

00582
19

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO



FACULTAD DE QUÍMICA

“SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN
DE CATALIZADORES Ni-Mo-HNaY-
Al₂O₃”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUÍMICAS
(INGENIERIA QUÍMICA):

PRESENTA:
DORA ALICIA SOLIS CASADOS



TESIS CON
FALLA DE COPIADO

MÉXICO, D.F.

2003

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas
UNAM a difundir en formato electrónico e imp.
contenido de mi trabajo recepción.

NOMBRE: Dora Alicia Solis Casados

FECHA: 28 de Febrero 2003

IA: ASMTD



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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).

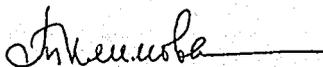
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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

Jurado asignado:

Presidente: Dr. Rafael Herrera Nájera (FQ-UNAM)
Primer Vocal: Dra. Ana Marisela Maubert Franco (UAM-A)
Segundo Vocal: Dr. Marcos Martínez García (IQ-UNAM)
Tercer Vocal: Dra. María Elena Llanos Serrano (IMP)
Secretario: Dr. Pedro Roquero Tejeda (FQ-UNAM)
Primer Suplente: Dra. Julia Aguilar Pliego (UAM-A)
Segundo Suplente: Dra. Margarita Viniegra Ramírez (UAM-I)

Lugar donde se desarrollo la investigación:
Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT), Facultad de Química, UNAM

Asesor del tema:



Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

Sustentante:



M. I. Dora Alicia Solís Casados

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

DEDICATORIAS

A mi hija Samantha,

A mi esposo Leodegario Monroy, a mi madre Xochitl Casados Vda. De Solís, a mis hermanos, a todos mis tíos, primos, sobrinos, familiares y amigos.

A todos mis seres queridos presentes y a los que ya partieron, y a Dios con el cariño y respeto de siempre.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

AGRADECIMIENTOS

Dra. Tatiana Klimova Berestneva asesor de este proyecto de investigación, por estar siempre dispuesta a compartir sus conocimientos y tiempo, por su apoyo, paciencia y contribución para el buen desarrollo y término del trabajo experimental y escrito.

Al comité tutorial

Dr. Jorge Ramírez Solís por sus enseñanzas, comentarios, sugerencias, y tiempo dedicado durante la evaluación del trabajo experimental

Dr. Rafael Herrera Nájera, por sus enseñanzas, comentarios, sugerencias, y tiempo dedicado durante la evaluación del trabajo experimental y por su ayuda para mejorar el escrito de tesis.

Al H. Jurado por sus sugerencias y el tiempo dedicado en la lectura y corrección de este trabajo de investigación.

Al Dr. Marcos Martínez García, por sus observaciones, sugerencias y tiempo dedicado para mejorar el trabajo final.

Al grupo de trabajo de la UNICAT,

Dr. Jorge Ramírez, Dra. Tatiana Klimova, M. I. Rogelio Cuevas García, M. I Horacio González Rodríguez, Dra. Aida Gutierrez, I.Q. Perla Castillo, Dr. Luis Cedeño Caero, C. Argelia Gutierrez Alejandre e Ing. Ivan Puente Lee

Agradezco a cada uno por permitirme el uso de los equipos de cada una de las técnicas que dirigen, asesoría y apoyo en cada uno de los casos respectivos.

Al Dr. Antonio López Agudo por la zeolita HNaY proporcionada para la realización de este trabajo de investigación.

A todos mis compañeros de clase de la UNAM y tesistas de la UNICAT.

M.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna, por el análisis de DRX de polvos de los catalizadores preparados.

A DGEP-UNAM, por la beca otorgada durante la etapa experimental de este proyecto de investigación.

Proyecto FIES 98-118-II "Investigación fundamental para soportar el desarrollo de tecnología de refinación para la reducción de azufre en gasolina" por el apoyo económico otorgado durante la etapa experimental de este proyecto de investigación.

Proyecto DGAPA IN-103102 por el apoyo económico para llevar a cabo el trabajo experimental.

