluciones ácidas; lo cual corrobora la diferencia de especies activas al impregnar los catalizadores con diversos contenidos de  $\text{V}$ .

En general se observa que el catalizador con menor carga de  $\text{V}$  tiende a producir más butano y *i*-buteno que *2*-butenos y butadieno, lo que indica que es un catalizador preferencialmente hidrogenante.

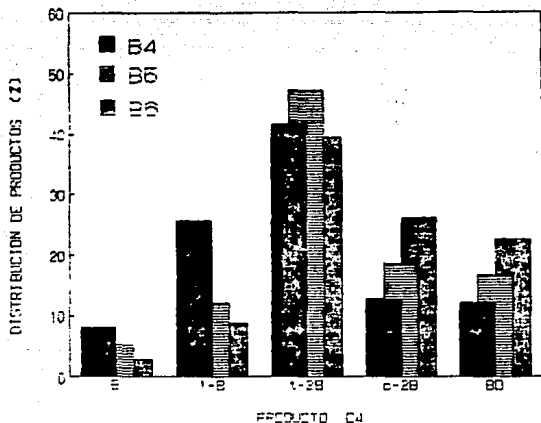


Figura III.6.6. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $\text{C}_4$  ENCONTRADO AL VARIAR LA CARGA METALICA DE CATALIZADORES DE  $\text{V}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS.

b) PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO.

Las Figuras III.6.7 y III.6.8 muestran la distribución de productos  $C_6$  en %, encontrados al variar el tiempo de sulfuración de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas (A7, A8 y A9) y básicos (B7, B8 y B9) respectivamente.

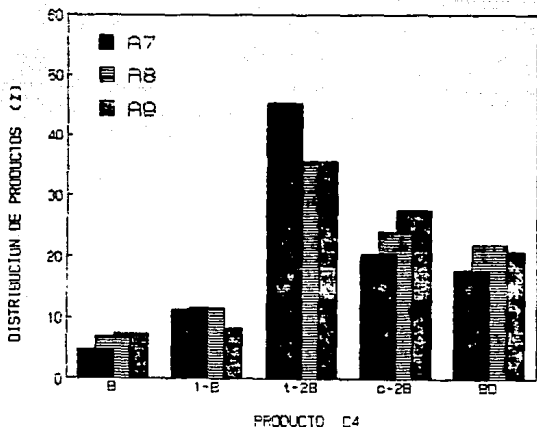


Figura III.6.7. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_6$  ENCONTRADO AL VARIAR EL TIEMPO DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES ACIDAS.

Los resultados muestran que los catalizadores no muestran variación importante en distribución de productos al ser sulfurados a diferentes tiempos. En todos los casos se produjeron butenos preferencialmente.

Sin embargo, los catalizadores impregnados con solución básica y sulfurados durante 2 h produjo una importante cantidad de *cis*-2-buteno, lo que indica la existencia de sitios activos promotores para la formación de este producto; aunque los resultados de actividad catalítica previos muestran que con este tiempo de sulfuración el catalizador aun no tiene una actividad para HDS optimizada.

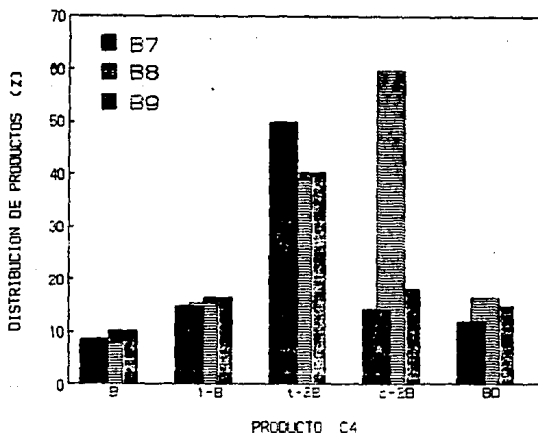


Figura III.6.8. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL VARIAR EL TIEMPO DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS.

Las Figuras III.6.9 y III.6.10 muestran la distribución de productos  $C_4$  en %, encontrados al variar la temperatura de

sulfuración de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas (A10, A11 y A12) y básicos (B10, B11 y B12) respectivamente.

