

111



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**CATALIZADORES NI-MO SOPORTADOS SOBRE
MATERIALES MESOPOROSOS TIPO MCM-41 EN
HIDRODESULFURACION DE DIBENZOTIOFENO**

296005

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

I N G E N I E R O Q U I M I C O

P R E S E N T A :

SERGIO ARTURO LOPEZ RUIZ



MEXICO, D. F.



**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

2001



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 esta 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.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Manuel Fernando Rubio Arroyo
Vocal	Prof. Jorge Ramírez Solís
Secretario	Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva
1er. suplente	Prof. Maria Cristina Torres Lomeli
2do. suplente	Prof. Rogelio Cuevas García

Sitio donde se desarrolló el tema:

Unidad de investigación en Catálisis (UNICAT)
Edificio E, Facultad de Química
Circuito de la Investigación Científica
Ciudad Universitaria

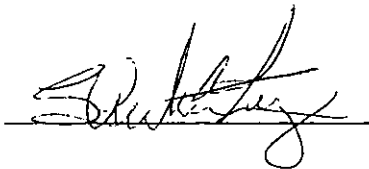
Asesor del Tema:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva



Sustentante:

Sergio Arturo López Ruiz



DEDICATORIAS

A MIS PADRES

Teresa y Francisco que me dieron su apoyo, amor, felicidad y me enseñaron que siempre es mejor una familia unida. **JAMÁS LOS OLVIDARÉ.**

A MIS HERMANOS:

Paco porque eres el ejemplo de que se puede lograr todas las metas que uno se proponga sin importar lo difíciles que estas puedan ser.

Tere porque eres antes que nada mi amiga y mi apoyo.

Lupita siempre serás un motivo para hacer las cosas, **TE QUIERO.**

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por su ayuda, paciencia, amistad, pero sobre todo por compartir sus conocimientos.

Al M. En C. Rogelio Cuevas por su asesoramiento técnico en la realización de la tesis.

Al Dr Jorge Ramirez por su apoyo en el laboratorio.

A la maestra Perla Castillo por sus palabras de aliento.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de DRX.

A todos mis tíos y primos pero en especial a la familia Montiel Ruiz y Ponce Ruiz.

A la familia Antúnez Mondragón por brindarme un hogar durante toda mi estancia en la universidad.

A todos los compañeros de la UNICAT por su amistad.

A CONACYT por el financiamiento otorgado a través del proyecto 31215-U.

A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.

Y a todos mis amigos que a lo largo de mi carrera de una u otra forma me enseñaron algo nuevo.

INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	5
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1 ¿Qué son los materiales mesoporosos?	6
1.1.1 Características de la MCM-41.....	7
1.1.2 Aplicaciones de la MCM-41.....	8
1.2 Hidrodesulfuración (HDS)	11
1.2.1 Reacción de DHS.....	11
1.3 Catalizadores de hidrotratamiento	13
1.3.1 Efecto de las fases metálicas en los catalizadores HDT.....	13
1.3.2 Efecto del soporte en catalizadores de HDT.....	14
CAPÍTULO II. DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL	
2.1 Preparación de los soportes	18
2.2 Preparación de catalizadores	18
2.1.1 Catalizadores de Mo.....	19
2.1.2 Catalizadores de NiMo.....	19
2.3 Caracterización de soportes y catalizadores	20
2.3.1 Fisisorción de N ₂	20
2.3.1.1 Determinación del área específica.....	21
2.3.1.2 Volúmen de poros.....	24
2.3.1.3 Distribución del volúmen de poros.....	25
2.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	27
2.3.3 Acidez superficial.....	28
2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	31

2.4 Actividad catalítica.....	32
2.4.1 Activación del catalizador.....	33
 <i>CAPÍTULO III. RESULTADOS</i>	
3.1 Caracterización de soportes.....	38
3.1.1 Propiedades texturales.....	38
3.1.2 Difracción de Rayos X (DRX).....	42
3.1.3 Acidez.....	44
3.2 Caracterización de catalizadores.....	45
3.2. 1 Propiedades texturales.....	45
3.2. 2 Difracción de Rayos X (DRX).....	48
3.3 Actividad.....	52
3.4 Reducción a temperatura programada (TPR).....	54
<i>CAPÍTULO IV. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....</i>	<i>61</i>
<i>CAPÍTULO V. CONCLUSIONES.....</i>	<i>64</i>
<i>APÉNDICE.....</i>	<i>66</i>
<i>BIBLIOGRAFÍA.....</i>	<i>77</i>

INTRODUCCIÓN

Desde los orígenes hasta la actualidad el petróleo es la fuente más importante de energía primaria. El hombre utiliza en la mayoría de los casos el petróleo o alguno de los productos que de él se obtienen como son: gas licuado, gasolina, grasas, combustible diesel, aceites lubricantes, parafinas y productos petroquímicos. Además, en estudios a nivel laboratorio se ha demostrado que del petróleo también se pueden obtener: aminoácidos, ácidos nucleicos, vitaminas y proteínas. Sin embargo, el uso amplio del petróleo debido a las necesidades del hombre está relacionado íntimamente con los inconvenientes que traen los derivados del petróleo como son el mal olor y la contaminación ambiental, lo cual nos da bases para seguir investigando más sobre el tratamiento de esta fuente de energía [1].

Se puede decir, de una manera general, que el petróleo crudo es de naturaleza muy variada incluso en su apariencia externa aun siendo extraído del mismo campo petrolífero a distintas profundidades. Los petróleos químicamente se asemejan unos a otros ya que son fundamentalmente mezclas de hidrocarburos, es decir, combinaciones de carbono e hidrógeno. El petróleo bruto es entonces una mezcla de hidrocarburos que pueden agruparse por un lado en las tres familias siguientes que son: parafinas (e isoparafinas), naftenos y aromáticos, por otra parte también pueden agruparse según el número de átomos de carbono que existen en la molécula (el cual varía desde C_1 hasta C_{40} - C_{50} o aun mayores) de ahí que también se le pueda clasificar en crudos ligeros o pesados. El contenido de impurezas como azufre (S), nitrógeno (N) y metales de un petróleo también es importante ya que determina la calidad y el precio del mismo. Sin embargo, estos compuestos son indeseables y se realizan procesamientos para su eliminación [2].

Las cargas inicialmente son separadas por destilación; en este proceso aproximadamente 75% de los compuestos son volátiles quedando en el fondo un residuo llamado asfáltico. Generalmente los productos obtenidos en este proceso no son suficientes en calidad ni en cantidad para los requerimientos actuales. Por lo tanto se requiere transformar estos productos en otros de uso más conveniente. La mayor parte (un 90%) de estos procesos son catalíticos.

Los combustibles deben, además, cumplir con una serie de especificaciones que aseguren su comportamiento satisfactorio. Originalmente, las especificaciones tuvieron un enfoque eminentemente técnico, como el número de octano de la gasolina, o el de cetano del diesel, o el punto de humo de la querosina, o la viscosidad del combustóleo; actualmente, las consideraciones de protección ambiental han incorporado muchos más requerimientos, limitándose, por ejemplo, el contenido del azufre, el benceno, las olefinas, los aromáticos, la presión de vapor, e inclusive se requiere la presencia de compuestos oxigenados que no ocurren naturalmente en el petróleo (MTBE).

Para dar a diferentes fracciones de petróleo las características y composición requeridas, a nivel industrial se usan procesos catalíticos, es decir, transformaciones químicas que ocurren en presencia de un catalizador.

El término catalizador lo introdujo el químico sueco Jöns Jakob Berzelius en 1835 para identificar aquellos compuestos que promueven reacciones químicas sin ser consumidos en las mismas.

En nuestros días, los catalizadores han adquirido una importancia relevante en toda la industria de proceso, lo que puede apreciarse si se considera que están involucrados en la producción de casi la totalidad de los plásticos, fibras sintéticas, fertilizantes, combustibles, detergentes y en general de la mayoría de los productos que inciden en el estándar de vida en la sociedad moderna.

Los catalizadores funcionan modificando la rapidez de reacciones termodinámicamente factibles. En algunos casos incrementan en órdenes de magnitud la velocidad de una reacción de interés, permitiendo así mejorar su productividad y aplicarla industrialmente en condiciones económicas favorables. En otros casos, modifican selectivamente las velocidades de varias reacciones posibles, favoreciendo una reacción de interés y permitiendo mejorar la eficiencia de utilización de los reactivos.

En términos generales, los catalizadores pueden ser caracterizados por tres propiedades básicas: actividad, selectividad y estabilidad.

Las reacciones químicas concurrentes en la industria petrolera pueden clasificarse en tres tipos principales: de desintegración, de síntesis y de rearrreglo molecular, constituyendo conjuntos intersectados, ya que en los procesos industriales intervienen reacciones que comparten las características distintivas de las tres familias antes mencionadas. La reducción de azufre en la gasolina, que se hace muy conveniente para el buen funcionamiento de los convertidores catalíticos, representa uno de los retos más importantes en el desarrollo de los catalizadores.

La característica fundamental de los catalizadores usados en estos procesos es su naturaleza bifuncional, al incorporar un componente de carácter ácido y otro de acción hidrogenante y/o de hidrogenólisis. La función hidrogenante se obtiene con la presencia de níquel; la combinación de los metales cobalto-molibdeno promueve la hidrogenólisis, y la función ácida la proporciona el soporte, pudiéndose utilizar alúminas activas de alta acidez o alúminas modificadas con zeolitas de poros grandes.

La realización del proceso de HDS a nivel industrial requiere de un catalizador selectivo de hidrodesulfuración que no promueva las reacciones de saturación de las olefinas, o bien, de la incorporación de un proceso catalítico complementario con el que se recupere el octano perdido por la saturación olefinica. Por lo tanto hoy en día es actual la tarea de desarrollo de un catalizador de HDS activo y al mismo tiempo altamente selectivo.

Se puede lograr el balance óptimo entre la actividad y selectividad de un sistema catalítico mediante varias rutas. En general, se trata de variar el balance entre la funcionalidad hidrodesulfurante e hidrogenante del catalizador que se puede lograr cambiando la naturaleza de la fase activa (Mo, W, Ru, etc.); variando la relación entre la fase activa y promotor; modificando propiedades ácidas y texturales del soporte, etc. Esta última ruta parece ser muy

INTRODUCCIÓN

promisoria y explica el interés que atraen los nuevos materiales mesoporosos (MCM-41) como soportes potenciales para catalizadores de HDS: este interés se debe a un amplio rango de composiciones químicas y características texturales que pueden tener estos materiales mesoporosos sintéticos.

En el presente trabajo se realizó un estudio de HDS de dibenzotiofeno sobre una serie de catalizadores sulfurados de Mo y NiMo soportados en materiales mesoporosos del tipo MCM-41.

Para observar la relación entre el comportamiento catalítico (la actividad y selectividad de diferentes catalizadores) y las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores, los últimos se caracterizaron utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno para determinar su área específica (S_{BET}), distribución y volumen total de poros; la reducción a temperatura programada (TPR) para identificar las especies de Ni y Mo presentes y la difracción de rayos X (DRX) para la identificación de fases cristalinas presentes en dicho material.



OBJETIVOS

El objetivo del presente trabajo es el siguiente:

- * Evaluar la viabilidad de uso de nuevos materiales mesoporosos tipo MCM-41 como soportes para catalizadores de HDS con base en Mo promovidos con Ni.

- * Evaluar el efecto que tiene la composición química del material MCM-41 sobre la dispersión y características de las especies de Mo depositadas. Para cumplir con este objetivo se planea preparar una serie de soportes mesoporosos MCM-41 modificados durante la síntesis hidrotérmica con diferentes metales: Al, Ti, Zr y Al-Ti.

- * Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores NiMo soportados en materiales mesoporosos MCM-41 de diferente composición química en la reacción modelo de HDS de DBT.

- * Realizar la comparación de la actividad catalítica y selectividad de los catalizadores NiMo/MCM-41 en la HDS de DBT con los catalizadores soportados sobre la γ -alúmina y silicoaluminato amorfo.

- * Estudiar el comportamiento de los catalizadores NiMo soportados en los soportes compuestos por MCM-41 y alúmina.

CAPÍTULO

I

ANTECEDENTES

1.1 ¿QUÉ SON LOS MATERIALES MESOPOROSOS?

Los materiales que se han utilizado en catálisis heterogénea y en procesos de adsorción en los últimos años se pueden dividir en tres clases, estos son materiales microporosos (diámetros de poro $< 20 \text{ \AA}$), materiales mesoporosos (diámetros de poro entre 20 y 500 \AA) y materiales macroporosos (diámetros de poro > 500).

La mayor subclase de materiales microporosos son los tamices moleculares, los cuales son ejemplificados por una larga familia de silico-aluminatos cristalinos conocidos como zeolitas en las que los microporos son arreglos regulares de tamaño uniforme.

Los materiales mesoporosos son muy variables, por ejemplo, típicamente amorfos como silicas ó cristalinos como alúminas, materiales de capas modificadas como arcillas pilareadas, etc. Los poros de estos materiales son generalmente espacios irregulares y con una extensa distribución en el tamaño de poro [3], sin embargo, los esfuerzos realizados por conseguir superar dichas desventajas dieron como resultado el descubrimiento de nuevas estructuras en los materiales mesoporosos, que se describen a continuación.

En la última década, el descubrimiento de una nueva familia de tamices moleculares mesoporosos ordenados, designados como M41S obtenidos por la compañía Mobil Oil despertó un gran interés en la comunidad científica debido a la gama de posibilidades que ofrece el diseño de dichos materiales al variar sus propiedades químicas y texturales, (volumen de poro, área específica y diámetro de poro) por medio de la variación en la composición química y condiciones de síntesis. A lo anterior se puede adicionar la ventaja de tener un material con un arreglo uniforme de poros. Así en un periodo corto de tiempo fue desarrollado un largo número de aplicaciones de estos materiales en el área de catálisis, separación y como materiales avanzados.

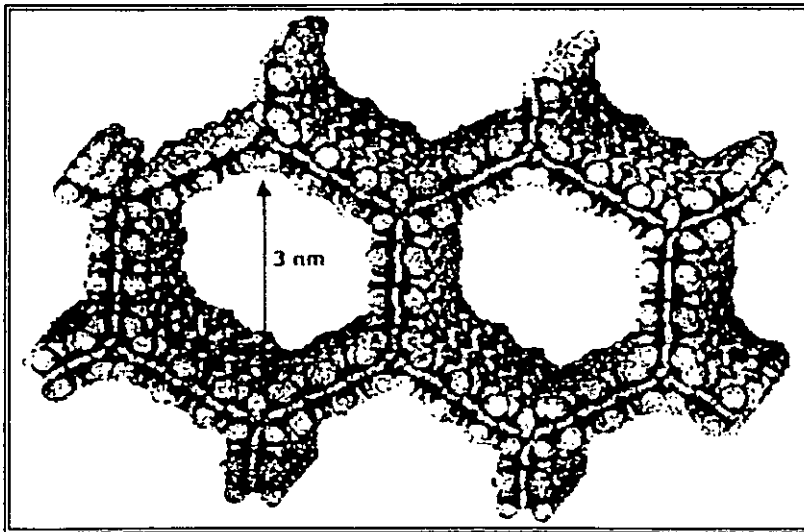
La familia de las M41S, inicialmente fue dividida en tres grupos. Éstos consisten en un arreglo hexagonal designado como MCM-41, una fase cúbica conocida como MCM-48 y una

fase lamelar poco estable MCM-51. De estas tres fases, la MCM-41 presenta mayor periodicidad en su arreglo y mayor estabilidad térmica, seguida de la fase cúbica, que es una interfase entre la hexagonal y lamelar por lo que requiere condiciones de síntesis más estrictas.

1.1.1 Características de la MCM-41

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados por la fase hexagonal de las moléculas tensoactivas (Fig. 1.1). Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y valores de área específica que van desde los 700 hasta los 1200 m²/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo con el mecanismo de moldeado que se presenta, el tamaño de la cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que forman la cadena del grupo alquilo de la molécula del tensoactivo son 12, 14 ó 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4 nm y 3.8 nm, respectivamente.

Figura 1.1 Arreglo de poros en el material mesoporoso tipo MCM-41.



Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que es posible variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados [4].

La mayoría de los autores afirma que los materiales del tipo MCM-41 tienen una acidez media baja [5, 6]. La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Brønsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a éstos materiales altos valores de acidez. Por otro lado hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de sitios ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida, tales como, hidrocrqueo [7, 8], e isomerización de parafinas [9, 10].

1.1.2 Aplicaciones de la MCM-41

La estructura mesoporosa muy bien definida en combinación con la estabilidad térmica (hasta 800 ° C) y alta área superficial, hacen a los materiales tipo MCM-41 candidatos prometedores para su utilización como soportes catalíticos y catalizadores.

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicado en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Aufdenbrink y cols. [7] sustituyeron al catalizador de craqueo preparado con zeolita USY por un catalizador soportado en Al-MCM-41 (35 % en peso) en una matriz de sílica-alúmina-caolín, y los resultados indicaron que la selectividad hacia combustibles líquidos por parte del catalizador con base en MCM-41 es mayor que la selectividad del catalizador de zeolita USY.

Corma y cols. [11] evaluaron en la reacción de hidrocrqueo de cortes medios de petróleo (HMC) el catalizador de NiMo/MCM-41, comparándolo con el catalizador soportado en sílica-alúmina amorfa y sobre zeolita USY. Los resultados mostraron que los catalizadores basados en MCM-41 tienen mejores conversiones de hidrocrqueo, además de que en la distribución de productos presentaron la cantidad más alta de combustibles líquidos, y maximizaron la

producción de diesel. Con estos mismos catalizadores realizaron la hidrogenación (HDN) y la hidrodesulfuración (HDS) de un gasoil con 2.53 % en peso de azufre y 2900 ppm de nitrógeno. El catalizador de MCM-41 tuvo mejores conversiones en ambas reacciones que los catalizadores de zeolita USY y sílica-alúmina amorfa.

Conociendo las características de la reacción de HDS, la influencia que tiene el soporte sobre el desempeño del catalizador heterogéneo, así como las propiedades del material MCM-41, se puede pensar que la aplicación de nuevos materiales mesoporosos con un arreglo de poros ordenado, área específica grande y con acidez moderada, puede llevar a obtener un sistema catalítico selectivo con alta actividad en HDS.