Y a la UNAM, por los proyectos PAEP que me otorgaron apoyo para la asistencia a congresos y compra de material de laboratorio y reactivos durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4

INDICE

Resumen	6
Índice de Abreviaturas	8
1. INTRODUCCION	10
2. ANTECEDENTES	13
2.1 Catalizadores de hidrotratamiento	13
2.2 Estructura de las especies activas	14
2.3 hidrodesulfuración de DBT's	17
2.4 Zeolita Y	25
3. HIPOTESIS	31
4. OBJETIVO	33
5. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
5.1 Preparación de los soportes zeolita-alúmina por el método de peptización	36
5.2 Preparación de los catalizadores	36
5.2.1 Catalizadores Mo/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	37
5.2.2 Catalizadores Ni/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	37
5.2.3 Catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	37
5.3 Caracterización de los soportes y de los catalizadores preparados	40
5.3.1 Composición química (FRX)	40
5.3.2 Propiedades texturales (Fisorción de N ₂)	40
5.3.3 Estructura cristalina (DRX)	46
5.3.4 Estructura fundamental	
Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)	46
Resonancia magnética nuclear ²⁹ Si MAS-NMR	47
5.3.5 Acidez superficial	
TPD NH ₃	48
Termodesorción de Piridina mediante FT-IR	48
5.3.6 Tipo, localización y dispersión de las especies metálicas (Mo y Ni) presentes	
Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)	51
Reducción a temperatura programada (TPR)	51
Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)	52
Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)	52
5.3.7 Cantidad de sitios activos	
Quimisorción dinámica de NO	56
5.3.8 Determinación de la cantidad del coque depositado	

en la superficie del catalizador por análisis térmico (TGA)	57
5.4. Evaluación de la actividad catalítica	58
5.4.1 Activación del catalizador	58
5.4.2 Reacción catalítica	59
Descripción del equipo de reacción	59
Descripción de un experimento en la reacción de HDS de DBT	59
Análisis de productos de reacción mediante cromatografía de gases (CG) y análisis de masas (CG MS)	60
6. RESULTADOS Y DISCUSION	
PARTE 1. Efecto de la cantidad de zeolita en los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	62
6.1. Caracterización de los soportes HNaY(x)-Al ₂ O ₃	62
6.1.1 Composición química (FRX)	62
6.1.2 Propiedades texturales	63
6.1.3 Estructura cristalina (DRX)	66
6.1.4 Relación Si/Al en la red de la zeolita	
Difracción de rayos X de polvos	67
Espectroscopia Infrarroja (FT-IR) en la región fundamental	68
Resonancia magnética nuclear (²⁹ Si MAS NMR)	70
6.1.5 Acidez Superficial (FT-IR Py)	72
6.2 Caracterización de los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	
6.2.1 Propiedades texturales	74
6.2.2 Estructura cristalina	74
6.2.3 Caracterización de especies de Mo	
Espectroscopia Infrarroja (FT-IR)	75
Espectroscopia Raman (FT-Raman)	78
Reducción a temperatura programada	79
6.3 Caracterización de los catalizadores Ni/HNaY(x)-Al ₂ O ₃	
6.3.1 Propiedades texturales	82
6.3.2 Estructura cristalina	83
6.3.3 Reducción a temperatura programada	84
6.4 Caracterización de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-	

Al ₂ O ₃	
6.4.1 Propiedades texturales	87
6.4.2 Estructura cristalina	87
6.4.3 Resonancia magnética nuclear de ²⁹ Si	88
6.4.4 Análisis químico por microscopía electrónica de barrido (SEM)	90
6.4.5 Reducción a temperatura programada	90
6.4.6 Acidez Superficial	92
6.4.7 Caracterización de especies activas	
Microscopía electrónica de alta resolución	94
Quimisorción de NO (FT-IR)	96
Quimisorción dinámica de NO (FT-IR)	97
6.5 Evaluación de la actividad catalítica y distribución de productos	99
Parte 2 Efecto del método de incorporación de la zeolita	
6.6 Caracterización de los catalizadores preparados por diferentes métodos	119
6.6.1 Propiedades texturales	119
6.6.2 Estructura cristalina	120
6.6.3. Relación Si/Al	121
6.6.4. Acidez Superficial	123
6.6.5. Especies metálicas (Reducción a temperatura programada)	123
6.6.6. Microscopía electrónica de barrido (SEM- EDX)	125
6.6.7. Caracterización de catalizadores sulfurados	
Quimisorción dinámica de NO	127
NO quimisorbido (FT-IR)	127
6.7 Evaluación de la actividad catalítica y distribución de productos	128
7. DISCUSION GENERAL	142
8. CONCLUSIONES	149
Apéndice A	152
Apéndice B	154
Apéndice C	156
Apéndice D	159
Apéndice E	162
Apéndice F	164
Apéndice G	165
Apéndice H	164

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Apéndice I	167
REFERENCIAS	169
TRABAJOS PRESENTADOS EN CONGRESOS Y PUBLICACIONES GENERADAS EN EL PRESENTE TRABAJO	172

Publicaciones generadas del presente trabajo

1. Preparation and characterization of HNaY-alúmina supports and their impregnated Mo catalysts.

Tatyana Klimova, Dora Solís, Jorge Ramírez and A. López Agudo.

Hydrotreatment and Hydrocracking of Oil fractions
Studies in Surface Science and Catalysis 127, (1999) 373-376.