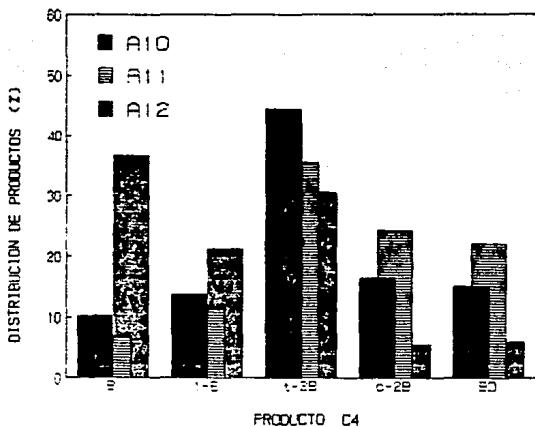


Figura III.6.9. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL VARIAR LA TEMPERATURA DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS.

Los resultados muestran que los catalizadores impregnados con soluciones ácidas y sulfurados a 773 K presentaron mayor poder hidrogenante. Este resultado no es compatible con los obtenidos por TGA y DSC, en los cuales los catalizadores sulfurados a 573 y 773 K proporcionaron resultados similares, aunque en la reacción de MDS se produjeron resultados muy distintos.

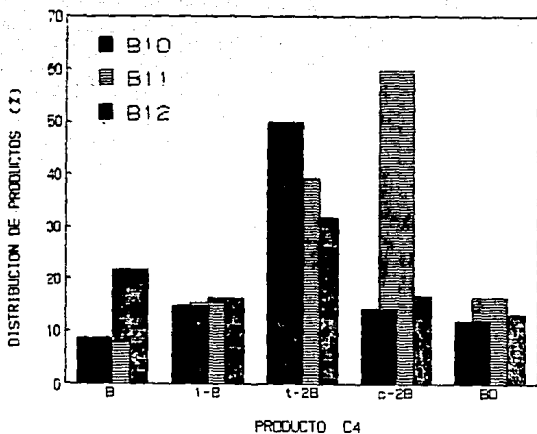


Figura III.6.10. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL VARIAR LA TEMPERATURA DE SULFURACION DE CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  IMPREGNADOS CON SOLUCIONES BASICAS.

### c) CATALIZADORES DE VANADIO PROMOVIDOS.

La Figura III.6.11 muestra la variación en distribución de productos obtenidos con catalizadores de V promovidos por Fe, Co y Ni. En ella puede verse que la distribución es muy parecida, independientemente del metal utilizado como promotor.

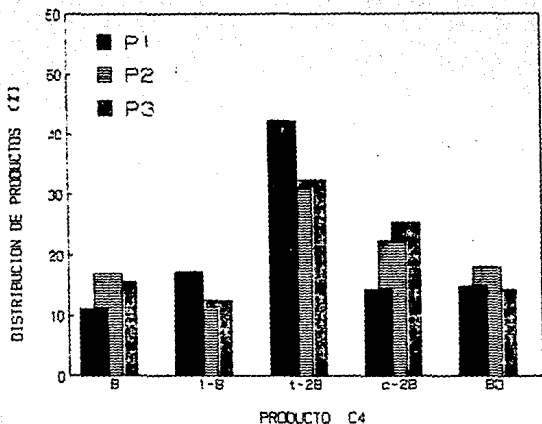


Figura III.6.11. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL PROMOVER LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  CON DIFERENTES METALES.

La Figura III.6.12 muestra la distribución de productos obtenidos con los catalizadores promovidos junto a la obtenida con el catalizador que proporcionó actividad catalítica óptima para V. En ella se observa prácticamente la misma distribución de productos con todos los catalizadores.

Estos resultados indican que la distribución de productos  $C_4$  es independiente del metal utilizado como promotor; y además que las especies formadas en el estado precursor oxidado persisten aún cuando el catalizador sea promovido.

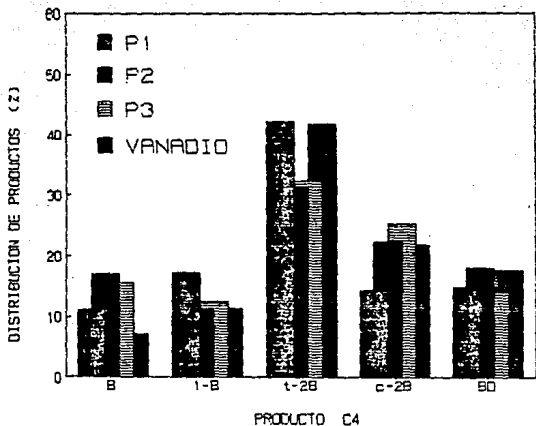


Figura III.6.12. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS  $C_4$  ENCONTRADO AL PROMOVER LOS CATALIZADORES DE  $V\gamma-Al_2O_3$  CON DIFERENTES METALES Y SE COMPARA CON LA OBTENIDA CON EL CATALIZADOR OPTIMIZADO DE  $V$ .