La aplicación de Al-MCM-41 en el proceso de FCC [12] indica que se efectúa un rompimiento de moléculas más severo que con los catalizadores usados actualmente incrementando la cantidad de productos gaseosos y la cantidad de olefinas, reduciéndose las cantidades de hidrocarburos ramificados. Se puede concluir que los materiales MCM-41 pueden ser aplicados a varios procesos de refinación de petróleo como craqueo e hidrocrqueo.

En catálisis redox en fase líquida, se han reportado [12] varias reacciones catalíticas de oxidación selectiva en un largo número de sustratos orgánicos de químicos valiosos en presencia de H_2O_2 bajo condiciones suaves, en presencia de materiales tipo MCM-41 con V y Ti. Por ejemplo: la hidroxilación de fenol a hidroquinona y catecol, y la amoximación de ciclohexeno en presencia de H_2O_2 y NH_3 , la oxidación de 2,6 di-ter-butilfenol, hidroxilación de benceno, alcanos lineales, oxidación de aminas primarias sobre Ti-MCM-41 [13, 14], amoximación de ciclohexanona, etc. Los productos formados son de gran interés en la industria química y la industria farmacéutica.

Otra aplicación de los nuevos materiales mesoporosos es en la polimerización de forma selectiva. Así los silicatos mesoporosos MCM-41 pueden ser empleados para controlar la polimerización de estireno, metilmetacrilato y acetato de vinilo al usar sus largos poros como confinadores. Los investigadores sugieren que las propiedades de polímero varían con el grado de confinamiento, así un incremento en el confinamiento de las moléculas del polímero conduce a la formación de cadenas más largas [15].

ANTECEDENTES

Por último cabe mencionar que nuevas aplicaciones de los materiales MCM-41 en reacciones de transferencia de electrones presentan gran utilidad en áreas como la electrónica y la óptica. Los materiales MCM-41 también son útiles en la adsorción de compuestos volátiles, en el área de farmacia y agroquímica.

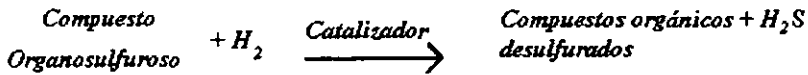
1.2 HIDRDESULFURACIÓN (HDS)

1.2.1 Reacción de HDS.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones de hidrotratamiento aplicadas al petróleo durante la refinación.

El proceso de HDS es aquel en que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, obteniendo como productos H_2S (que es enviado a la planta productora de azufre) e hidrocarburos desulfurados.

Las reacciones de HDS tienen la siguiente forma:



Por su importancia en la eliminación de contaminantes, la reacción de HDS ha sido estudiada ampliamente.

La HDS de los sulfuros orgánicos del petróleo es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industriales (300-400 ° C y 55 – 170 atm) [16,17].

Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, si no es empleado un catalizador la reacción no se efectúa, aún a 550 ° C, esto nos deja ver que los factores que controlan el desarrollo de la reacción son de tipo cinético.

El catalizador toma un papel fundamental en el proceso de HDS, ya que modifica el comportamiento de la rapidez de reacción, además de favorecer la selectividad hacia un producto específico. Debido a esto, se hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que permitan tener procesos de hidrot ratamiento más eficientes.

La rapidez de reacción de un gran número de compuestos organosulfurosos ha sido publicada como de pseudo primer orden, las diferencias estructurales entre las diferentes moléculas que contienen azufre tienen su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja debido a la gran cantidad de etapas sucesivas de equilibrio involucradas.

Una gran variedad de moléculas que contienen azufre y que son susceptibles a la hidrodesulfuración están presentes en los cortes de petróleo y muestran reactividades diferentes. Los tioles son los más reactivos y por lo tanto su azufre es eliminado con mayor facilidad, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno que forma parte de anillos aromáticos, debido a la resonancia que presenta, es difícil de eliminar.

Los compuestos tiofénicos son los sulfuros menos reactivos del petróleo, debido a esto es que con frecuencia el tiofeno y el dibenzotiofeno son utilizados por los investigadores como moléculas modelo para realizar estudios de HDS a nivel laboratorio.

1.3 CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO

Los catalizadores son elementos vitales para la industria química y petroquímica al grado que han revolucionado los procesos de transformación de las sustancias aumentando la productividad y reduciendo los costos; sin embargo, un catalizador heterogéneo moderno es un sistema complejo compuesto por la fase activa, el promotor y el soporte. El papel que juega el soporte es de suma importancia ya que el comportamiento catalítico depende del tipo de óxido que sea el soporte; como ha sido comprobado en estudios anteriores [18]. La alúmina (Al_2O_3) es uno de los óxidos que se usa más frecuentemente para depositar catalizadores de HDT. Las estructuras cristalinas gamma y eta de alúmina presentan las propiedades más convenientes para su uso, debido a su habilidad para dispersar la fase activa y para regenerar la actividad catalítica después de condiciones de uso intensivo [19]. Las propiedades fisicoquímicas de la alúmina cambian con la forma de preparación; por el método Sol-Gel se obtienen materiales con mayor número de grupos OH dando un carácter ácido a la alúmina.

Las fases metálicas de un catalizador de HDT comprenden normalmente un metal base y un metal promotor (en algunas ocasiones no es requerido), ambos depositados en soporte catalítico.

1.3.1 Efecto de las fases metálicas en los catalizadores de HDT.

Dentro de los primeros estudios realizados reportados en la literatura están los de Ahuja y col. [20], donde estudian diferentes reacciones de hidrotreatmento, poniendo atención en la influencia de la naturaleza de diferentes agentes activos, los metales del grupo VI A (Mo y W), la importancia del efecto promotor ejercido por los metales del grupo VIII (Co y Ni), así como la influencia del soporte usado sobre las actividades y selectividades respectivas. La relación atómica (promotor/componente activo) óptima se encuentra en el intervalo de 0.2 a 0.6 dependiendo del soporte usado y del método de preparación del catalizador.

Promotores.

Un componente determinante en la preparación de un catalizador es el promotor, el cual es adicionado para aumentar las funciones catalíticas. Se puede incorporar el promotor en cualquier etapa del proceso de preparación. Generalmente el promotor aumenta la actividad del agente catalítico, aunque puede también retardar reacciones laterales no deseadas (mejora la selectividad), evitar sinterizaciones, modificar la dureza mecánica del catalizador y modificar al soporte.

La característica de los catalizadores de HDS que probablemente ha atraído mas la atención a través de los años es la fuerte dependencia de la actividad catalítica en la concentración de átomos promotores.

Todas las teorías atribuyen exclusivamente la actividad de hidrodesulfuración al Mo y W, mientras que el Co y Ni son considerados como promotores los cuales aumentan la actividad de la fase de Mo y W.

El incremento de la actividad de HDS producida por el promotor es probablemente el aspecto mas complejo. Esto ha sido objeto de muchas teorías. Las bases de estas teorías pueden ser agrupadas en dos postulados generales:

1. El promotor incrementa el número de lugares activos de Mo o,
2. Este incrementa la actividad de los sitios activos de Mo.

Delmon [21] relacionó el efecto promotor del Cobalto y Níquel en reacciones de HDS con el concepto de activación por control remoto de sitios activos por hidrógeno spill-over; Candia y cols. [22] atribuyeron el efecto promotor a la presencia de la fase mixta sulfurada de alta actividad Co(Ni)-Mo-S; Harris [23] propuso que la promoción está asociada con un incremento en la densidad electrónica sobre las especies de molibdeno; Ledux y cols. [24] sugirieron que la función principal del promotor es estabilizar la dispersión de partículas muy pequeñas de la fase activa de sulfuro de molibdeno (MoS₂).

Sin embargo, Laine y col.[25] demostraron que el promotor afecta notablemente la actividad inicial del catalizador de Molibdeno, mientras que una caída pronunciada en la actividad con respecto al tiempo ocurrió para la muestra no promovida, los catalizadores que contenían Ni en concentraciones cercanas a los catalizadores comerciales exhibieron una actividad continua incrementándose al máximo.

Sitios activos.

En la literatura [26], encontramos que hay 2 tipos de sitios activos para la hidrogenación y la hidrogenólisis de enlaces de C-S. El Modelo de Lipsch y Schuit sugiere que la actividad de HDS está asociada con las vacantes aniónicas del sulfuro el cual expone cationes de Mo.

Los sitios catalíticos donde el hidrógeno está presente en catalizadores de hidrotratamiento en forma de grupos SH, se localizan en la superficie de MoS_2 o WS_2 .

Duben ha mostrado que la adsorción de tiofeno en sitios de Mo^{3+} pueden debilitar el enlace C-S y lleva a actividades mas pronunciadas de HDS.

Conforme al modelo de la fase de Co-Mo-S el componente activo de catalizadores de HDS tiene la estructura cristalina de MoS_2 , y los átomos de cobalto son localizados en los bordes del cristal de MoS_2 .

Voorhoeve y col. [27] estudiaron la hidrogenación del ciclohexeno y benceno con catalizadores de NiW o NiMo, soportados sobre γ -alúmina. La comparación entre ambos muestra que los mismos tipos de sitios activos están presentes en los catalizadores y que los centros activos parecen ser vacantes aniónicas. Vieron que la alúmina no tiene efecto en las propiedades intrínsecas de los sitios, solamente sus números aumentan por dispersión de los sulfuros. También demostraron [28,29] que los sitios para la hidrogenación son bloqueados por el sulfuro de hidrógeno y particularmente por el disulfuro de carbono. Se añadía además que estos centros activos son iones de Molibdeno localizados probablemente en los vértices y bordes

de las placas de disulfuro de Molibdeno. Postularon que el Níquel está colocado en la última capa de la estructura de Mo_2S_3 , entre capas de azufre adyacentes, y que el efecto promotor se debe a un incremento en la concentración electrónica de las láminas de Mo_2S_3 , produciendo un aumento en el número de iones de Molibdeno activo en la superficie.

1.3.2 Efecto del soporte en catalizadores de HDT.

Los soportes son generalmente óxidos refractarios de cualquier forma extruída (esférica, cilíndrica anular, etc.) El soporte es un sólido poroso con una superficie interna y externa total alta, la cual provee altas cantidades de sitios ácidos de Brønsted y/o Lewis por unidad de peso del catalizador. La superficie total disponible varía con la estructura cristalina y método de preparación del mismo. El soporte catalítico no se debe de considerar como inerte durante el proceso catalítico, de hecho, se ha comprobado que la γ -alúmina interactúa con las fases activas de los metales soportados (más con el W que con el Mo), provocando que en un determinado caso, se debe de aumentar la cantidad depositada de W, debido a la dificultad de su sulfuración, como resultado de una interacción fuerte con el soporte.

Los soportes más comunes son la alúmina, sílica, sílica-alúmina, carbón activado, tierras diatmáceas, etc. El más empleado es la alúmina, ya que es barata, de alta pureza y gran dureza mecánica, así como disponible en varias formas y variedades de áreas superficiales y de estructuras porosas.

Debido a la necesidad de desarrollar catalizadores de hidrotratamiento con mejores propiedades, otros soportes han sido estudiados [30] carbón, sílica, zeolitas, titania, etc. En muchos casos se encontró que la actividad catalítica fue modificada en comparación con los catalizadores soportados en alúmina. Esto puede deberse a muchas razones como a la morfología de la fase sulfurada, a la existencia de enlaces químicos entre las fases activas y los soportes, a la presencia de diferentes propiedades ácidas, etc.

Silica

Generalmente los catalizadores soportados en la silica muestran una actividad hidrodesulfurante mas baja que los soportados sobre la alúmina. La Silica se usa frecuentemente por su carácter inerte y por su menor interacción con la fase sulfurada la cual permite una mejor sulfuración.

Titania y Zirconia

Una de las más importantes diferencias en la comparación de los catalizadores de Mo soportados en alúmina y en titania, es el hecho de que sobre la alúmina se forma una monocapa de especies de Mo depositadas así como los cristales de MoO_3 . Sobre la titania no se observó la formación de MoO_3 ya que los iones de molibdato enlazan a la superficie de la titania fuerte y uniformemente. Aún después de la reducción, otros enlaces de Mo-O-Ti contribuyen a la estabilización de las especies Mo sobre la superficie de la titania sin ninguna segregación o sinterización.

Silica-alúmina

Las propiedades catalíticas de sulfuro de molibdeno soportado sobre $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependen de la cantidad de SiO_2 en el soporte y de la reacción, por ejemplo, HDS, HYD, Hidrocrqueo o HDN. Muralidhar y col. [30] encontraron que las actividades de HDS y HYD decaen con el incremento en SiO_2 de 10 a 75 %, mientras que la actividad para el Hidrocrqueo de 2,4,4-trimetil-1pentano mostró una dirección opuesta. Estas altas actividades de hidrocrqueo los autores las relacionan con las propiedades ácidas de los soportes y no con las propiedades de la fase sulfurada de Molibdeno.

La alta acidez de éstos catalizadores tiende a acelerar la formación de coque por un incremento en la velocidad de polimerización y reacciones de alquilación las cuales envuelven las olefinas producidas como intermediarios por las varias reacciones de hidrogenólisis.

CAPÍTULO

II

DESCRIPCIÓN
DEL TRABAJO
EXPERIMENTAL

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

2.1 PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES.

Los materiales mesoporosos del tipo MCM-41 utilizados en el presente trabajo fueron sintetizados de acuerdo a la metodología reportada anteriormente [36] con las siguientes relaciones molares $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31$, 20 y 10. De aquí en adelante estos materiales se llamarán Al-MCM(R) donde R es la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ en el material. También fueron obtenidos los materiales con base en SiO_2 con titanio o zirconio incorporados. En este caso las relaciones molares fueron las siguientes: $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2 = 22$ (material Ti-MCM), $\text{SiO}_2:\text{ZrO}_2 = 24$ (material Zr-MCM) y $\text{SiO}_2:\text{TiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3 = 31:1.5:1$ (material Ti-Al-MCM). Adicionalmente para los fines de comparación se preparó un silicoaluminato amorfo con la relación molar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 31$, el cual se llamará Si-Al amorfo(31).

La γ -alúmina utilizada se obtuvo a partir de Boehmita Catapal B calcinada a $700^\circ\text{C}/4\text{hrs}$.

También se prepararon 2 soportes combinados que consisten de 20 ó 40 % de Al-MCM(31) incorporado en la matriz de γ alúmina por medio de peptización con ácido fórmico. Estos soportes se denominarán como $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MCM}(20\%)$ ó $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MCM}(40\%)$ respectivamente.

2.2 PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

Los catalizadores fueron obtenidos con base en los soportes anteriormente mencionados. Se prepararon catalizadores de Molibdeno no promovidos (12 % en peso de MoO_3), y catalizadores de Molibdeno promovidos con Níquel (12% en peso de MoO_3 y 3% en peso de NiO). Los cálculos se muestran en el apéndice A. Para observar el efecto de la carga metálica en los catalizadores NiMo soportados en MCM(31), se prepararon adicionalmente muestras con 6% en peso de NiO y 6% en peso de MoO_3 .

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Los catalizadores preparados se denominarán en adelante Ni(X)Mo(Y)/MCM(R), donde X y Y representan el porcentaje en peso de NiO y MoO₃ respectivamente, y MCM(R) al soporte utilizado con relación molar (R).

2.2.1 Catalizadores de Mo.

IMPREGNACIÓN : El soporte fue impregnado mediante la técnica de impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O de MERCK).

MADURACIÓN : Se dejó reposar el catalizador durante 2 horas a temperatura ambiente, con el fin de obtener una difusión adecuada del metal en los poros.

SECADO : Para eliminar el disolvente el catalizador se secó en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de 100 °C.

CALCINACIÓN : Para obtener el precursor de la fase activa (MoO₃) el catalizador fue calcinado a 500 °C durante 4 horas en atmósfera de aire.

2.2.2 Catalizadores de NiMo.

Para la impregnación de estos catalizadores se utilizó la técnica de impregnación sucesiva, impregnando primero el Níquel y después el Molibdeno. Tanto para la primera como para la segunda impregnación se utilizó el método de impregnación incipiente mencionado anteriormente. Para la impregnación de Níquel fue utilizado el nitrato de níquel Ni(NO₃)₂ • 6 H₂O, marca Baker 99.9% de pureza. Los catalizadores fueron secados a 100 °C por 24 horas y después calcinados a 500 °C durante 4 horas. La impregnación de Molibdeno se realizó como fue descrito anteriormente.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

2.3 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES Y CATALIZADORES

La caracterización de los catalizadores fue realizada para obtener la información importante sobre el estado de las fases soportadas y entender mejor el comportamiento de sistemas catalíticos preparados. Para lograr esto se requiere de una serie de técnicas, las cuales dan información sobre la dispersión, estructura, tipos de enlace y coordinación de los metales, etc.

En el presente trabajo los soportes de los catalizadores se caracterizaron determinando sus propiedades texturales (el área superficial (S_{BET}), volumen y diámetro de poro), también se analizaron las fases cristalinas por difracción de rayos X (DRX), y se determinó su acidez por medio de titulación potenciométrica con n-butilamina.

Adicionalmente los catalizadores Mo y NiMo se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX), su área superficial, volumen y diámetro de poro, así como por la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

2.3.1 FISISORCIÓN DE N_2

El área específica de un sólido tiene un efecto muy pronunciado sobre la actividad catalítica. La dependencia de las velocidades de adsorción y de las reacciones catalíticas de la superficie, impone la necesidad de contar con un método confiable para la medición del área superficial. De otra forma sería difícil comparar diferentes catalizadores con áreas específicas muy diferentes.

La caracterización de los soportes y catalizadores por la medición del área específica se realizó en el equipo ASAP 2000 de Micromeritics (figura 2.1). La realización de esta caracterización comprende dos etapas:

- 1.- La desgasificación de las muestras.
- 2.- La medición de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 a diferentes presiones parciales de N_2 .