2. Estudio de la desaluminización de la zeolita Y durante la incorporación en matriz de alúmina por el método de peptización.

Klimova T., Solís D., Ramírez J.

Proceedings del VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, Abril 25-30, 1999, Monterrey, N.L. México, pág. 123-127.

3. NiMo/HNaY(x)- Al₂O₃ Catalysts for hydrodesulphurization of hindered dibenzothiophenes: Effect of the preparation method

Klimova, Solís D., Ramírez J., and A. López-Agudo

Studies in Surface Science and Catalysis 143, (2002) 267-275.

4. Caracterización de soportes a base de zeolita Y en matriz de alúmina.

Klimova T., Solís-Casados D. A., Ramírez-Solís J. F.

Avances en Ingeniería Química 9, 25-28 (2001)

5. HDS profunda sobre catalizadores sulfurados NiMo soportados en HNaY(x)- Al₂O₃: Efecto del método de incorporación de zeolita Y.

Enviado para su publicación en Avances en Ingeniería Química, 2000

6. Comportamiento de Catalizadores bifuncionales NiMo-HNaY-Al₂O₃ en la HDS de dibenzotiofenos

Klimova, Solís D., Ramírez J., y A. López-Agudo

Enviado para su publicación en la revista IMIQ, 2002

Participación en Congresos

1. Estudio de la desaluminización de la zeolita Y durante la incorporación en matriz de alúmina por el método de peptización.

Klimova T., Solís D., Ramírez J.

VII Congreso Iberoamericano de Química Inorgánica, Abril 25-30, 1999, Monterrey, N.L. México.

2. Caracterización de soportes a base de zeolita Y en matriz de alúmina.

Tatiana Klimova, Dora Solís y Jorge Ramírez

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

- XX encuentro nacional de la AMIDIQ, ponencia por contribución, Puerto Vallarta, Jal., 11-14 de mayo de 1999, pág. 95-96.
3. HDS profunda sobre catalizadores NiMo soportados en HNaY(x)-Al₂O₃: Efecto del método de incorporación de zeolita Y.
Tatiana Klimova, Dora Solís y Jorge Ramírez
XXI encuentro nacional de la AMIDIQ, ponencia por contribución, México, 23-26 de Mayo del 2000, Guanajuato, Gto., pág. 5-6
 4. Catalizadores NiMo soportados sobre HNaY(X)-Al₂O₃ para HDS de DBT's.
Tatiana Klimova, Dora Solís y Jorge Ramírez.
XXII encuentro nacional de la AMIDIQ, ponencia por contribución, Mazatlán Sin., México, 1-4 de Mayo de 2001 pág. 107-108
 5. NiMo catalysts supported on HnaY(x)-Al₂O₃ composites for hydrodesulphurization of hindered dibenzothiophenes
T. Klimova, D. Solís, J. Ramírez
17th North American Catálisis Society Meeting, June 3-8, 2001, Toronto, Ontario, Canada, Poster Programm, P-92
 6. Reducibilidad de las fuses metálicas Ni, Mo y NiMo soportadas en zeolita Y-Alúmina.
Dora Solís, Tatiana Klimova y Jorge Ramírez.
IV Seminario Nacional de catálisis heterogénea, Patzcuaro Mich., 21-25 de Noviembre de 1999.
Revista de la ACAT, A.C. vol 2, No. 1, 1999.
 7. Preparation y characterization of HNaY-alúmina supports and their impregnated Mo catalysts.
Tatyana Klimova, Dora Solís, Jorge Ramírez and A. López Agudo.
2nd. International symposium, hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions.
Poster por contribución Bélgica.
 8. NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ Catalysts for hydrodesulphurization of hindered dibenzothiophenes: Effect of the preparation method
Klimova, Solís D., Ramírez J., and A. López-Agudo
8th International Symposium. Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysts. Septiembre 9-12, 2002, Louvain-la-Neuve, Belgium.
 9. Comportamiento de Catalizadores bifuncionales NiMo-HNaY- Al₂O₃ en la HDS de dibenzotiofenos
Klimova, Solís D., Ramírez J., y A. López-Agudo
Convención Nacional IMIQ, Octubre 2002

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

RESUMEN

En la actualidad para satisfacer la demanda de combustibles es necesario procesar crudos cada vez más pesados, con altos contenidos de los compuestos de azufre más refractarios, tales como: 4-metildibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno. Para remover el azufre en estos compuestos, se usan actualmente catalizadores convencionales $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, sin embargo, estos catalizadores no son suficientemente activos en la eliminación de azufre de estas moléculas. Para mejorar el desempeño del catalizador tradicional NiMo soportado en alúmina se propone adicionarle la zeolita Y, obteniendo así nuevos catalizadores bifuncionales (funcionalidades metálica y ácida).