#### d) CATALIZADORES BASADOS EN $Mo$ Y EN $V$ .

La Figura III.6.13 muestra la variación en distribución de productos respecto al metal que funge como catalizador ( $V$  o  $Mo$ ). Se observa que el  $Mo$  es levemente más hidrogenante que el  $V$ , y que éste último produce más butenos.

Este resultado muestra la diferencia de especies activas depositadas en los diferentes catalizadores, y su variedad en comportamiento no sólo como actividad sino también en la distribución de productos  $C_4$ . Lo cual deberá tomarse en cuenta para la selección del catalizador, según las características de la materia prima a procesar y el tipo de producto requerido.



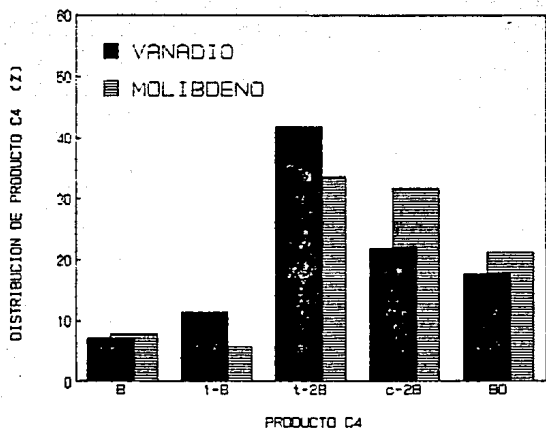


Figura III.6.13. DISTRIBUCION DE PRODUCTOS C<sub>4</sub> ENCONTRADO CON CATALIZADORES DE V Y DE MO.

Estos resultados nos llevan a concluir que la optimización del catalizador para HDS debe considerar el estudio de parámetros de preparación y de pretratamiento, ya que afectan tanto tanto la actividad catalítica como la selectividad del mismo.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En el presente capítulo se hace un compendio de las conclusiones obtenidas a lo largo de todo el trabajo; así como las recomendaciones para trabajos futuros que surgieron de la experimentación realizada.

Con el fin de resaltar la importancia de los parámetros investigados, los resultados se presentan siguiendo el diseño de experimentos planteado en la Figura II.0.1.

#### IV.1. CONCLUSIONES.

##### IV. 1.1. PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.

1. La estructura cristalina de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se estabiliza al calcinar 5 h a 773 K.
2. Calcinar  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  entre 873 y 1073 K asegura la estabilidad de la fase cristalina.

Con base en estas conclusiones, la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada en este trabajo fue preparada tal como se describió en la sección II.1 y se calcinó a 873 K durante 5 h.

##### IV.1.2. PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

1. Los catalizadores impregnados con soluciones ácidas poseen mejores propiedades catalíticas que impregnados con soluciones básicas.
2. Al impregnar los catalizadores con soluciones de distinta acidez se produce la formación de distintas especies activas de V, con diferente disposición para la HDS.
3. Con los resultados vía BET, DSC y TGA se mostró la estabilidad de la superficie catalítica, a pesar de cambios en la temperatura de calcinación y en la carga metálica.

4. Para producir actividad catalítica óptima, solamente es necesario impregnar una mínima porción (20 %) del área total del soporte.
5. La temperatura de calcinación que optimiza la actividad catalítica para la HDS fue 873 K.
6. La carga metálica que produce una monocapa sobre la superficie del catalizador fue  $5.5 \mu\text{mol V/m}^2$  de soporte, equivalentes a 0.2 % en peso de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

#### IV.1.3. PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE $\text{V}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

1. No se encontró correspondencia en los catalizadores impregnados a 573 y 773 K, al caracterizarlos vía TGA, DSC y por reacción.
2. La variación de especies activas de V para la HDS, encontrados en el estado precursor oxidado, se conserva aún después de ser sulfurado el catalizador.
3. La temperatura de sulfuración que optimiza la actividad catalítica para la HDS fue de 573 K con catalizadores impregnados con soluciones ácidas y 673 K con los impregnados con soluciones básicas.
4. El efecto de la temperatura de sulfuración es mínimo en catalizadores impregnados con soluciones básicas.