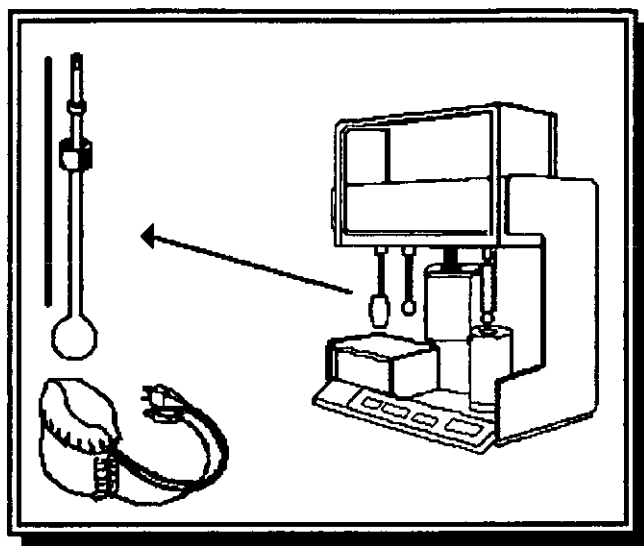


Figura 2.1 Equipo de determinación de área específica ASAP 2000.

2.3.1.1 Determinación del área específica.

El área específica es una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico y está dada por unidad de masa de dicho material.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física (fisisorción) de un gas normalmente, N_2 en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio a $-195.8\text{ }^\circ\text{C}$ (temperatura de N_2 líquido), en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido. La interpretación de los resultados experimentales se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en el cual se supone que la adsorción es física en

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores.

Brunauer, Emmett y Teller aproximaron el problema de la adsorción física en multicapas basándose en el proceso de intercambio de moléculas entre la fase gaseosa y la película adsorbida. De acuerdo con el modelo propuesto por Langmuir en 1916, la superficie del sólido se considera como un arreglo de sitios de adsorción, cada sitio es capaz de adsorber una molécula. Cuando una molécula de la fase gas golpea un sitio de adsorción vacío, la molécula se adsorbe y, se mantiene sujeta al sitio por un período de tiempo (tiempo medio de permanencia) y después puede desorberse.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller extendieron el mecanismo de Langmuir para la segunda y mayores capas moleculares refiriéndose a la posibilidad de que el mecanismo de evaporación/condensación pudiera aplicarse a la segunda, tercera, y demás capas, en las cuales las moléculas de la fase gas pueden adsorberse sobre moléculas ya adsorbidas y después desorberse.

La ecuación para la isoterma presentada por BET es la siguiente:

$$\frac{P / P_0}{V_a (1 - P / P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{C V_m P_0} \quad (1)$$

Donde:

P = Presión del gas adsorbato en equilibrio con las capas adsorbidas.

P₀ = Presión de saturación del gas que se adsorbe.

V_a = Volumen del gas adsorbido a condiciones STP (273K; 1 atm.).

V_m = Volumen del N₂ que corresponde a la formación de una monocapa completa (a STP).

C = Constante = K₁ / K.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Siendo:

K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas \leftrightarrow nitrógeno líquido).

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa (V_m), que se determina trazando la ecuación (1), $(P/P_0)/V_a (1-P/P_0)$ en función de P/P_0 , para la región lineal de la ecuación de BET (generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3).

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intersección) Y , junto con la pendiente de la línea recta m , obteniéndose dos ecuaciones:

$$l = \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

$$m = \frac{C-1}{V_m C} \quad (3)$$

El valor de V_m se puede calcular usando la siguiente ecuación:

$$V_m = \frac{1}{l + m} \quad (4)$$

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

El valor de V_m se utiliza para calcular el área específica del sólido(s) por medio de la siguiente ecuación:

$$S(\text{m}^2/\text{g}) = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (5)$$

Donde:

σ = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2 / \text{molec.}$).

N_a = Número de Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23} \text{ moléculas/mol}$).

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 (mL / g).

V = Volumen molar de gas adsorbido a SPT (22414 mL / mol).

Sustituyendo los valores de σ para el nitrógeno, N_a y V en la ecuación (5) y el volumen de la monocapa V_m , calculando por la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a:

$$S(\text{m}^2 / \text{g}) = \frac{4.35}{I + m} \quad (6)$$

2.3.1.2 Volumen total de poros.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N_2 adsorbido sobre la muestra a presión cercana de saturación.

2.3.1.3 Distribución de volumen de poros.

La distribución del volumen de poros se determinó utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [37].

En este modelo se supone que los poros son cilíndricos y de la misma longitud.

El tamaño de un espacio vacío se caracteriza por medio de un radio r_c de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio r_c no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor (δ), y el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre (r), el cual es igual a:

$$r = r_c - \delta \quad (7)$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin:

$$r_c - \delta = \frac{2\tau \omega \cos a}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (8)$$

τ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg/cm²).

ω = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³ / mol).

a = Ángulo de contacto.

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases (8.314*10⁷ erg / mol K).

ρ = Densidad de nitrógeno líquido.

P/P_0 = Presión relativa de N₂ gaseoso.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación anterior se reduce a:

$$r_c - \delta[\text{Å}] = -\frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \quad (9)$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica que relaciona el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$\delta[\text{Å}] = -\frac{3.54}{\left[-5 / \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)\right]^{\frac{1}{3}}} \quad (10)$$

El diámetro promedio de los poros (D_{pp}) es otra característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos. Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo D_{pp} . La ecuación de Wheeler es:

$$D_{pp} = \frac{4V}{S} \quad (11)$$

Donde:

V = Volumen total de poros en 1 gramo de sólido

S = Área correspondiente a 1 gramo de sólido.

El intervalo de diámetros de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

2.3.2 Difracción de Rayos X (DRX).

En el estudio y caracterización de materiales se ha hecho imprescindible la identificación de fases cristalinas presentes en dicho material, por que estas determinan en la mayoría de los casos las propiedades texturales, ácidas y catalíticas del material. Uno de los métodos se basa en la difracción de rayos X en los planos de un cristal la cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal. Esta técnica se utiliza en general para la identificación cualitativa de fases cristalinas, aunque es posible también su uso para análisis cuantitativos.

Cualquier átomo de un cristal dispersa los rayos incidentes en todas direcciones. Puesto que aún los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal, está dada por la ley de Bragg:

$$m\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (12)$$

θ = Es el ángulo entre el plano y el haz incidente.

$m = 1, 2, 3.$

d = Distancia interplanar.

λ = Longitud de onda del citado haz.

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz refractado; los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren constructiva o destructivamente dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces refractados por un cristal sólo depende del tamaño y forma de la unidad respectiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de los mismos en la unidad respectiva o celda unitaria. Por consiguiente no existen dos sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción como la intensidad de todos los rayos difractados.

Esto quiere decir que el difractograma es una “huella dactilar” de un compuesto cristalino que permite identificar de modo individual los componentes de una mezcla. La técnica de difracción de rayos X es comúnmente utilizada para obtener información acerca de la estructura y composición de los materiales cristalinos; los compuestos son identificados utilizando patrones de referencia.

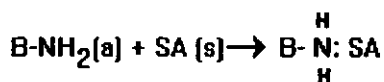
Experimentalmente las muestras son previamente molidas en un mortero de ágata, procurando la eliminación total de pedazos grandes; una vez pulverizada la muestra, se coloca en el portamuestra del equipo de rayos X y se corre en un intervalo de ángulos 2θ de 1° a 80° , que es hasta donde se esperan que aparezcan los posibles picos de difracción de las muestras. Los difractogramas presentes en esta tesis se obtuvieron en un equipo Philips PW 2050/25 con filtro de hierro y radiación CuK_α (longitud de onda 1.5418 \AA), con una rapidez de giro de $2^\circ (2\theta)/\text{minuto}$ en el rango de $1^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

2.3.3 Acidez superficial

Se ha encontrado en trabajos anteriores [38] que el comportamiento catalítico de los catalizadores de HDS generalmente está relacionado con la acidez y basicidad del soporte utilizado. Por tal motivo en este trabajo experimental se realizó la caracterización de la acidez superficial de soportes catalíticos por medio del método de titulación potenciométrica con n-butilamina.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Este método fue propuesto por Rubi Cid y Gina Pecci [39], y permite determinar la máxima fuerza de acidez (MFA) y el número total de sitios ácidos (NTSA). El sistema consta de un sólido disperso en un disolvente no acuoso (acetonitrilo). Esta solución se titula con otra de n-butilamina (NBA) en acetonitrilo de concentración 0.025 M, que es una amina primaria considerada como una base tanto de Lewis como de Brønsted. Las moléculas de n-butilamina se adsorben sobre los sitios ácidos de ambos tipos en la superficie del soporte catalítico. El principio de medición de la MFA, se basa en el equilibrio de adsorción de la NBA en el sólido:



Donde:

B = n-butyl

a = acetonitrilo

s = superficie del sólido

SA = sitio ácido

Debido a la pequeña cantidad de NBA agregada esta se adsorberá sobre los sitios ácidos más fuertes y en la medida que la fuerza de estos sea más grande, la cantidad de NBA en solución al equilibrio será más pequeña y el potencial de la solución será mas alto. Al continuar agregando NBA todos los sitios ácidos serán neutralizados y el potencial de la solución será prácticamente constante, ya que la concentración de NBA en solución no disminuirá, se considera que el intervalo (meq/g de sólido) en el que el potencial se mantiene constante indica el NTSA.

La técnica empleada es la siguiente:

A) Se pesa 0.15 gramos del soporte. En un vaso de precipitados se añaden 50 ml de acetonitrilo, 0.2 ml de la solución de NBA en acetonitrilo 0.025 molar y el soporte.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

- B) Se somete a agitación constante durante 3 horas; con el electrodo introducido.
- C) Al finalizar las tres horas de agitación, se toma la lectura del potencial inicial (mV), que corresponde a MFA.
- D) Se hace la titulación de la suspensión con NBA 0.25 molar, adicionando 0.2 ml cada 2 minutos, empleando un electrodo indicador de vidrio y uno de Ag/AgCl/Vidrio como referencia.

La titulación termina cuando el valor del potencial ya no cambia con la adición de NBA.

Se considera que el potencial inicial del electrodo indica la MFA (mV) de los sitios superficiales.

El volumen de NBA (V) en el que el valor del potencial se mantiene constante determinará el número total de sitios ácidos (NTSA), meq/gramo. En los cálculos para determinar el NTSA consideramos que para la NBA la molaridad es igual a la normalidad y como se emplean 0.15 gramos del soporte, entonces:

$$NTSA = \frac{0.025 \text{ meq / ml}}{0.15 \text{ g}} * V \text{ ml} = 0.17 * V \quad (=) \frac{\text{meq}}{\text{g}} \quad (13)$$

A partir del NTSA se puede calcular la densidad de sitios ácidos (meq/m²).

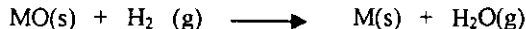
$$DSA = \frac{NTSA}{\text{AreaSuperficial}} \frac{\text{meq / g}}{\text{m}^2 / \text{g}} \quad (=) \frac{\text{meq}}{\text{m}^2} \quad (14)$$

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

2.3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La esencia de ésta técnica es la reducción de un sólido por un gas al mismo tiempo que la temperatura del sistema es cambiado en una ruta predeterminada. La información química es derivada de un registro del análisis de los productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de H₂, su concentración es monitoreada después del reactor, el registro del análisis es simplemente el consumo de H₂ y que es usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor. Un perfil de reducción, consiste en una serie de picos donde cada intensidad representa un proceso de reducción distinta involucrando un componente químico particular del sólido. La posición de cada pico en el perfil es determinado por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico refleja la concentración del componente presente en el sólido.

La reacción entre un sólido metálico (MO) e H₂ para formar metal (M) y vapor de agua puede ser representado por la ecuación general:



El método experimental del TPR es tal que el vapor de agua formado es constantemente evacuado de la zona de reacción.

La reducción a temperatura programada se efectuó en el equipo ISRI RIG-100 equipado con un detector de conductividad térmica (TCD). La cantidad de muestra (125 mg) se pretrató desde temperatura ambiente hasta 500 °C con una velocidad de calentamiento de 16 °C/min, se mantuvo por 2 horas a 500 °C en flujo de aire, y se enfrió con argón hasta temperatura ambiente. Posteriormente se hace pasar una corriente de H₂ en argón con una composición de 70/30 mol/mol, se calienta con una velocidad de 10 °C/min hasta 1000 °C, con un flujo de 25 ml/min, se mantiene a 1000 °C hasta que la línea base regrese a 0. El agua producida en la reducción se retuvo en una trampa rellena con malla molecular. El consumo de H₂ se evaluó cuantitativamente por integración de la señal correspondiente a la termorreducción de V₂O₃ en las mismas condiciones experimentales.

2.4 ACTIVIDAD CATALÍTICA

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores obtenidos se seleccionó la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT), el cual es la molécula representativa de los compuestos de azufre que se encuentran en cortes de petróleo pesado. En la figura 2.2 se muestra el esquema de reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en el cual se aprecia la hidrogenación y desulfuración y se produce difenilo y ciclohexilbenceno para, finalmente dar biciclohexano.

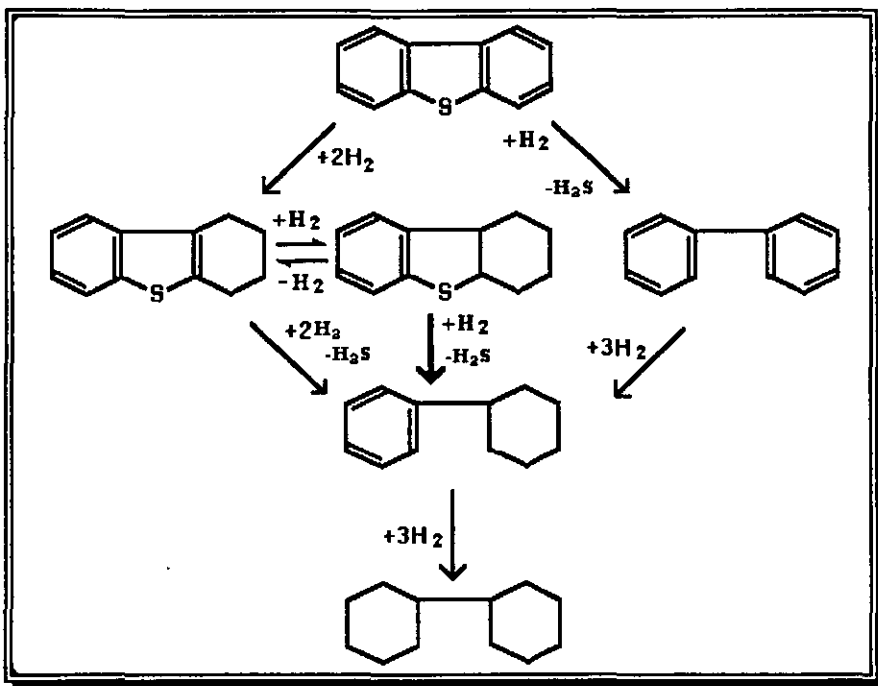
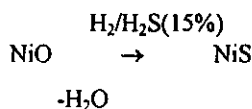
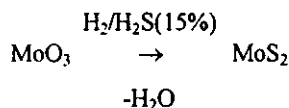


Figura 2.2 Esquema de reacción de HDS de DBT

2.4.1 Activación del catalizador.

La primera etapa de la reacción catalítica comprende la activación del catalizador la cual consiste en la transformación de los óxidos de Ni y Mo a sulfuros como se ve en el siguiente esquema de reacción:



En esta etapa el Mo pasa de un estado de oxidación Mo^{+6} a Mo^{+4} . La activación se realizó en un sistema continuo (figura 2.3) que consta de un reactor de vidrio en forma de "U", un horno cilíndrico de cerámica en el que se controla la temperatura con un reóstato, un burbujeador y una trampa de sosa para el H_2S formado durante la sulfuración. El experimento se efectúa en los siguientes pasos:

- Tamizar el catalizador en una malla 100-150 (tamaño de partículas de catalizador es de .149 a .105 mm).
- Pesar 0.15 gramos de catalizador
- Depositar el catalizador en el lecho poroso del reactor.
- Colocar el termopar en el termopozo del reactor y colocar el horno.
- Pasar una corriente de Nitrógeno, mientras se calienta el reactor a 400 °C que es la temperatura de sulfuración.
- Se hace circular por el reactor una mezcla al 15% en volumen de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ con un flujo de 20 ml/minuto durante 4 horas.

Después de este tiempo se enfría con una corriente de nitrógeno hasta la temperatura ambiente y se aísla el reactor en atmósfera de nitrógeno.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

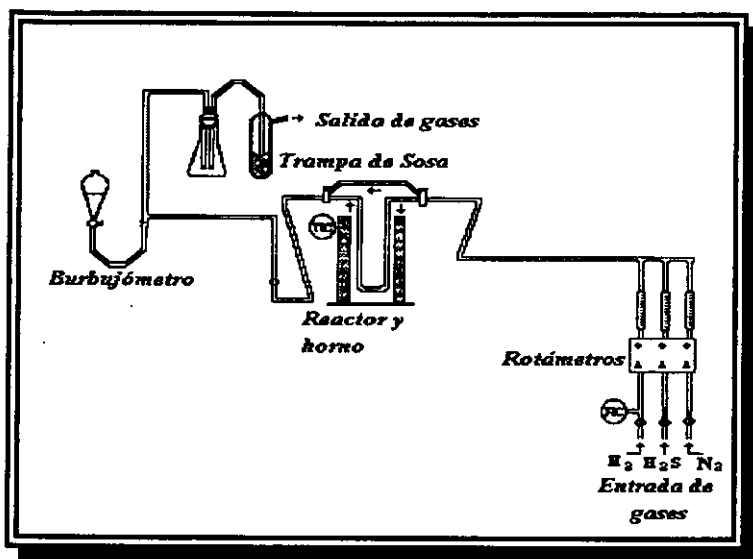


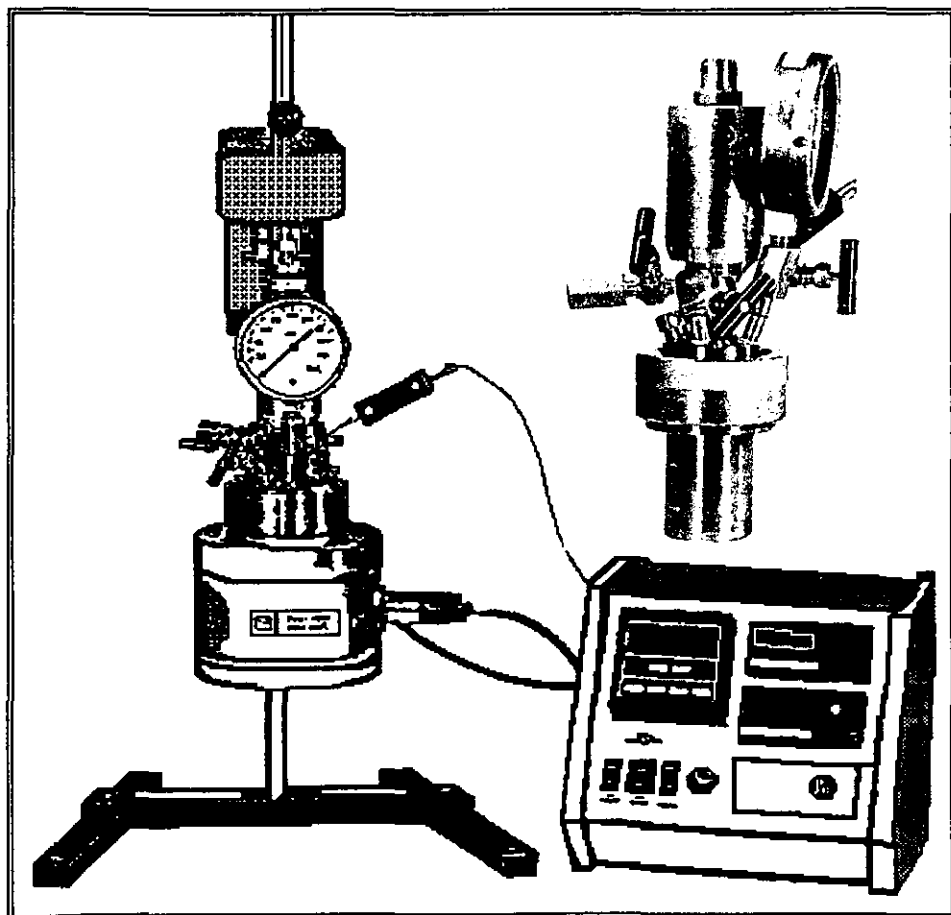
Figura 2.3 Equipo para la sulfuración de catalizadores.

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

Pruebas de la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

La reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno se llevó a cabo a una temperatura de 300 °C en un reactor batch de alta presión marca "Parr" SERIE 4843 (figura 2.4). El tiempo de reacción fue de 8 horas.

Figura 2.4 Equipo de reacción utilizado para HDS de DBT



DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

La prueba de la actividad catalítica se realiza en la siguiente forma:

Una vez que ha sido activado el catalizador, se procede a preparar el reactor introduciendo una solución de DBT en n-hexadecano (la concentración inicial de azufre es de 2 % en peso), se agrega el catalizador rápidamente y en una atmósfera de argón para evitar que se oxide.

Ya que el reactor ha sido cargado se presuriza con Hidrógeno hasta 42 atm y empieza el calentamiento con una agitación constante hasta alcanzar la temperatura de 300 °C (aproximadamente en 25 min), al mismo tiempo la presión en el reactor se aumenta hasta 74 atm.

Una vez alcanzada esta temperatura se toma cada hora una muestra durante las 8 horas de reacción y se analizan a través de la cromatografía de gases.

Los cálculos de los moles de alimentación y de productos de reacción se realizaron mediante las curvas de calibración. Éstas se construyen inyectando ciertos volúmenes de los compuestos puros y se va registrando el número de conteos o el área de los picos que da el cromatógrafo. De esta forma se construye una gráfica de moles del compuesto inyectado contra el área con el fin de conocer la equivalencia de área-concentración. Ver apéndice B.

Cromatógrafo.

Para analizar la mezcla de los productos obtenidos se utilizó un cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo 5890 SERIES II con columna capilar HP ultra 1 de 50 metros de longitud de goma de metilsilicona y detector de ionización de flama. El cromatógrafo está acoplado a una computadora, por medio de la cual es posible procesar la información que se

DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

obtiene de la muestra que se obtuvo del reactor. El análisis se realizó con el cromatógrafo operando en las siguientes condiciones:

Temperatura del horno inicial	90 °C
Temperatura del horno final	200 °C
Temperatura del inyector	180 °C
Temperatura del detector	225 °C
Presión del aire	400 ml/mn
Presión de la columna	150 Kpa
Flujo de H ₂	40 ml/min

CAPÍTULO III

RESULTADOS

3.1 CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES.

3.1.1 Propiedades texturales.

Las isotermas de adsorción y desorción de N_2 en MCM-41 son características de los materiales con poros cilíndricos paralelos y con diámetro uniforme en toda su longitud. Se observa que las isotermas prácticamente no presentan histéresis. Esto se debe a la forma de los poros, ya que al tener poros con el mismo diámetro de entrada que en su interior, permiten que la adsorción y desorción del nitrógeno se realicen a la misma presión, y por lo tanto las isotermas de adsorción y desorción sean prácticamente las mismas (Fig. 3.1).

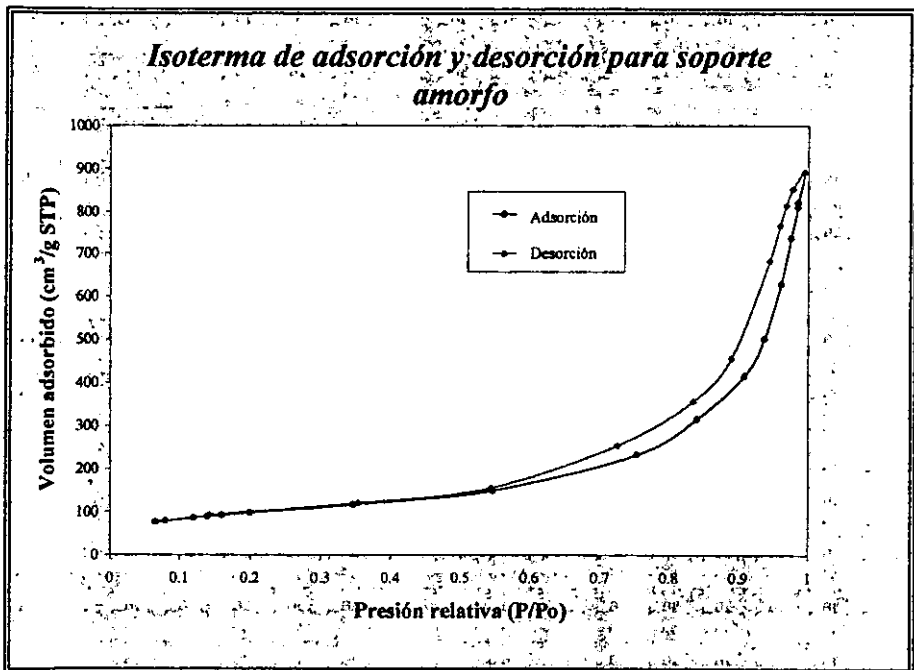


Fig. (3.1) Isotermas de adsorción y desorción de N_2 en MCM-41

Las isothermas de adsorción y desorción de Nitrógeno en materiales amorfos por el contrario, presentan histéresis (Fig 3.2). Su comportamiento es característico de materiales con poros no uniformes, es decir, que tienen el diámetro diferente a lo largo de todo el poro y la forma del poro es irregular.

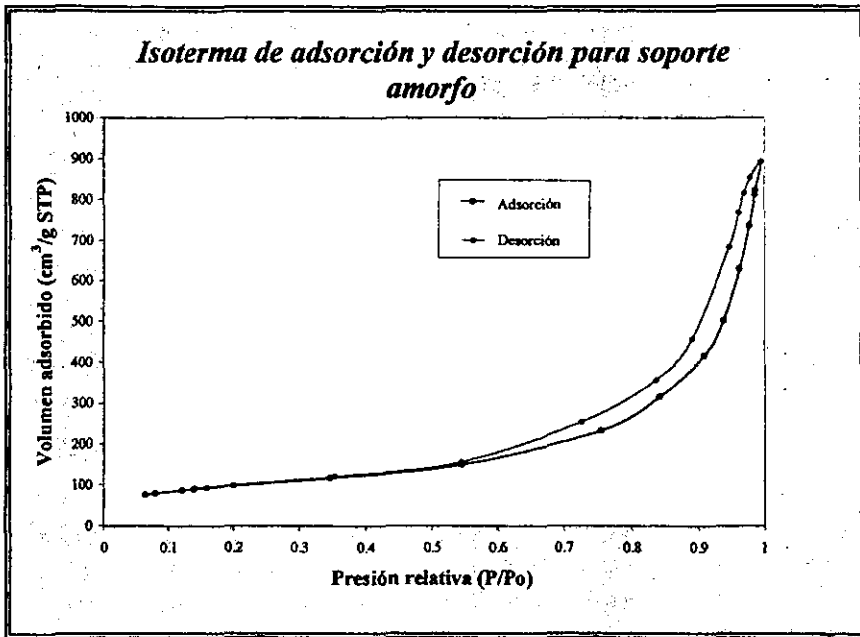


Fig. (3.2) Isothermas de adsorción desorción de N₂ en Silico-aluminato Amorfo

Las características texturales determinadas para los silico-aluminatos amorfo y ordenados mesoporosos del tipo MCM-41 se muestran en la tabla 3.1.

<i>Muestra</i>	<i>Area específica (m²/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro de poro promedio (Å)</i>
Al-MCM (10)	697	0.67	40
Al-MCM (20)	769	0.72	40
Al-MCM (31)	792	0.76	38
Si-Al-Amorfo (31)	356	1.25	122

Tabla 3.1 Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ en las características texturales de los soportes.

Se observa que conforme se aumenta la relación silicio-aluminio en el material, el área específica y volumen de poro total aumentan. Así mismo el diámetro de poro promedio disminuye.

También se observa que el material tipo MCM-41(31) tiene un área específica de un orden de magnitud del doble con respecto al silico-aluminato amorfo de la misma composición y éste a su vez tiene el diámetro y volumen de poro mayor que los demás silico-aluminatos.

<i>Muestra</i>	<i>Area específica (m²/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro de poro promedio (Å)</i>
Al-MCM(31)	792	0.76	32
Zr-MCM	856	0.62	27
Ti-MCM	946	0.75	33
Al-Ti-MCM	921	0.87	36

Tabla 3.2 Efecto de la composición química del material tipo MCM-41 en sus propiedades texturales.

En la tabla 3.2 se puede observar que los materiales compuestos por Si-Al-Ti y Si-Ti presentan los valores mayores de área específica, volumen y diámetro de poro promedio que los demás materiales.

Por último para los materiales compuestos por alúmina y Al-MCM(31) las características texturales vienen descritas en la tabla 3.3.

<i>Muestra</i>	<i>% de MCM-41 en el soporte</i>	<i>Área específica (m²/g)</i>	<i>Volumen de poro (cm³/g)</i>	<i>Diámetro de poro promedio (Å)</i>
Al ₂ O ₃	0	195	0.51	76
Al ₂ O ₃ -MCM(20)	20	319	0.47	46
Al ₂ O ₃ -MCM(40)	40	438	0.53	41
Al-MCM(31)	100	792	0.76	38

Tabla 3.3 Efecto en las características texturales de soportes de Alúmina y MCM-41

Se puede observar en esta serie que el material con el mayor diámetro de poro promedio es la alúmina pura. Por otro lado la MCM-41 presenta un área específica de casi 4 veces mayor que la alúmina. El área específica de los soportes compuestos por la Al-MCM(31) y γ -Alúmina se aumenta con el incremento del contenido de MCM-41 en el soporte. El diámetro de poro al contrario, se disminuye gradualmente al variar la composición del material de alúmina hacia la MCM-41.

3.1.2 Difracción de rayos X (DRX).

La difracción de rayos X en la MCM-41 nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de poros paralelos (Fig. 3.3).

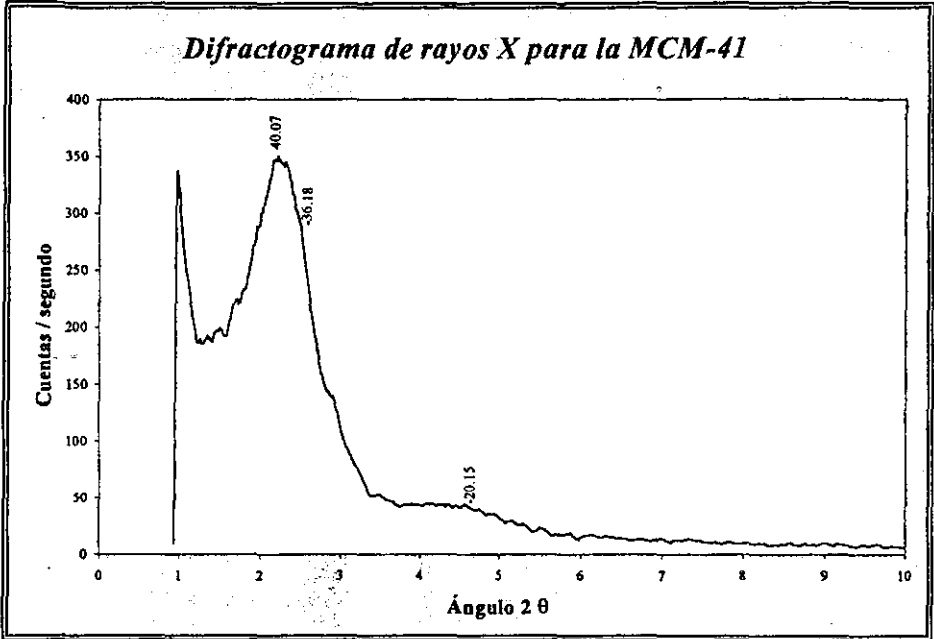


Fig. 3.3 Difractograma del material poroso Al-MCM.

La distancia entre los planos del sistema de poros determinada por la difracción de los rayos X es $d_{100} = 40.07 \text{ \AA}$. Para calcular el espesor de pared se resta el valor del diámetro de poro del parámetro de celda a_0 .

$$\delta = a_0 - D_p$$

El parámetro de celda a_0 se calcula con la siguiente ecuación:

$$a_0 = \frac{2 * d_{100}}{\sqrt{3}}$$

De esta manera tenemos que los valores del espesor de pared de los soportes son los siguientes:

<i>Muestra</i>	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	<i>Diámetro de poro</i> (Å)	<i>Espesor de pared</i> t (Å)
Al-MCM (10)	36	42	25	17
Al-MCM (20)	37	43	25	18
Al-MCM (31)	40	46	24	22
Si-Al-Amorfo (31)			122	

Tabla 3.4 Características estructurales de los silico-aluminatos determinados por DRX

Podemos observar que a medida que la relación de Si/Al aumenta el espesor de pared también se incrementa.

<i>MUESTRA</i>	d_{100} (Å)	a_0 (Å)	<i>Diámetro de poro</i> (Å)	<i>Espesor de pared</i> t (Å)
Al-MCM (31)	40	46	24	22
Zr-MCM	37	42	24	18
Ti-MCM	36	41	27	14
Al-Ti-MCM	35	41	25	16

Tabla 3.5 Características estructurales de materiales mesoporosos de diferente composición

3.1.3 Acidez

Se determinó el número total de sitios ácidos (NTSA) y la máxima fuerza de acidez (MFA) de los soportes, utilizando el método potenciométrico de titulación con n-butilamina, mencionado anteriormente. Los resultados de la MFA como del NTSA se resumen en la tabla 3.6.

<i>Muestra</i>	<i>Máxima Fuerza ácida (MFA); mV</i>	<i>Número total de sitios ácidos (NTSA); meq/g</i>
Al-MCM (31)	410	3.03
Si-Al Amorfo(31)	340	4.6
Zr-MCM	197	3.53
Ti-MCM	190	3.37
Al-Ti-MCM	180	2.37

Tabla 4.6 Acidez de soportes determinada por titulación con n-butilamina.

Como se puede observar, el silicoaluminato amorfo presenta mayor número de sitios ácidos que uno tipo MCM-41 probablemente por la composición o estructura superficial de estos materiales. Por otro lado el que tuvo el menor NTSA es el soporte Al-Ti-MCM.

Podemos observar también que los valores de MFA se obtuvieron mas altos para los silicoaluminatos que para los demas soportes.

3.2 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES.

3.2.1 Propiedades texturales.

Las características texturales determinadas para los catalizadores se presentan en las siguientes tablas:

Muestra	Area específica (m ² /g)	Volumen de poro (cm ³ /g)	Diámetro de poro promedio (Å)
Al-MCM (31)	792	0.76	38
Mo(12%)/Al-MCM(31)	650	0.57	40
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	610	0.63	56
Ni(6%)/Al-MCM(31)	792	0.62	28
Ni(6%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	625	0.45	35
Ni(6%)Mo(6%)/Al-MCM(31)	785	0.64	36

Tabla 3.7 Efecto de la impregnación de metales (Ni y Mo) en las características texturales de los soportes.

En esta tabla podemos observar que el metal que produce una disminución del área específica es el Mo ya que cuando se impregna Níquel, el área prácticamente no disminuye, no así cuando se impregna el Mo ya que hace que baje considerablemente el área del soporte. Del mismo modo observamos que al Volumen total de poro también baja. Sin embargo, el diámetro de poro promedio aumenta indicando que posiblemente tiene lugar el taponamiento de los poros pequeños.

Muestra	Area específica (m ² /g)		Volumen de poro (cm ³ /g)		Diámetro de poro (Å)				
	Ni	NiMo	Ni	NiMo	Ni	NiMo			
Al-MCM(31)	792	610	0.76	0.62	32	56			
Ti-MCM	946	512	0.75	0.41	33	36			
Zr-MCM	856	780	0.62	0.55	0.42	27	27	30	
Al-Ti-MCM	921	765	608	0.87	0.71	0.57	36	35	42

Tabla 3.8 Efecto de impregnación de Ni y Mo en las características texturales de catalizadores soportados en diferentes materiales del tipo MCM-41.