#### IV.1.4. COMPARACION ENTRE CATALIZADORES DE VANADIO Y DE MOLIBDENO.

1. Se comprobó que el Mo produce mayor actividad catalítica que el de V, cuando son preparados y pretratados a las condiciones óptimas.
2. El catalizador de Mo produce mayor cantidad de butano que el catalizador de V.

#### IV.1.5. EFECTO DE PROMOTORES EN EL CATALIZADOR DE VANADIO.

1. El Ni fue el metal que promovió mejor la actividad catalítica para la HDS.
2. La distribución de productos obtenida no sufre ninguna variación con la presencia de metales promotores.
3. La relación metal/promotor utilizada no fue la óptima para el V.

#### IV.2. RECOMENDACIONES.

##### IV.2.1. PARAMETROS DE PREPARACION DEL SOPORTE.

Durante la preparación de las muestras de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , fue posible observar algunos de los parámetros de preparación que afectan la estructura superficial, a saber :

- a) Tiempo y temperatura de calcinación.
- b) Temperatura de la solución de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .
- c) Velocidad de adición de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .
- d) Velocidad de agitación durante la reacción.
- e) Lavado de la gel de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- f) Velocidad y medio de secado y calcinación.

Tal como se mencionó al final de la sección III.1, estos parámetros no fueron investigados debido a que se salían del objetivo de este estudio, sin embargo sí se recomienda que en trabajos futuros se realice una investigación exhaustiva, ya que se ha mostrado que es posible modificar la estructura superficial del soporte según convenga.

También resulta importante el estudio de otros soportes, ya que en estudios previos<sup>(40)</sup> se ha indicado la influencia del soporte en la actividad catalítica para HDS.

#### IV.2.2. PARAMETROS DE PREPARACION DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma-Al_2O_3$ .

1. En la experimentación se observó que existe un efecto de la acidez de las soluciones impregnadoras, sin embargo, para trabajos futuros sería interesante profundizar en el estudio del pH, con el fin de encontrar el grado de acidez exacto que produzca un óptimo en actividad catalítica. Sobre todo determinar la acidez presente en la superficie del soporte, para investigar su influencia.

2. Respecto a la temperatura de calcinación, sería interesante investigar con temperaturas mayores a los 873 K y verificar si realmente es la temperatura que produce un máximo en actividad catalítica para HDS.

3. Sería interesante profundizar en la evaluación catalítica con catalizadores secados y calcinados a diferentes temperaturas en atmósfera de nitrógeno; esto con el fin de verificar si estas etapas resultan ser más eficientes en presencia de aire ó en atmósfera inerte.

#### IV.2.3. PARAMETROS DE PRETRATAMIENTO DE LOS CATALIZADORES DE $V/\gamma-Al_2O_3$ .

1. Se hace necesario buscar un tiempo de sulfuración que optimice la actividad catalítica y que proporcione la distribución de productos requerido por el usuario.

2. Dado que la temperatura de sulfuración varía de acuerdo a los parámetros de preparación, si éstos son variados se hace necesario optimizar este parámetro.

En todos los parámetros investigados se requiere profundizar en el estudio antes de seleccionar los parámetros de preparación y pretratamiento, ya que como se discutió previamente su efecto se observa tanto en la actividad catalítica como en la distribución de productos.

#### IV.2.4. EFECTO DE PROMOTORES EN EL CATALIZADOR DE VANADIO.

1. Buscar la relación óptima de metal/promotor, con cada uno de ellos, para verificar si el vanadio puede ser realmente promovido.
2. Una vez obtenida la relación óptima de metal/promotor, habrá que verificar si el Ni es el mejor promotor para los catalizadores de vanadio.