En la tabla 3.8 podemos observar que el catalizador con el diámetro y volumen de poro mas alto fue Ni(3%)Mo(12%)Al-MCM-41(31). También observamos que los catalizadores que disminuyeron mas su área específica, así como su volumen de poro al incorporar los metales Ni y Mo son aquellos soportados en Ti-MCM-41 a base de Titania. Por último se observa un incremento mayor en el diámetro de poro para los catalizadores soportados en el Al-MCM(31).

Muestra	Área Específica (m ² /g)			Volumen de poro (cm ³ /g)			Diámetro de poro promedio (Å)		
		Ni	NiMo		Ni	MoNi		Ni	MoNi
Al-MCM(10)	697	542	235	0.67	0.55	0.37	25	49	75
Al-MCM(20)	769	703	487	0.72	0.69	0.48	40	42	52
Al-MCM(31)	792		610	0.76		0.62	38		56
Si-Al Amorfo(31)	356	351	252	1.25	1.11	0.89	122	124	130

Tabla 3.9 Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ en las características texturales de los catalizadores.

Podemos observar nuevamente que el catalizador soportado en MCM-41(31) tuvo la mayor área específica y conforme disminuye esta relación SiO₂/Al₂O₃, disminuye también el área. Se observa también que el efecto del Níquel en las características texturales no es muy grande comparado con el efecto del Molibdeno al incorporarse al soporte. También podemos observar que el material amorfo tiene el mayor volumen y diámetro de poro que los demás aluminosilicatos.

Muestra	% de MCM-41 en el soporte	Area específica (m ² /g)		Vol. de poro (cm ³ /g)		Diámetro de poro (Å)	
			NiMo		NiMo		NiMo
Al ₂ O ₃	0	195	164	0.51	0.40	76	71
Al ₂ O ₃ MCM(20)	20	319	308	0.47	0.38	46	48
Al ₂ O ₃ MCM(40)	40	438	316	0.53	0.40	41	72
ALMCM(31)	100	792	610	0.76	0.62	38	56

Tabla 3.10 Efecto en las características texturales de catalizadores soportados en Alúmina y MCM-41

En la tabla 3.10 se observa que en esta serie de catalizadores de NiMo se incrementa el área y volumen de poro promedio con el incremento del contenido de MCM-41 en el soporte, al igual como fue descrito anteriormente para los soportes de esta serie.

3.2.2 Difracción de rayos X (DRX).

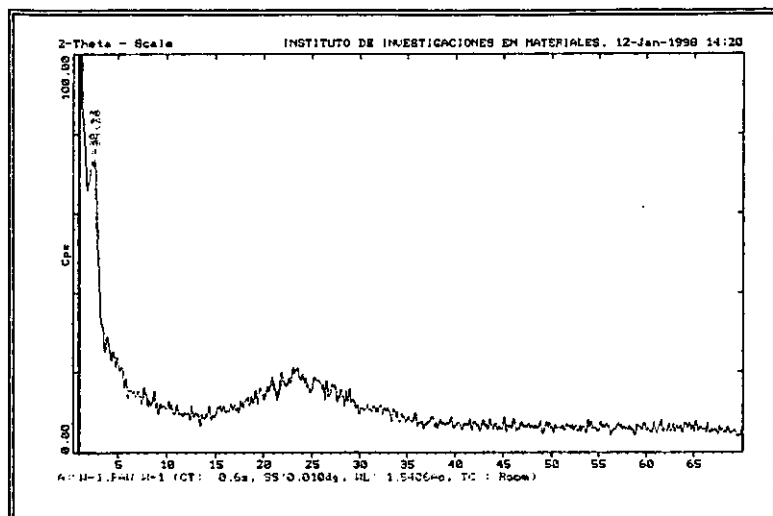


Fig. 3.4 DRX del catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)

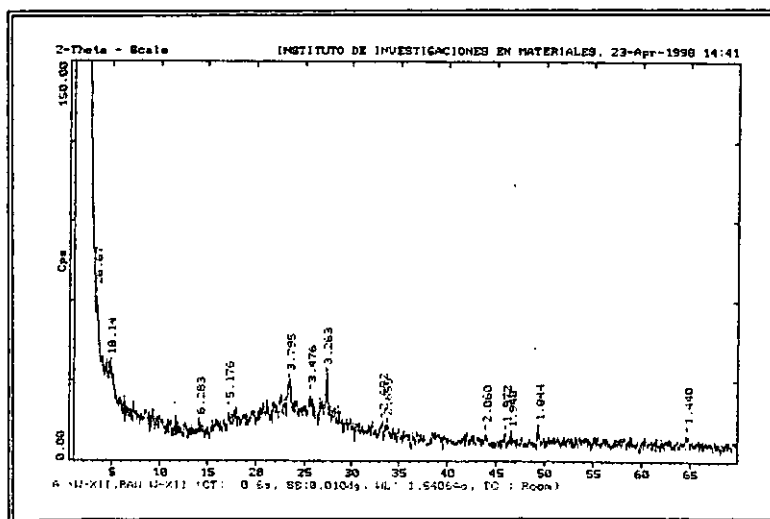


Fig. 3.5 DRX del catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(20)

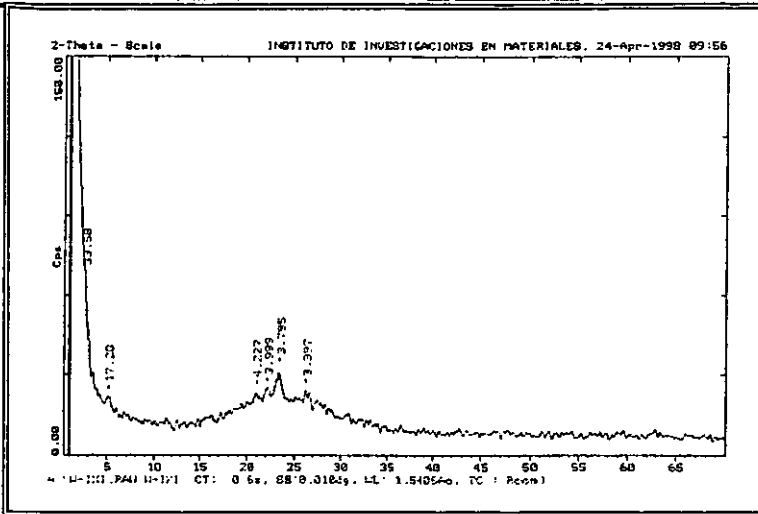


Fig. 3.6 DRX del catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(10)

Después de revisar las tarjetas mostradas en el apéndice D podemos observar que el catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31) muestra la mejor dispersión de las especies oxidadas de Ni y Mo (Fig 3.4). Conforme se disminuye la relación Si O₂/Al₂O₃ es decir se incrementa el contenido de aluminio en el soporte, la dispersión de las especies de Mo se disminuye. Así en el patrón de difracción del catalizador soportado en Al-MCM(20) aparecen los picos de difracción característicos de MoO₃ (Fig. 3.5). En cuanto al catalizador soportado en Al-MCM(10), en este caso se observa la formación de Molibdato de Aluminio Al₂(MoO₄)₃ (Fig. 3.6).

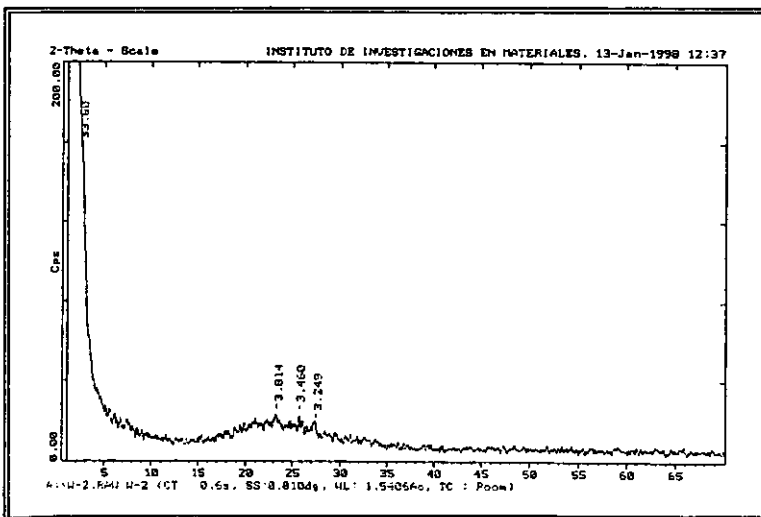


Fig. 3.7 DRX para Ni(3%)Mo(12%)/ Ti-MCM

La formación de este compuesto puede deberse a la interacción de las especies de Mo con Aluminio extrared, cuya proporción se aumenta en las muestras con contenidos altos de Al. El incremento de la proporción de Aluminio que no se ha incorporado en la red de MCM-41 con disminución de la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ fue observado anteriormente usando la espectroscopia ^{27}Al MAS NMR [40].

Cabe mencionar que la formación de las especies aglomeradas de MoO_3 ó $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ puede influir en el proceso de formación y características de la fase activa de MoS_2 y por lo tanto sobre su comportamiento catalítico. Así, por ejemplo, la coordinación de Molibdeno en $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ es tetraédrica y este tipo de especies de Molibdeno se reduce a temperaturas mayores (alrededor de 800 °C) que las especies de Mo en coordinación octaédrica. Por lo tanto se puede esperar que la reducción y sulfuración de estas especies a 400 °C no va a ser completa lo que puede producir una disminución de la actividad catalítica.

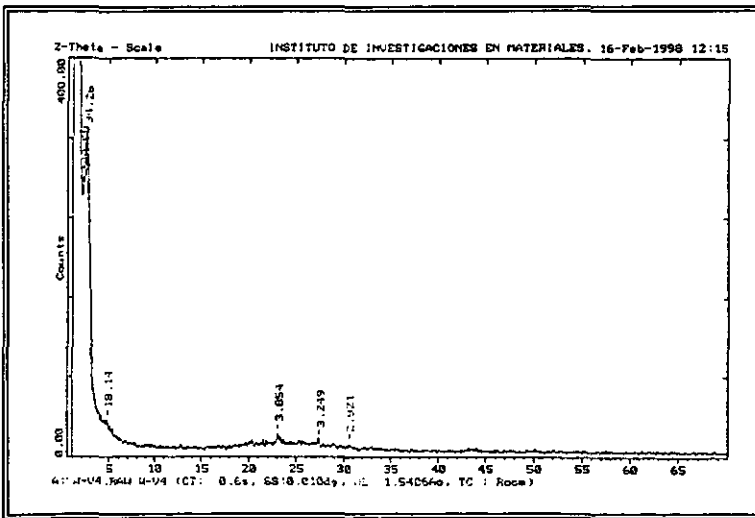


Fig. 3.8 DRX del catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Zr-MCM

Como se puede observar en las figuras 3.7 y 3.8 y comparándolas con la fig. 3.4 nos damos cuenta que la MCM-41 dispersa mejor las especies metálicas cuando está modificada con el Aluminio que con el Ti y Zr donde se observa la aparición de picos de MoO_3 .

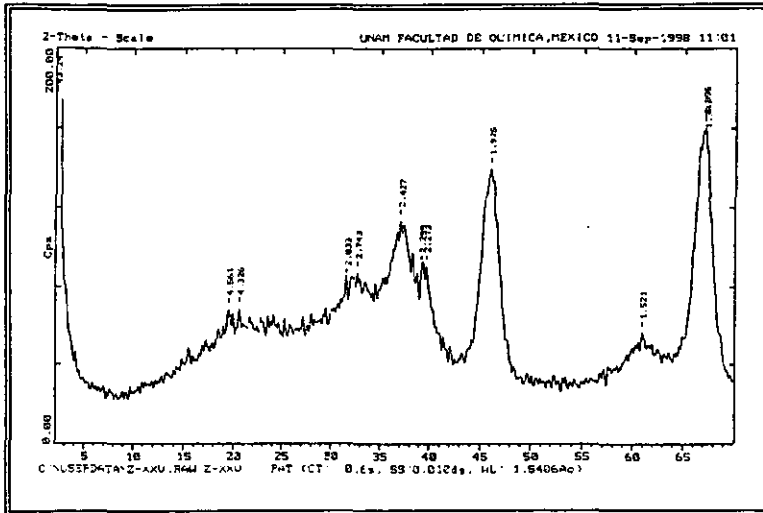


Fig. 3.9 DRX del catalizador Ni(3%)Mo(12%)/ Alúmina

En la figura 3.9 observamos, de acuerdo con las tarjetas del apéndice D que el catalizador NiMo soportado en Al_2O_3 tiene las fases oxidadas de Ni y Mo bien dispersas. Los picos que se observan en el difractograma corresponden a la fase cristalina de γ -Alúmina (soporte).

3.3 Actividad

Para conocer la actividad de nuestros catalizadores se llevó a cabo una reacción de HDS de DBT en donde se analizaron la conversión y distribución de los productos provenientes de esta reacción.

<i>Muestra</i>	<i>Conversión de DBT en 8 h (%)</i>	<i>Relación molar CHB/DF a 40 % de conversión de DBT</i>
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	87	0.24
Mo(12%)/Al-MCM(31)	43	0.24
Ni(6%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	64	0.48
Ni(6%)Mo(6%)/Al-MCM(31)	61	0.28

Tabla 3.11 Efecto de la relación Ni:Mo en la actividad y selectividad de HDS del DBT.

Como se puede ver en la tabla anterior el catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31) es más activo que las otras relaciones de la fase activa (Mo) y promotor (Ni) en el catalizador. Por lo tanto, se seleccionó la carga de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO₃ para todos los catalizadores que se evaluaron posteriormente.

<i>Muestra</i>	<i>Conversión de DBT a 8 h %</i>	<i>Relación molar CHB/DF a 40 % de conversión de DBT</i>
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	87	0.24
Ni(3%)Mo(12%)/Ti-MCM	46	0.30
Ni(3%)Mo(12%)/Zr-MCM	42	0.73
Ni(3%)Mo(12%)/Al-Ti-MCM	63	0.41

Tabla 3. 12 Efecto del soporte en la actividad de catalizadores NiMo soportados en MCM-41.

En la tabla 3.12 se puede observar el efecto de la naturaleza del soporte en la actividad y selectividad del catalizador. La actividad más alta presentó el catalizador Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31). La actividad de los catalizadores soportados en Ti-MCM-41 y Zr-MCM-41 fue más baja que del catalizador soportado en MCM-41 modificado con Al. El soporte también tiene el

efecto sobre la selectividad del catalizador, lo que se observa en el cambio de la relación de los productos formados (CHB/DF). La ruta de HDS vía la hidrogenación se ve favorecida en el catalizador soportado en Zr-MCM-41.

<i>Muestra</i>	<i>Conversión de DBT a 8 h (%)</i>	<i>Relación molar CHB/DF a 40 % de conversión de DBT</i>
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(10)	45	0.14
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(20)	68	0.19
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	87	0.24
Ni(3%)Mo(12%)/Si-Al Amorfo(31)	62	0.19

Tabla 3.9 Efecto de la relación SiO₂/Al₂O₃ en la actividad de los catalizadores.

En la tabla 3.9 se puede observar el efecto que tiene el contenido de Aluminio en el soporte mesoporoso Al-MCM(R) sobre el comportamiento catalítico de catalizadores NiMo. Se observa que conforme se aumenta el contenido de Al, es decir, disminuye la relación molar R=SiO₂/Al₂O₃ en el soporte, la actividad catalítica disminuye, aumentando la proporción de CHB en los productos. Estos cambios pueden deberse a la aglomeración de las especies de Mo con el incremento del contenido de Al en el soporte (aparición de los picos característicos de MoO₃ y Al₂(MoO₄)₃ en los patrones de difracción de catalizadores oxidados). Para ver el efecto de la extensión del área específica del soporte se realizó la comparación del catalizador NiMo soportado en Al-MCM(31) y soportado en el silicoaluminato amorfo de la misma relación SiO₂/Al₂O₃. El catalizador sobre Al-MCM(31) mostró mayor actividad, probablemente debido a una mejor dispersión de las fases metálicas depositadas.

<i>Muestra</i>	<i>Conversión de DBT %</i>		<i>Relación molar CHB/DF a 40 % de conversión de DBT</i>
	<i>3 h</i>	<i>en 8 h</i>	
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(31)	43	87	0.24
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(40%)	62	85	0.07
Ni(3%)Mo(12%)/Al-MCM(20%)	60	91	0.09
Ni(3%)Mo(12%)/Alúmina	42	85	0.08

Tabla 3.10 Actividad y selectividad de catalizadores NiMo soportados en Alúmina y MCM-41.

La tabla 3.10 tiene como objetivo comparar la actividad y selectividad de los catalizadores soportados en Al-MCM(31); en el soporte convencional de γ -alúmina y en los soportes compuestos por γ -alúmina y 20 ó 40 % de peso de Al-MCM-41. Las diferencias en la actividad catalítica se observan mejor a 3h de tiempo de reacción donde se puede notar que los catalizadores más activos son los soportados en soportes combinados por MCM-41 y Alúmina.

La actividad catalítica de NiMo/Al-MCM(31) y NiMo/Alúmina es similar. Sin embargo, se observa una diferencia significativa en cuanto a los productos que se forman.

3.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

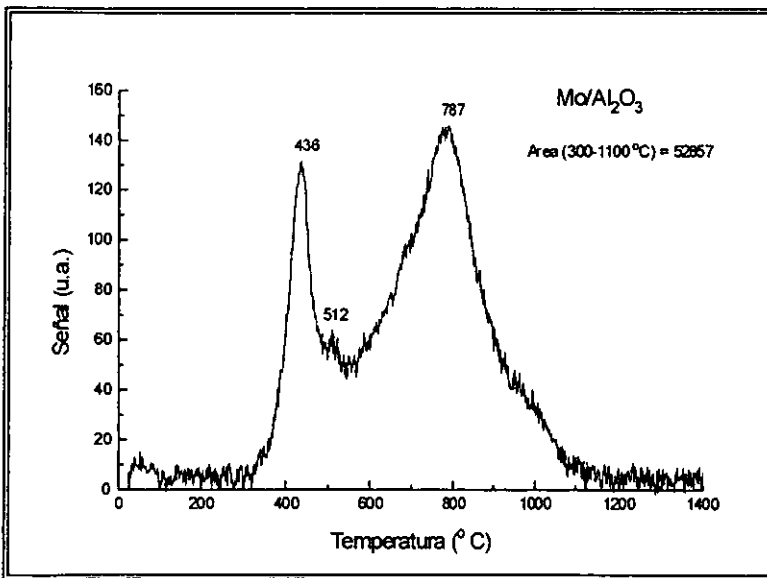


Fig 3.10 TPR de Mo/Al₂O₃

En la Figura 3.10 se puede observar los picos de reducción de las especies presentes de Mo/Alumina:

A 436 °C se encuentra el Mo octaédrico disperso; también observamos a 512 °C un pico característico del Mo octaédrico polimérico; por último a 787 °C se encuentra el Mo tetraédrico (como Al₂(MoO₄)₃) siendo este último difícil de reducir.

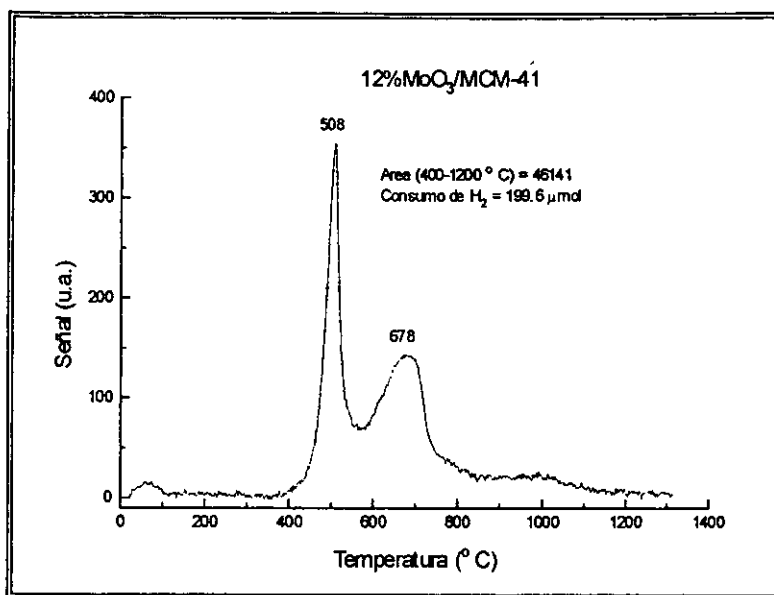


Fig. 3.11 TPR de Mo/MCM-41

En la Figura 3.11 observamos que solamente se encuentra una sola especie presente de Mo octaédrico que se reduce en dos etapas: a 508 °C siendo esta la primera etapa de la reducción de Mo⁶⁺ a Mo⁴⁺; la segunda se lleva a cabo a 678 °C reduciéndose de Mo⁴⁺ a Mo⁰.

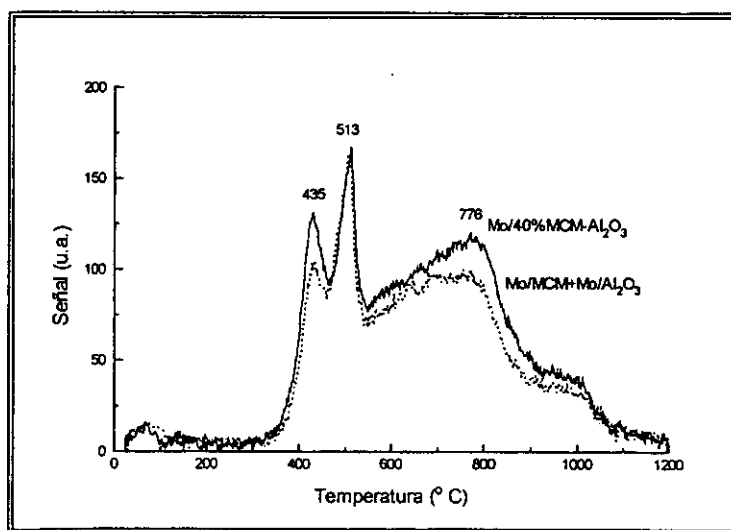


Fig. 3.12 TPR de Mo/MCM-Al₂O₃ y Mo/MCM+Mo/Al₂O₃

En la Figura 3.12 se presenta el termograma de reducción del catalizador de Mo no promovido soportado en el soporte compuesto por 40 % en peso de Al-MCM(31) y 60 % en peso de Al_2O_3 . En el termograma se observan los siguientes picos de reducción:

435 ° C – Mo Octaédrico soportado en Alúmina.

513 ° C – Mo Octaédrico soportado en Al-MCM(31);

y el pico ancho entre 600 y 900 ° C, con el máximo en 776 ° C que corresponde a la reducción del Molibdeno en coordinación tetraédrica soportado en Alúmina, así como a la segunda etapa de reducción de Mo en coordinación octaédrica soportado en alúmina o Al-MCM(31).

La línea punteada corresponde al TPR de la muestra que se preparó para los fines de comparación, en donde el Molibdeno fue distribuido homogéneamente entre MCM-41 y alúmina, es decir 12 % en peso de MoO_3 se depositó en MCM-41 y 12 % en peso de MoO_3 se depositó en γ -Alúmina; posteriormente se mezcló 40 % del primer catalizador con 60 % en peso del segundo. En el termograma de esta mezcla macánica (línea punteada en la figura 3.12) se observan los mismos picos de reducción en 435, 513 y 776 ° C ; sin embargo, la intensidad relativa de estos picos es diferente de la observada para la muestra Mo/Al-MCM(40%). Este resultado indica que cuando el Mo se impregna sobre el soporte compuesto por MCM-41 y Al_2O_3 la distribución de Mo entre los dos componentes del soporte no es homogénea: hay más Mo sobre alúmina (picos de reducción en 435 y 776 ° C) y menos Mo sobre MCM-41. Este resultado se ve razonable desde el punto de vista de los puntos isoeléctricos de Al_2O_3 (8.5 – 9) y Al-MCM(31) (2.3) los cuales indican que durante la impregnación de la solución acuosa de HMA, cuyo pH es igual a 5.5, la adsorción de los iones de heptamolibdato ocurre con mayor facilidad en la superficie de alúmina que a este pH está cargada positivamente, que sobre la superficie de MCM-41 cargada negativamente. Por lo tanto se puede concluir que durante la impregnación de Mo sobre el soporte compuesto por MCM-41 y alúmina tiene lugar una depositación de Mo preferencial en alúmina.

En cuanto a las especies de Ni, estas se depositan usando como precursor el nitrato de Níquel, dónde el Níquel está presente como cationes de Ni^{2+} hidratadas. Con base a la explicación anterior se podría esperar que Ni^{2+} debería depositarse preferencialmente sobre la superficie de MCM-41 cargada negativamente a condiciones de impregnación. Para comprobar si esto tiene lugar, se hicieron los TPR's de los catalizadores de Ni puro para observar

claramente los picos de reducción de las especies de Ni en diferentes soportes, cabe mencionar que la reducción de Ni^{2+} ocurre en una sola etapa de Ni^{2+} a Ni^0 en diferencia con la reducción de Mo^{5+} . Las especies de Ni también pueden existir en coordinación octaédrica o tetraédrica dependiendo del soporte utilizado.

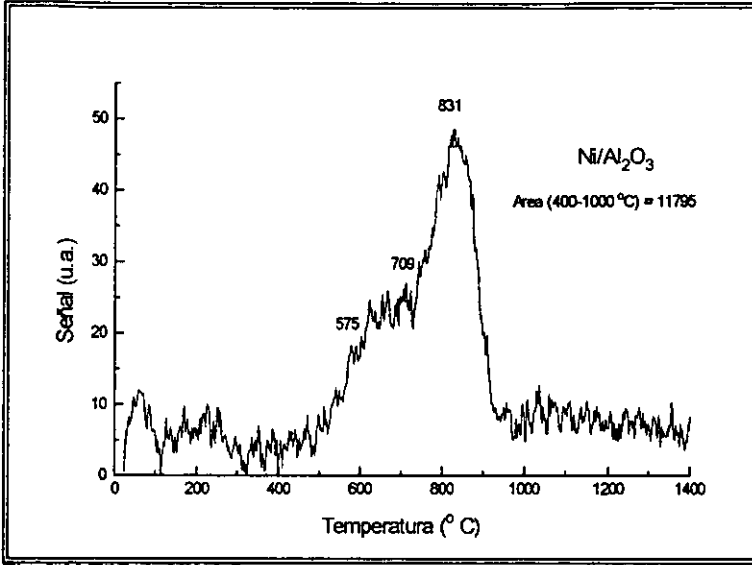


Fig. 3.13 TPR de Ni/Al_2O_3

En la Figura 3.13 se presenta el termograma de reducción de Ni/Al_2O_3 . Se observan 2 picos de reducción en el intervalo de Temperatura entre $600^{\circ}C$ y $700^{\circ}C$ se reduce el Ni^{2+} que se encuentra en coordinación octaédrica (como NiO) y el segundo pico de reducción en $831^{\circ}C$ corresponde a la reducción de Ni en coordinación tetraédrica (como en aluminato de Níquel $NiAl_2O_4$).

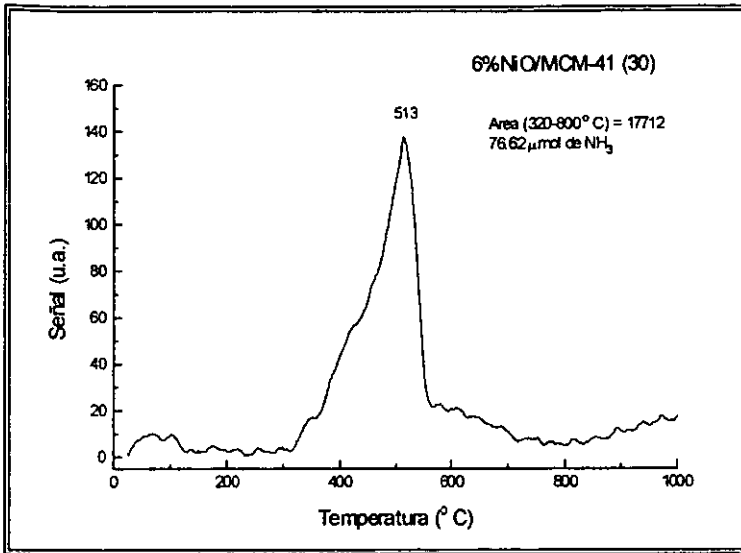


Fig. 3.14 TPR de NiO/MCM-41(30)

En el caso de Ni/MCM-41, prácticamente todo el Níquel se encuentra en coordinación octaédrica y se reduce a 513 °C (Figura 3.14)

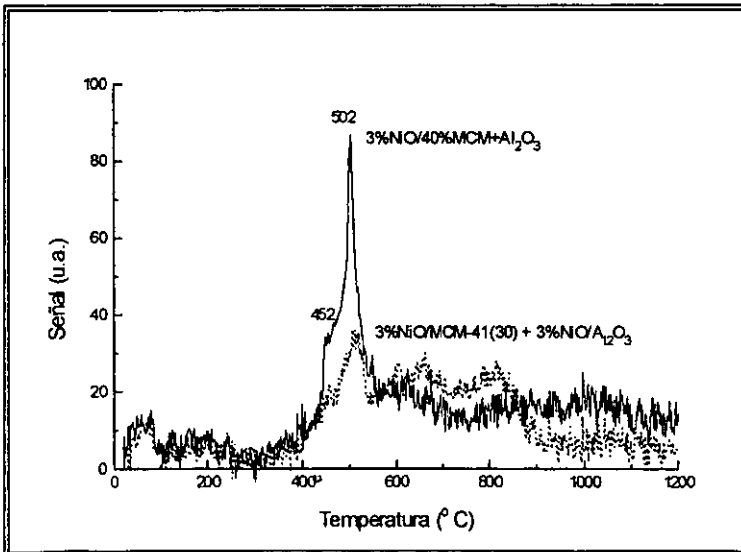


Fig. 3.15 TPR de Ni/Al-MCM(40) y Ni/Al-MCM(30)+Ni/Al₂O₃

En cuanto a la reducción de las especies de Ni impregnadas en el soporte compuesto por 40 % en peso de MCM-41 y 60 % en peso de Alúmina (Figura 3.15), se observa que el pico de reducción de las especies de Níquel octaédrico en 502 ° C es mucho más intenso de lo esperado (línea punteada) lo que confirma la hipótesis planteada anteriormente sobre la depositación preferencial de Níquel sobre la MCM-41.

Los resultados anteriores del comportamiento de cada una de las especies (Ni y Mo) por separado indican que se puede esperar que en los catalizadores NiMo soportados en soportes compuestos por MCM-41 y Al₂O₃, relación Ni / (Ni + Mo) va a ser diferente dependiendo del soporte. Esta relación debe ser mayor sobre la MCM-41 y menor en la Alúmina.

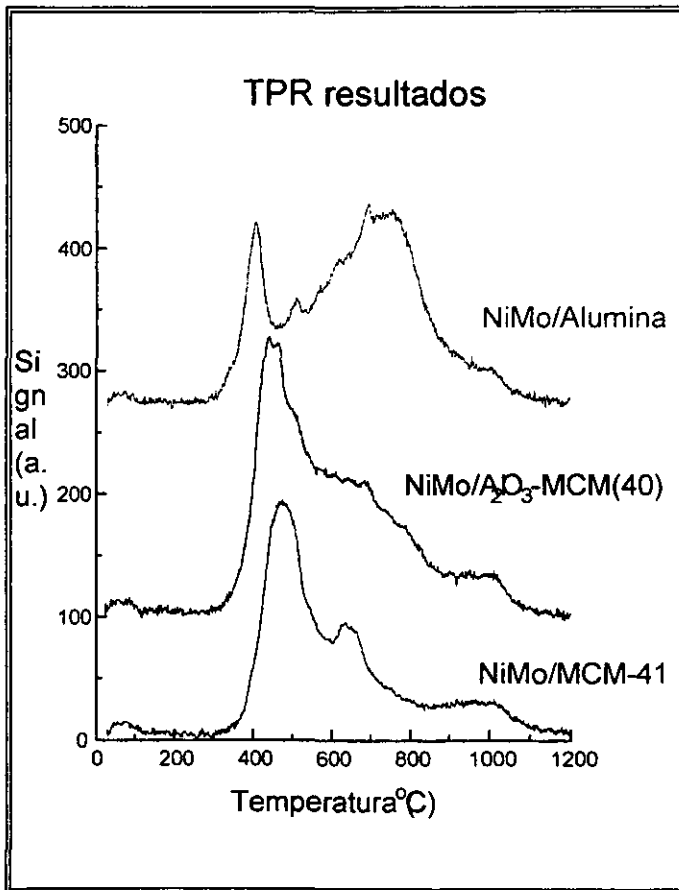


Fig. 3.16 TPR de catalizadores NiMo sobre diferentes soportes.

En la Figura 3.16 se presentan los termogramas de reducción de catalizadores NiMo en alúmina, MCM-41 y en el soporte MCM(40)+Al₂O₃. Se observa que la Temperatura de reducción de especies de Mo octaédricas en Al₂O₃ pura en presencia de Níquel es de aproximadamente 396 ° C. Para el catalizador soportado en MCM (40%)-Al₂O₃, esta Temperatura se aumenta hasta aproximadamente 420 ° C, lo que está de acuerdo con el decremento esperado de relación Ni/(Ni + Mo) sobre la superficie de alúmina. Al contrario, las especies de Mo octaédrico que se reducen sobre la MCM-41 a 470 ° C; sobre MCM(40%)-Al₂O₃ se reducen a Temperatura menor (aproximadamente (450 ° C), indicando que esto se puede deber a una relación Ni/(Ni + Mo) mayor. Adicionalmente, cabe mencionar que la proporción de las especies octaédricas es mayor sobre MCM(40)-Al₂O₃ que sobre la alúmina pura; estas especies se reducen a Temperaturas menores que en NiMo/Al-MCM(31) pura.

CAPÍTULO
II

DISCUSIÓN DE
RESULTADOS

Los materiales mesoporosos tipo MCM-41 tienen SiO_2 como su principal componente químico. La síntesis de este tipo de estructuras se basa en la propiedad de las especies aniónicas de sílice en coordinarse alrededor de las micelas cilíndricas del surfactante dando lugar posteriormente, a los procesos de polimerización y condensación de las cadenas silíceas, lo que lleva a la formación de la estructura tridimensional de la MCM-41 con el arreglo hexagonal de los poros cilíndricos.

Durante la síntesis hidrotérmica la composición del material pudo ser modificada. La adición de los precursores de Al; Ti; Zr durante la síntesis hidrotérmica de MCM-41 resulta en la incorporación de cationes de Al^{3+} ; Ti^{4+} ; Zr^{4+} en la estructura compuesta por Sílice. En este caso el catión modificador ocupa el lugar de Si^{4+} , lo que puede producir cambios tanto en las propiedades texturales, como estructurales y químicas (acidez) del material obtenido. Estos cambios en el soporte en su turno van a afectar la dispersión y características de las especies catalíticamente activas (Mo; Ni) y el comportamiento del catalizador.

Los resultados obtenidos en nuestro trabajo indican que la incorporación de diferentes átomos (Al; Ti; Zr) durante la síntesis del material MCM-41 lleva a un decremento de su área superficial y volumen de poro. Por ejemplo, los resultados obtenidos para Al-MCM (10); (20) y (30) indican que el incremento de Al en el soporte produce un decremento significativo de las características texturales, y una disminución del espesor de pared del material (de 22 a 17 Å).

La naturaleza del material incorporado en el soporte se refleja en las características ácidas del soporte obtenido. Así los materiales con los sitios ácidos más fuertes (mayor fuerza ácida) fueron obtenidos mediante la incorporación de cationes de Al^{3+} en la estructura de Sílice. La aparición de acidez en estos soportes se puede explicar, al igual como en el caso de las zeolitas microporosas, como resultado de sustitución isomórficas de Si^{4+} por Al^{3+} en la red del material, lo que hace necesario la aparición de un protón adicional (sitio ácido de Brønsted) para compensar la carga eléctrica de toda la estructura. La fuerza de acidez de los materiales compuestos por $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2$ y $\text{ZrO}_2 - \text{SiO}_2$ es significativamente menor, debido a que en este

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

caso las cargas eléctricas de cationes de Si^{4+} y Ti^{4+} ó Zr^{4+} son iguales, por lo tanto los sitios ácidos de Brønsted no aparecen.