## BIBLIOGRAFIA

1. Gary, J. H. y Handwerk, C. E. *Petroleum Refining Technology and Economics*. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York (1980).
2. Satterfield, Ch. N. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. Ed. Mc Graw Hill, New York (1980).
3. Speight, J. G. *The Desulfurization of Heavy Oils and Residua*. Ed. Marcel Dekker, Inc., New York (1981).
4. Vrinat, M. L. *Applied Catalysis* 6 (1983) 137-158.
5. Chianelli, R. R. *Solid State Chemistry in Catalysis* (1985) 221-234.
6. Harris, S. y Chianelli, R. R. *Journal of Catalysis*, 86 (1984) 400-412.
7. Chianelli, R. R. *Catalysis Review-Science Engineering*, 26, 3 & 4, (1984) 361-393.
8. Pecoraro, T. A. y Chianelli, R. R. *Journal of Catalysis*, 67 (1981) 430-445.
9. Topsøe, H., Clausen, B. S., Candia, R., Wivel, C. y Morey, S. *Journal of Catalysis*, 68, 2, (1981) 433-452.
10. Delannay, F., Sajardo, P., Grange, P. y Delmon, B. *Journal of the Chemical Society Faraday I*, 76 (1980) 988-997.
11. Okamoto, Y., Tomioka, H., Imanaka, T. y Teranishi, S. *Journal of Catalysis* 66 (1980) 93-100.



12. Furimsky, E. *Catalysis Review - Science and Engineering* 22, 3 (1980) 371-400.
13. Vordonis, L., Koutsoukos, P. G. y Lycourghiotis, A. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, (1984) 1309-1310.
14. Wang, L. y Hall, W. K. *Journal of Catalysis* 66 (1980) 251-255.
15. Wang, L. y Hall, W. K. *Journal of Catalysis* 77 (1982) 232-241.
16. Meunier, G., Mocaer, B., Kasztelan, S., Le Coustumer, L. R., Grimblot, J. y Bonnelle, J. P. *Applied Catalysis* 21 (1986) 329-335.
17. Duchet, J. C., Van Oers, E. M., De Beer, V. H. J. y Prins, R. *Journal of Catalysis* 80 (1983) 386-402.
18. Clausen, B. S., Topsøe, H., Candia, R., Villadsen, J., Lengeler, B., Als-Nielsen, J. y Chistensen, F. *The Journal of the Physical Chemistry* 85 (1981) 3868-3872.
19. Muralidhar, G., Massoth, F. E. y Shabtai, J. *Journal of Catalysis* 85 (1984) 53-62.
20. Gajardo, P., Grange, P. y Delmon, B. *Journal of Catalysis* 63 (1980) 201-215.
21. De Beer, V. H. J., Van der Aalst, M. J. M., Machiels, C. J. y Schuit, G. C. A. *Journal of Catalysis* 43 (1976) 78-89.
22. Ng, K. Y. S. y Gulari, E. *Journal of Catalysis* 95 (1985) 33-40.
23. Bachelier, T., Tilliette, M. J., Duchet, J. C. y Cornet, D. *Journal of Catalysis* 75 (1982) 300-315.

24. Okamoto, Y., Tomioka, H., Imanaka, T. y Teranishi, S. *Chemistry Letters* (1979) 381-384.
25. Muralidhar, G., Massoth, F. E. y Shabtai, J. *Journal of Catalysis* 85 (1984) 44-52.
26. Paál, Z., Koranyi, T. I. y Dobrovolszky, M. A. *Kinetika i Kataliz*, 68, 1 (1987) 127-136.
27. Vorhoeve, R. S. H. y Stulver J. C. M. *Journal of Catalysis*, 23 (1971) 228-241.
28. Tauster, S. J., Pecoraro, T. A. y Chianelli, R. R. *Journal of Catalysis*, 63, 2, (1980) 515-519.
29. Topsoe, H. y Clausen, B. S. *Catalysis Review - Science and Engineering* 26, 3 y 4 (1984) 395-420.
30. Gajardo, P., Grange, P. y Delmon, B. *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions I*, 76 (1980) 929-938.
31. Russel, A. S. y Stokes, J. J. *Industrial and Engineering Chemistry* 38 (1946) 1071-1074.
32. Lipsch, J. M. T. G. y Schuit, G. C. A. *Journal of Catalysis* 15 (1969) 179.
33. Le Page, J. F. *Catalyse de Contact*, Ed. Techip, Paris (1978) 441-574.
34. Mone, R. y Moscow, L. *Hydrocracking and Hydrotreating* (ACS Symposium Series, 20) (1975).
35. Topsoe, H. y Clausen, B. S. *Industrial and Engineering Chemical Fundamentals* 25 (1986) 25-36.