Los cambios observados en los soportes mesoporosos MCM-41 inducidos por la incorporación de diferentes metales en la estructura, tienen influencia sobre las características de las especies de Mo y Ni depositadas. Fue observado que la incorporación de Mo produce un deterioro significativo de las propiedades texturales del catalizador. Al mismo tiempo con la disminución de S_{BET} y V de poro se observa un incremento del diámetro de poro promedio lo que indica que posiblemente tiene lugar un taponamiento de los poros pequeños (poros internos de MCM-41).

La caracterización realizada por DRX de polvos reveló la presencia de las fases cristalinas de MoO_3 ó $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ en algunos de los catalizadores. Cabe mencionar que el tamaño del cristal debe ser mayor de 40 Å para poder ser detectado por DRX. Este tamaño de cristal es mayor que el tamaño de poros de la MCM-41 (que es de aproximadamente 30 Å), por lo que se puede suponer que estas fases cristalinas detectadas pueden ser responsables por el taponamiento de poros de MCM-41. La mejor dispersión de las especies de Mo fue observada para el catalizador soportado en Al-MCM(31). Este catalizador también presentó la mayor actividad catalítica en HDS de DBT. El incremento del contenido de Al en el soporte lleva a la formación de las especies del tipo $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$, en las cuales el Mo se encuentra coordinado tetraédricamente y es difícil de reducir y sulfurar.

De acuerdo con esto, la actividad del catalizador NiMo/MCM(10) resultó ser significativamente más baja (45 % de conversión de DBT a 8 horas) que del catalizador NiMo/Al-MCM(31) (87 % de conversión). Se puede suponer que la formación de molibdato de aluminio está favorecido en presencia del soporte Al-MCM-41 del aluminio extrared, el cual es más reactivo hacia la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$ que el aluminio incorporado en la estructura (red) del material mesoporoso.

En cuanto a la actividad catalítica de los catalizadores de NiMo soportados en Al-MCM(31) y en Al_2O_3 pura, ésta resultó ser similar. La conversión de DBT obtenida a 8 horas de reacción fue de 87 y 85 % respectivamente. Sin embargo, la distribución de productos (selectividad) obtenidos con estos dos catalizadores se difiere significativamente. Así, la relación

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

CHB/DF a 40 % de conversión de DBT fue igual a 0.8 para el catalizador NiMo/Al₂O₃ y 0.24 para NiMo/Al-MCM(31). Este resultado puede deberse a diferencias en las características de las especies oxidadas de Mo en los dos catalizadores y a la morfología diferente de la fase sulfurada de MoS₂. La caracterización de los catalizadores en su estado oxidado por TPR y DRX reveló que en el catalizador soportado en Al₂O₃ pura, las especies de Mo están bien dispersas y existen en dos tipos de coordinación: octaédrica (se reduce a temperaturas bajas) y tetraédrica (se reduce a temperaturas altas de alrededor de 700-800 °C). En cuanto al catalizador soportado en MCM-41, solamente las especies de Mo en coordinación octaédrica fueron detectadas. Sin embargo, la temperatura de reducción de estas especies octaédricas fue mayor (508 °C) en MCM-41 que en Al₂O₃ (436 °C), indicando que sobre la MCM-41 las especies de Mo octaédricas se encuentran en una forma más aglomerada que sobre la alúmina. Por todo lo anterior, se puede esperar que en la superficie de MCM-41 se va a formar una mayor cantidad de MoS₂ activo pero en cristales mas grandes, que sobre la alúmina. En el catalizador NiMo/Al₂O₃ se puede esperar la formación de una menor cantidad de MoS₂ pero muy bien disperso, dado que esta muestra tiene una gran cantidad de Mo tetraédrico que se reduce y por lo tanto es capaz de sulfurarse a temperaturas mayores (700-800 °C) que las utilizadas durante la etapa de activación del catalizador (400 °C). Los cambios en la morfología y tamaño de cristales de MoS₂ sobre Al₂O₃ y MCM-41 explican también los cambios observados en la distribución de productos. De acuerdo a la bibliografía [40] se sabe que los cristales grandes de MoS₂, tales como los que se forman sobre la superficie de SiO₂, presentan una actividad mayor en hidrogenación; y al contrario los cristales de MoS₂ pequeños promueven la ruta de HDS directa con la formación de Difenilo.

Finalmente, cabe mencionar que los catalizadores más promisorios resultaron ser los soportados en los soportes combinados por la alúmina y MCM-41. En este caso fue obtenida la actividad mayor que del catalizador industrial (60-62 % de conversión de DBT a 3 horas de reacción contra 42 % que fue obtenido con NiMo/Al₂O₃). La caracterización por TPR de los sistemas tipo NiMo/ Al₂O₃-MCM(X%) permite suponer que hay mas distribución preferencial de Mo en alúmina y de Ni en MCM-41, lo que produce un cambio en la relación del promotor y de la fase activa Ni/(Ni+Mo) sobre la superficie de MCM-41 y de alúmina en el mismo catalizador. Sin embargo, se requiere de un estudio adicional para poder concluir con una mayor certeza sobre las características de estos sistemas.

CAPÍTULO
II

CONCLUSIONES

* *F*ueron preparados y caracterizados catalizadores de Mo promovidos con Ni soportados en nuevos materiales mesoporoso tipo MCM-41 de diferente composición química. Los resultados de DRX de polvos de catalizadores NiMo indican que la mejor dispersión de las especies metálicas se obtiene sobre la MCM-41 modificada con Al cuando la relación molar $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ es igual a 31.

- * El incremento del contenido de Aluminio en el soporte mesoporoso Al-MCM(R) resulta en aglomeración de las especies oxidadas de Mo. En el patrón de difracción de NiMo/Al-MCM(20) fue detectada la presencia de cristales de MoO_3 y para $R=10$ se observó la formación de $\text{Al}_2(\text{MoO}_4)_3$. Probablemente el molibdato de aluminio se forma con la participación de aluminio “extrared” del soporte, cuya proporción se incrementa con el contenido de Al en MCM-41.
- * La caracterización por TPR indica que en los catalizadores NiMo/MCM-41 están presentes únicamente las especies de Ni y Mo en coordinación octaédrica.
- * En cuanto a los catalizadores NiMo soportados en $\text{MCM}(X\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$, las especies de Mo muestran una preferencia para ser depositadas sobre alúmina y las especies de Ni sobre la superficie de MCM-41. Esta depositación preferencial de las especies metálicas resulta en cambio de la relación $\text{Ni}/(\text{Ni} + \text{Mo})$ sobre la superficie de diferentes componentes del soporte. Sobre la MCM-41 esta relación es mayor y sobre la alúmina es menor que el valor promedio de 0.3.

- * La evaluación de la actividad catalítica en HDS de DBT indica que la actividad de catalizador soportados en Al-MCM(31) es similar a la actividad del catalizador convencional NiMo/Al₂O₃. Catalizadores soportados en MCM-41 de otra composición química mostraron la actividad catalítica menor que el catalizador convencional.
- * Catalizadores soportados en los soportes compuestos por Al-MCM(31) y alúmina resultaron ser más activos que el catalizador convencional de NiMo/Al₂O₃. Esta mayor actividad puede ser debida a una distribución diferente de Ni y Mo entre los dos componentes del soporte, así como a una mayor proporción de especies metálicas en coordinación octaédrica.
- * La selectividad de catalizadores se vio afectada por el soporte utilizado. Catalizadores soportados en MCM-41 mostraron una mayor habilidad hidrogenante (relación CHB/DF) que los soportados en Al₂O₃.

APÉNDICE

APÉNDICE A

En el presente apéndice se muestran los cálculos que se realizaron para la preparación de los catalizadores de Mo y NiMo. La técnica que se utilizó para impregnar a los soportes fue la de impregnación incipiente, donde el volumen de solución agregado al soporte, es igual al volumen total de poros del soporte.

Para conocer el volumen de impregnación se agregó gota a gota agua desmineralizada por medio de una jeringa y cuando el soporte está a punto de saturarse de agua, se toma el valor de volumen del agua utilizada. Los volúmenes de impregnación para los soportes son los siguientes:

Soporte	Volumen de impregnación; ml/g
Alúmina	1.5
Si-Al Amorfo (31)	0.48
Al-MCM (31)	1.66
Al-MCM (20)	1.66
Al-MCM (10)	1.66
Al ₂ O ₃ -MCM (20%)	0.7
Zr-MCM	2.5
Al-Ti-MCM	1.67

Catalizadores de Mo

Los catalizadores a preparar requieren una carga del 12 % en peso de MoO₃ utilizando para la impregnación, una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA). En base a los datos presentados en la tabla anterior donde se dan a conocer los volúmenes de impregnación tenemos que para preparar un gramo de catalizador se necesita 0.12g de MoO₃.

Los pesos moleculares de HMA y de MoO₃ son los siguientes:

PM del HMA•((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O)= 1235.86 g

PM del MoO₃ = 143.94 g

Así, por ejemplo si impregnamos 1 gramo del soporte de Al-MCM (31) y tenemos el 12% en peso de MoO₃ se calcula que:

$$\frac{x}{1g\text{Soporte} + x} = 0.12 \quad \therefore x=0.1363g \text{ de MoO}_3$$

Donde x es la cantidad de MoO₃ que se depositará sobre un gramo de soporte

Entonces:

$$0.1363g \text{ de MoO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94g} \cdot \frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ moles de Mo}} \cdot \frac{1235.86g}{1 \text{ mol de HMA}} = 0.1672g \text{ de HMA}$$

tomando en cuenta el volumen de impregnación, se requiere por cada 0.1672g de HMA, 1.66 ml de H₂O.

Para preparar 10 ml de esta solución; se debe disolver X g de HMA:

$$X \text{ g HMA} = 10ml \cdot \frac{0.1672g\text{HMA}}{1.66ml} = 1.007g$$

Donde X es igual a 1.007 g de HMA.

Después de la impregnación, el catalizador se seca 24 horas a temperatura ambiente, después 24 horas a 100 °C y se calcina 4 horas a 500°C.

Catalizadores de NiMo

Para los catalizadores de Ni(X)Mo(Y) se denominarán las cargas con las letras X(para el Níquel) y Y (para el Molibdeno) donde X= 3, y 6 % en peso de NiO y Y= 12 y 6 % en peso de MoO₃, ya que se prepararon diversos catalizadores con diferentes cargas.

Primero se realizó la impregnación de Níquel y después la impregnación del Molibdeno, bajo la técnica de impregnación incipiente.

Se utilizó para la impregnación del Níquel, una solución de nitrato de Níquel.

Los pesos moleculares para HMA, MoO₃, NiO y Ni(NO₃)₂•6H₂O son los siguientes

PM del HMA ((NH₄)₆Mo₇O₂₄•4H₂O)= 1235.86 g/mol

PM del MoO₃ = 143.94 g/mol

PM del Ni(NO₃)₂•6H₂O = 290.822 g/mol

PM del NiO = 74.4 g/mol

Así, por ejemplo si impregnamos 1 gramo de soporte utilizando como soporte Al-MCM-41 (31) con el 12% en peso de MoO₃ y 3% en peso de NiO encontramos que:

$$\frac{x}{1gSoporte + x} = 0.03 \quad \therefore x=0.03093 \text{ g de NiO}$$

Donde x es la cantidad de NiO que se depositará sobre 1 gramo de soporte.

Entonces:

$$0.0309 \text{ g de NiO} \cdot \frac{1 \text{ mol de NiO}}{74.7 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2}{1 \text{ mol de NiO}} \cdot \frac{290.82 \text{ g}}{1 \text{ mol de Ni(NO}_3)_2} = 0.1202 \text{ g de Ni(NO}_3)_2$$

tomando en cuenta el volumen de impregnación, se requiere por cada 1.66 ml de agua, 0.1202g de Ni (NO₃)₂.

Para preparar 10 ml de esta solución; se debe disolver X g de Ni (NO₃)₂:

$$X \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 10\text{ml} \cdot \frac{0.1202\text{gNi(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1.66\text{ml}}$$

Donde X es igual a 0.7241 g de Ni(NO₃)₂•6H₂O.

Después de la impregnación, el catalizador se seca 24 horas a temperatura ambiente, luego 24 horas a 100 °C y se calcina 4 horas a 500 °C.

Una vez impregnado el soporte se impregna el molibdeno tomando en cuenta la cantidad de NiO que se impregnó anteriormente:

$$\frac{x}{1.1202\text{g} + x} = 0.12 \quad \therefore x = 0.1527\text{g de MoO}_3$$

Donde x es la cantidad de MoO₃ que se depositará en un gramo de soporte

Entonces:

$$0.1527\text{g de MoO}_3 \cdot \frac{1 \text{ mol de MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \cdot \frac{1 \text{ mol de HMA}}{7 \text{ moles de MoO}_3} \cdot \frac{1235.86\text{g}}{1 \text{ mol de HMA}} = 0.1874 \text{ g de HMA}$$

tomando en cuenta el volumen de impregnación, se requiere por cada 1.66 ml de agua 0.1874g de HMA.

Para preparar 10 ml de esta solución; se debe disolver X g de HMA:

$$X \text{ g HMA} = 10\text{ml} \cdot \frac{0.1874\text{gHMA}}{1.66\text{ml}}$$

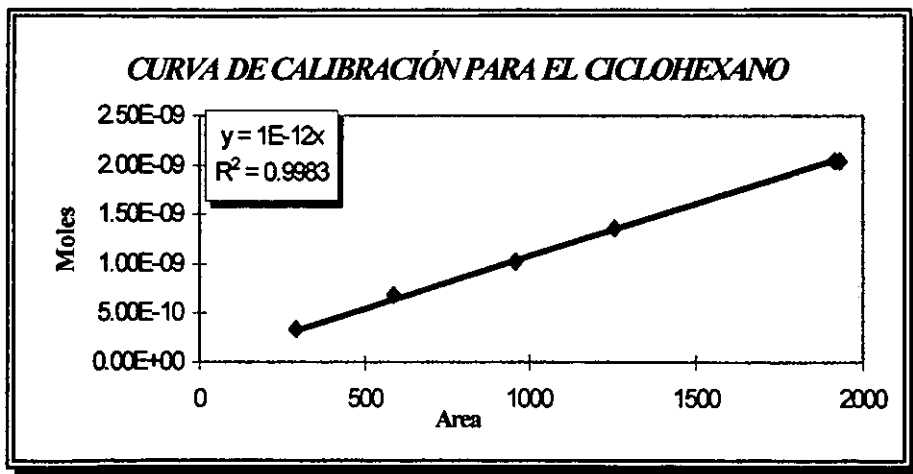
Donde X es igual a 1.13 g de HMA.

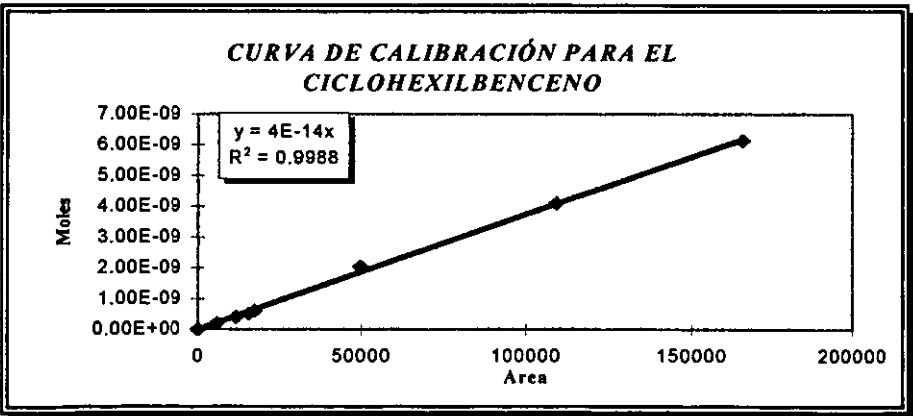
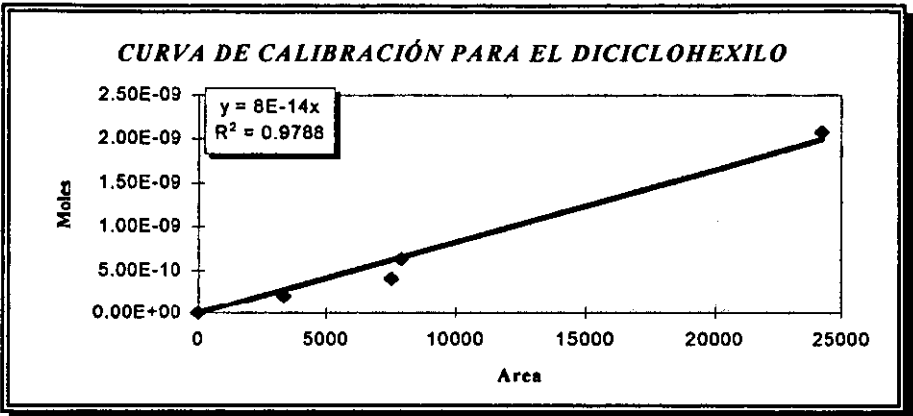
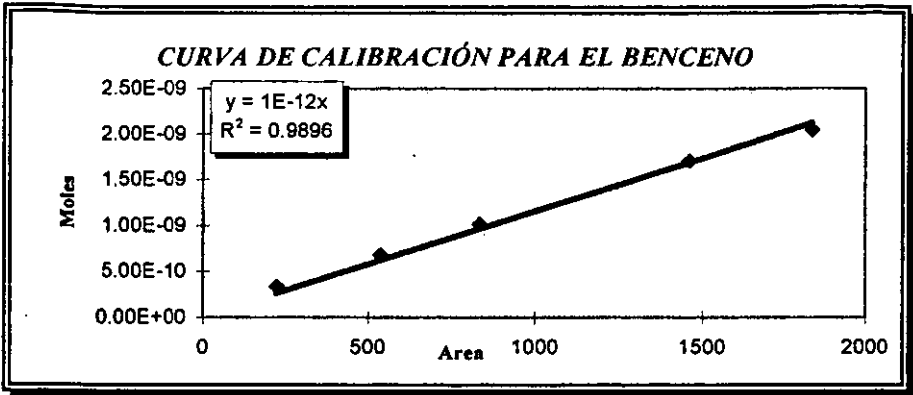
Después de la impregnación, se seca 24 horas a temperatura ambiente luego 24 horas a 100 °C y se calcina 4 horas a 500 °C.