36. Sankar, G., Vasudevan, S. y Rao, C. N. A. *The Journal of Physical Chemistry* 91, 8 (1987) 2011-2015.
37. Gellman, A. J., Neiman, D. y Somorjai, G. A. *Journal of Catalysis* 107 (1987) 92-102.
38. Gellman, A. J., Neiman, D. y Somorjai, G. A. *Journal of Catalysis* 107 (1987) 103-113.
39. Anderson, A. y Lundin, S. T. *Journal of Catalysis*, 58 (1979) 383-395.
40. Remy, H., Anderson, J. S. y Kleinberg, J. *Treatise of Inorganic Chemistry*, Volumen II, Ed. Elsevier Publishing Company, USA (1956) 98-101.
41. Meunier, G., Mocaer, B., Kasztelan, S., Le Coustumer, L. R., Grimblot, J. y Bonnelle, J. P. *Applied Catalysis*, 21 (1986) 329-335.
42. Bond, G. C., Perez-Zurita, J., Flamerz, S., Gellings, P. J., Bosch, H., Van Ommen, J. G. y Kip, B. J. *Applied Catalysis*, 22 (1986) 361-378.
43. Roozeboom, F., Mittelmeijer-Hazeleger, M. C., Moulijn, J. A., Medema, J., De Beer, V. H. J. y Gellings, P. J. *Journal of Physical Chemistry* 84 (1980) 2783-2791.
44. Bergeret, G., Gallezot, P., Chery, K. V. R., Rama Rao, B. y Subrahmanyam, V. S. *Applied Catalysis* 40 (1988) 191-196.
45. Stiles, A. B. *Catalyst Manufacture*, Ed. Marcel Dekker, Inc., New York (1983).
46. Olivo Espinoza, M. A. *Aspectos Preliminares del Diseño de un Catalizador para Hidrodesulfuración*. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, U. N. A. M. (1989).

47. Greg, S. J. y Sing, K. S. W. *Adsorption Surface Area and Porosity*, 2<sup>o</sup> Edición, USA (1982).

48. López Temich, Juan. *Efecto de la Temperatura en la Morfología de Soportes de Catalizadores*. Tesis de Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla (1988).

49. Smith, J. M. *Chemical Engineering Kinetics*, 2<sup>a</sup> ed., Ed. McGraw Hill, USA (1974).

50. Kaelble, E. F. *Handbook of X-Rays*, Ed. McGraw Hill, USA (1967).

51. *Index to the X-Ray Powder Data File*, American Society for Testing Materials, USA.

52. Wendlandt, W. W. *Thermal Methods of Analysis*, Ed. Interscience Publishers, USA (1984).

53. McNaughton, J. L. y Mortimer, C. T. *Differential Scanning Calorimetry*, Ed. Perkin Elmer, USA.

54. Hemminger, W. y Höhne, G. *Calorimetry, Fundamentals and Practice*, Ed. Verlag Chemie, RFA (1984).

## A N E X O. EJEMPLO DEL CALCULO DEL ERROR EXPERIMENTAL.

El error experimental se determinó mediante la repetición sistemática de los métodos descritos en el capítulo II y calculando la dispersión de los valores obtenidos.

Los ejemplos presentados en esta sección se basan en las determinaciones de área superficial y actividad catalítica, por ser las medidas que presentaron dispersión de resultados de manera más significativa.

### a) Determinación de Área Superficial.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.1, fue posible determinar los valores de área superficial para la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  que se muestran a continuación :

PRUEBA	1	2	3	4	5
AREA ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	211.38	208.43	205.98	200.32	206.00

Con lo que se obtiene un promedio aritmético de  $206 \text{ m}^2/\text{g}$ , con una dispersión máxima de  $6 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por tanto la manera más adecuada de representar este valor es :

$$(206 \pm 6) \text{ m}^2/\text{g}$$

### b) Determinación de Actividad Catalítica.

Siguiendo el procedimiento descrito en la sección II.4.2, fue posible determinar los valores de actividad catalítica para todos los catalizadores, en la  $\text{MDS}$  de tiofeno. Los resultados presentados a continuación corresponden a la muestra AB :

PRUEBA	1	2	3	4
ACTIVIDAD CAT. $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol V})$	377.27	390.11	390.45	384.17

Con lo que se obtiene un promedio aritmético de 385.5  $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol}\%)$ , con una dispersión máxima de 8.2  $\mu\text{mol}/(\text{s}\cdot\text{mol}\%)$ . Por tanto la manera más adecuada de representar este valor es :

$$(385.5 \pm 8.2) \text{ m}^2/\text{g}$$