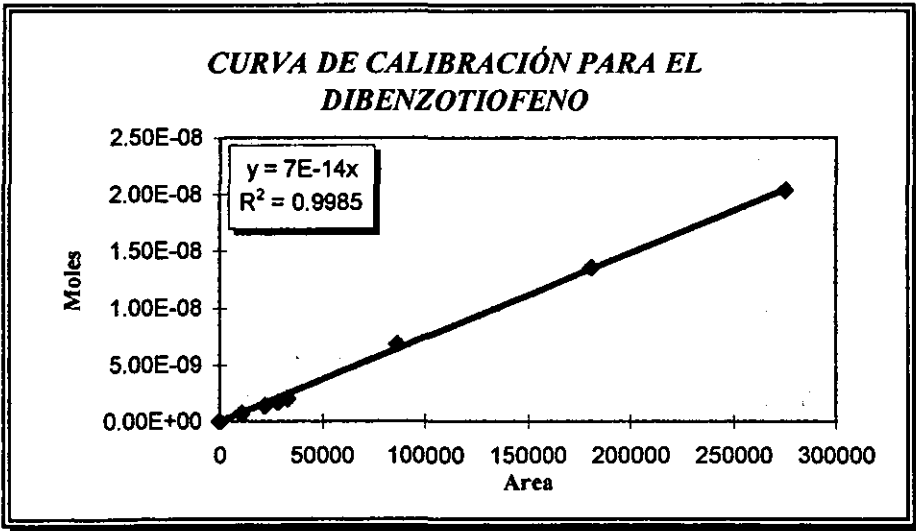
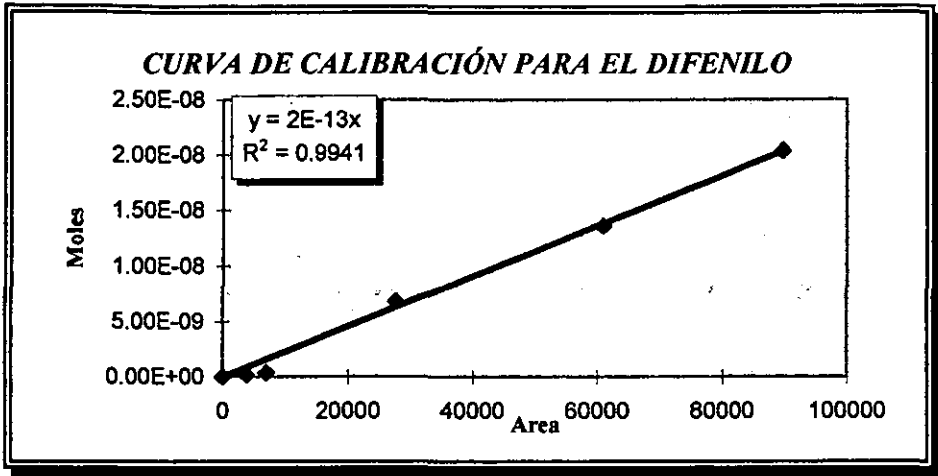
APÉNDICE B

Para el análisis cromatográfico del DBT convertido y de los productos formados fue necesario realizar curvas de calibración para conocer los moles tanto de los productos como del dibenzotiofeno y el n-hexadecano que se tienen en cada inyección. Para tal propósito se inyectaron soluciones con diferentes concentraciones de ciclohexano, benceno, dicitclohexilo, ciclohexilbenceno, difenilo, n-hexadecano y dibenzotiofeno. Las concentraciones inyectadas se seleccionaron en el intervalo de resultados esperados. Las concentraciones inyectadas se transforman a moles y los datos obtenidos de volumen y conteos registrados se trazan para resolver la ecuación de la recta ($y = mx + b$).

Así, obtuvimos las siguientes curvas de calibración, con sus respectivas ecuaciones.







APENDICE C

Para conocer la acidez de cada soporte se utiliza el método de titulación potenciométrica donde se grafican el potencial de la solución (mv) vs. El volumen de n-butilamina agregado (ml) como se observa en el siguiente ejemplo para el SiO₂-ZrO₂.

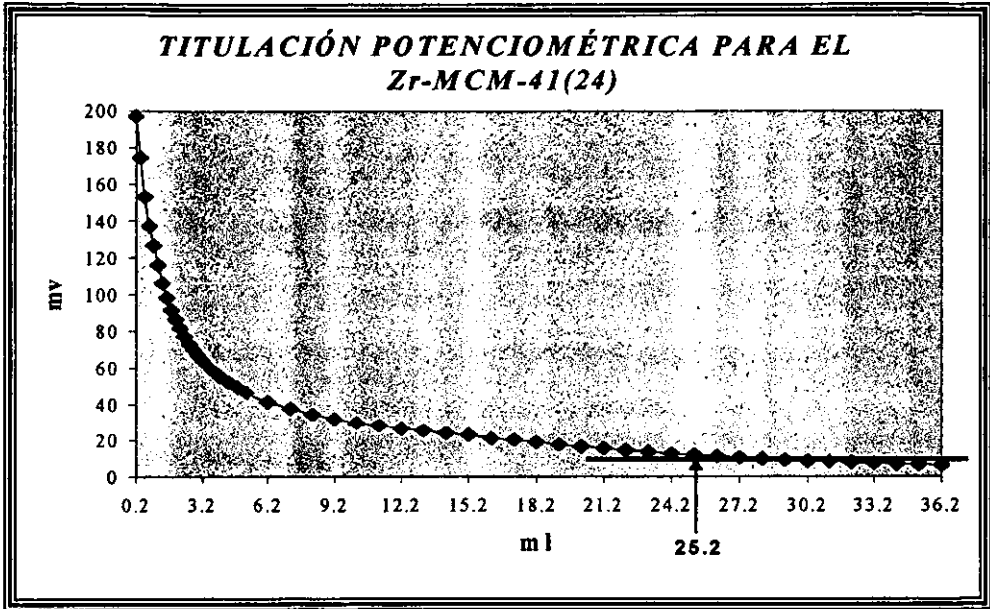


Figura C.1.- Curva de Titulación

Una vez que se sabe cual es el volumen de equivalencia (25.2 ml en este caso) se utilizan las siguientes fórmulas para calcular el número total de sitios ácidos (NTSA) y la densidad de sitios ácidos (ρ_{SA}):

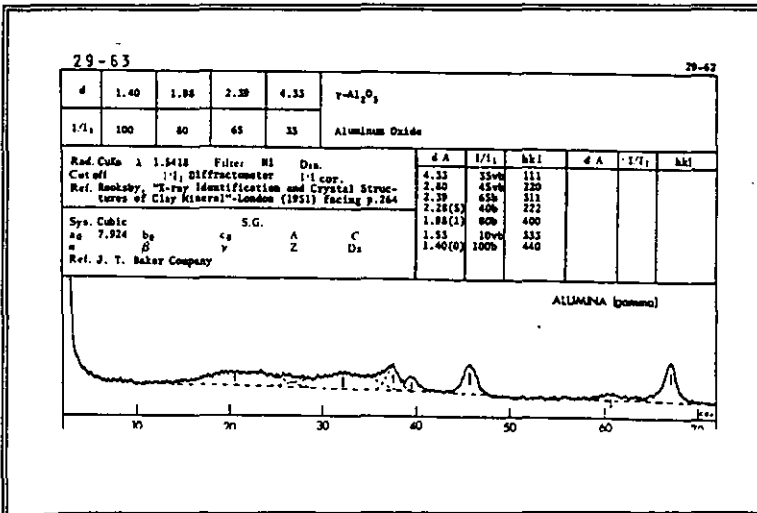
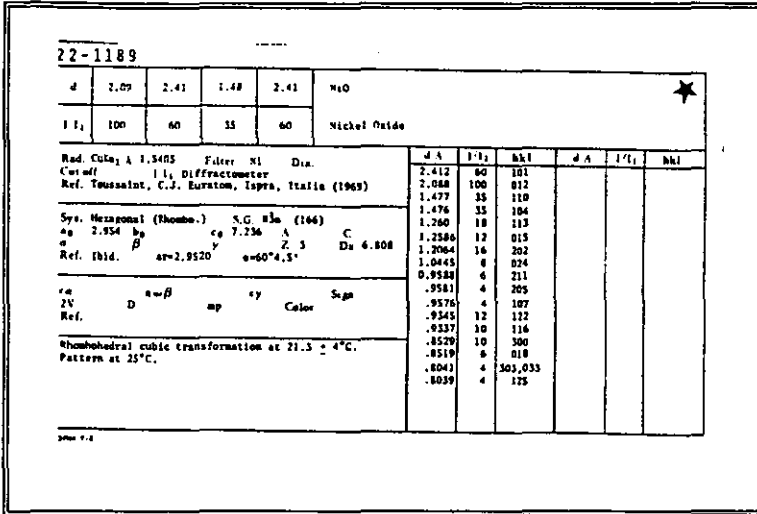
$$NTSA = \frac{C \cdot V_{eq}}{\rho_s} = \frac{0.025 \frac{meq}{ml} \cdot 25.2 ml}{0.15 g} = 4.2 \frac{meq}{g}$$

$$\rho_{SA} = \frac{NTSA}{Area} = \frac{4.2 \frac{meq}{g}}{852.5 \frac{m^2}{g}} = 4.93 \cdot 10^{-3} \frac{meq}{m^2}$$

APENDICE D

15-609		C					
MoO ₃		d Å	Int	hkl	d Å	Int	hkl
Molybdenum Oxide	Molybdite, syn	6.921	36	020	1.7203	2	240
		3.208	77	110	1.6932	5	221
		3.464	36	040	1.6626	10	112
		1.440	31	120	1.6301	9	042
		3.259	100	021	1.6285	9	122
Int. CuKα ₁	λ 1.540598 Filter	3.008	7	130	1.5969	12	171
See ref. 22, 1. Int. Calculated	I ₀	2.703	15	101	1.5869	3	180
Ref. <i>Nat. Bur. Stand. (U.S.) Monogr.</i> , 20 118 (1964)		2.653	26	111	1.5745	2	132
Syn. Orthorhombic	S.G. Pnmm (42)	2.608	3	140	1.5682	11	081
a 3.8630 b 13.856 c 3.6966	A 0.2860 C 0.2668	2.5267	7	041	1.5079	1	142
β 7	Z 4	2.3329	8	131	1.5039	3	260
Ref. <i>Ibid.</i>		2.3088	21	060	1.4776	10	251
λ 4.710 D ₅₀	mp	2.2707	13	150	1.4585	1	181
		2.1311	7	141	1.4432	7	062
The pattern is calculated from published crystal structure data of		1.9952	2	160	1.4337	8	152
Gilberg, L., <i>Ark. Kemi.</i> , 21, 357 (1963); C.A.S.#: 1313-27-5. The		1.9812	8	200	1.4004	4	270
weak intensities differ from those on PDF card 5-308, especially at		1.9385	12	061	1.3931	1	261
hkl's 0 4 0, and 0 6 0. Experimental intensity measurements for a		1.9349	1	151	1.3854	0	110
prey-dried sample support the intensity values in this calculated		1.9051	1	230	1.3558	1	162
pattern. The original published values (a = 3.9628, b = 13.825 and		1.8483	15	002	1.3518	3	202
= 3.6964) that were used by Kilbberg (op. cit.) on his structure		1.8206	9	230	1.3453	3	212
determination were altered to make them consistent with the revised		1.7860	2	022	1.3380	1	191
value of lambda (CuKα ₁) = 1.540598. <i>I</i> ₀ /corundum (calculated) =		1.7705	2	170	1.3096	1	271
.80, for the scale reflection hkl = 0 2 1. F ₀₀ = 127.7 (0.00734).		1.7559	4	141	1.2975	8	232
		1.7324	13	211	1.2788	1	172
see following card							
ICPDS 1985							654

43-104					23-743				
d	3.79	4.01	3.82	6.28	Al ₂ (MoO ₄) ₃				
1/1 ₁	100	60	60	10	Aluminum Molybdenum Oxide				
Rad. CuKα	λ 1.5418	Filter Ni	Dis.	d Å	1/1 ₁	hkl	d Å	1'1 ₁	hkl
Cur ed/	1'1 ₁ diffractometer			6.28	12	200			
Ref. Goldsch, Union Oil Research Center, Brea, Calif.				5.68	20	111			
				4.26	45	102			
				4.01	60	021			
Syn. Orthorhombic	S.G. Pbcm (40)			3.84	50	112			
a ₀ 12.552 b ₀ 8.935 c ₀ 9.044	A C			5.82	60	121			
α β γ	Z 4 D _{2h}			3.79	100	310			
Ref. <i>Ibid.</i>				3.67	14	202			
				3.64	6	220			
				3.50	30	311			
α α = β	mp	Color	Sigs	3.39	60	212			
ZV D				3.18	30	022			
Ref.				3.14	12	400			
				3.08	6	122			
Prepared from Aluminum Nitrate and Ammonium Molybdate				3.07	6	302			
at 400°C.				2.902	30	312			
				2.836	10	222			
				2.814	2	411			
				2.786	14	113			



BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Sergio Fuentes y Gabriela Díaz, Catalizadores ¿La piedra filosofal del siglo XX?, Fondo de Cultura Económica.
2. Anuario Estadístico, PEMEX, (1993).
3. Beck J.S., Vartulli J.C., and Roth J. W., *J. Am. Chem. Soc.*, 14, 10834-10843, (1992).
4. Corma A., *Chem. Rev.*, 97, 2373,-2419, (1997).
5. Corma A., Fornes V., Navarro M. T. and Pérez Pariente J., *J. Catal.*, 148, 569, (1994).
6. Kloetstra K. R. And H. Van Bekkum, *J. Chem. Res. (S)*, 26, (1995).
7. Aufdembrink B. A., Chester A. W., Herbst J. A. And Kresge C. T., *U. S. Patent* 5, 258, 114, 1993.
8. Apelian M. R., Degnan T. F., Marler D. O. And Mazzone D. N; *U. S. Patent* 5, 227, 353, 1993.
9. Del Rossi, Hatzikos G., Huss A., *U. S Patent* 5, 256, 277, 1993.
10. Girgis M., Tsao Y., *Ind Eng. Chem. Res.*, 35, 386 (1996).
11. Corma A., Martínez A., Martínez Soria V. and Monton J. B. J., *J. Catal.*, 153, 25, (1995).
12. Sayari A., *Chemical Mater*, 8, 1840-1852, (1996).
13. Reddy J., Sayari A., *Appl. Catal. A*, 128, 231, (1995).
14. Gontier S., Tuel A., *J. Catal.*, 157, 124, (1995).
15. Beck S. J., Vartulli J., Current Opinion in Solid state and materials science, Vol 1., No. 1., 76-84., 1996.
16. Michel Girgis J. And Gates Bruce, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021-2038, (1991).
17. Gates B. C., Katzer J. R. And Schort A. C. A., *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw Hill, New York, 1979.
18. María López Goerne. "Obtención de soportes y catalizadores por el método sol-gel". Tesis doctorado U.A.M-I.
19. Breyse, J:L: Portefaix and M. Vrinat. *Catal. Today*, 10, (1991).
20. S.P. Ahuja M.L. Derrien and J. F. Le Page, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* Vol. 9, No.3, 272 (1970).

21. C. Gachet, M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. De Mourgues, J. L. Portefaix, M. Vrinat, J. C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M. J. Tilliette, J. Bachelier, D. Cornet, P. Engelhard, C. Gueguen y H. Toulhoat, *Catalysis Today* 4, (1988).
22. D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, E. Payen, S Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot y P. Bonelle, *Catalysis Today*, 4 (1988).
23. M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. De Mourgues, J. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan y P. Bonnelle, *Catalysis Today* 4 (1988).
24. E. Payen, S Kasztelan, J. Grimblot y J.P. Bonnelle, *Catalysis Today*, 4 (1988).
25. J. Laine, J. Brito, J. Gallardo y F. Severino, *J. Catal.*, 91, 64-68, (1985)
26. P. T. Vasudevan, *Catal. Rev.* 38 (2), 175-178, (1996).
27. R. J. H. Voorhoeve y J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.*, 23, 243-252, (1971).
28. R. J. H. Voorhoeve y J. C. M. Stuiiver, *J. Catal.*, 23, 228-235, (1971).
29. R. J. H. Voorhoeve *J. Catal.*, 23, 236-242, (1971).
30. M. Breysse, J. L. Portefaix y M. Vrinat, *Catalysis Today*, 10 (1991).
31. Jenny M. Lewis, Ronald A. Kydd, P. Michael Boorman y Phyllis H. Van Rhyn., *Appl. Catal. A: general*, 84, 103-121 (1992).
32. S. Eijsbouts, J. N. M. Van Gestel, J. A. R. Van Veen, V. H. J. De Beer, y R. Prins, *J. Catal.*, 131, 412-432 (1991).
33. Carl W. Fitz, Jr., y Howard F. Rase, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, 22, 40-44, (1983).
34. Elaine C. Decanio, Jhon C. Edwards Thomas R. Scalzo, David A. Storm and Joseph W. Bruno, *J. Catal.*, 132, 498-511 (1991).
35. Li Dadong, Zhang Xinwei, Li Ke y Chen Jialin., *Natural Petroleum Refiners Association*, AM-92-49.
36. Poncelet G., Martens J., Delmont B., *Preparation of catalysts VI*, Vol 91 Amsterdam-Lausanne-New York-Oxford-Shannon-Tokyo.
37. Barrette. P., Joyner L. G. y Halenda P.P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, (1951).
38. Forni, L; *Catal. Review*, Vol. 8, 65, (1974).
39. Rubbi Cid y Gina Pecci; *Appl. Catal*; 14, 15-21, (1985).
40. Shimada H., Sato T., Yoshimara Y., Hiraishi j., y Nishijima A., *J. Catal.*, 110, 275-284 (1988).