La hipótesis de este trabajo consiste en que la adición de diferentes cantidades de zeolita Y en el catalizador de hidrotratamiento permitirá balancear las funciones metálica y ácida, logrando así su optimización en función de la fracción del crudo a tratar. Sin embargo, a la fecha no se tiene el conocimiento sobre la cantidad óptima de la zeolita en la formulación, ni tampoco sobre el mejor método de preparación de catalizadores con zeolita. El objetivo principal del presente trabajo es estudiar el efecto que tiene la cantidad de zeolita en la formulación $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -zeolita Y y el método de su preparación sobre las características de las funciones metálica y ácida y, en su turno, sobre el comportamiento catalítico en la HDS de moléculas refractarias (DBT y 4,6-DMDBT).

Para cumplir con este objetivo se prepararon dos series de catalizadores: en la primera serie el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ fué modificado con diferentes cantidades de zeolita Y (0, 5, 10 y 20% en peso); en la segunda serie los catalizadores con 20 % en peso de zeolita Y fueron preparados mediante diferentes procedimientos. Los resultados obtenidos para la primera serie de catalizadores indican que la cantidad de sitios ácidos de Brönsted crece con el incremento del contenido de zeolita. Al mismo tiempo aumenta la aglomeración de especies metálicas (Mo y Ni) lo que produce una disminución significativa del número de sitios activos sobre el catalizador sulfurado. La actividad catalítica en la HDS de DBT's disminuye al adicionar 5 % en peso de zeolita al catalizador convencional y posteriormente aumenta con el incremento de la cantidad de zeolita a 10 y 20 % en peso. Este comportamiento junto con el análisis de productos obtenidos por CG y CG-MS, indican que ambas funcionalidades metálica y ácida participan en las transformaciones de DBT's. La función metálica es responsable por las reacciones de hidrodesulfuración, cuando la función ácida proporcionada por la zeolita promueve principalmente las transformaciones de DBT's y productos de su desulfuración mediante reacciones de craqueo, isomerización, alquilación y transalquilación. Con respecto al método de preparación del catalizador se observó que éste también afecta las características de las funciones metálica (dispersión y localización de las especies de Ni y Mo) y ácida (número y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted): lo que cambia la relación de ambas funcionalidades y afecta la actividad y selectividad del catalizador. El catalizador más activo de la segunda serie fue el de $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY-M}$ preparado mediante mezclado mecánico del catalizador convencional y la zeolita Y. Todo lo anterior ilustra la importancia que tiene el contenido de zeolita y el método de preparación del catalizador para el desempeño catalítico de formulaciones Ni-Mo-HNaY- Al_2O_3 .

ABSTRACT

At the present time to satisfy the demand of fuels it is necessary to process heavier crudes, with high contents of the most refractory sulfur compounds, such as: 4-metyldibenzothiophene and 4,6-dimetyldibenzothiophene. In order to remove sulfur from these compounds, conventional Ni(Co)Mo/Al₂O₃ catalyst is used, nevertheless. these catalysts are not sufficiently active in the sulfur elimination from these molecules. In order to improve the performance of the traditional NiMo catalyst supported on alumina, we propose to add zeolite Y into the formulation, thus obtaining new bifunctional catalysts (metallic and acidic functionalities).

The hypothesis of this work consists in that the addition of different contents of zeolite in the hydrotreatment catalyst will allow to balance the metallic and acidic functionalities, with the possibility to reach the optimum balance depending on the fraction of the crude to treat. Nevertheless, there is no knowledge about the optimum amount of the zeolite in the formulation, neither the best method of preparation of the catalyst. The principal objective of the present work is to study the effect that the zeolite content and the preparation method have on the characteristics of the metallic and acidic functionalities and, on the catalytic behavior in the HDS of refractory molecules (DBT and 4,6-DMDBT).

In order to fulfill this objective, two series of catalysts were prepared: in the first one, the NiMo/Al₂O₃ catalyst was modified with different amounts of zeolite (0, 5, 10 and 20 wt %) and; in the second one, the catalysts with the same zeolite content (20 wt %) were prepared by means of different procedures. The results obtained for the first series of catalysts indicate that the amount of Brönsted acid sites increases with the zeolite content. At the same time, the increase of the agglomeration of metallic species (Mo and Ni) accompanied by a significant decrease of the active sites number takes place on the sulfided catalyst. The catalytic activity in the HDS of DBT's decrease when adding 5 wt % of zeolite into the conventional catalyst and later it increases with the zeolite content to 10 and 20 % wt. This behavior with the analysis of the obtained product by CG and CG-MS, indicates that both functionalities metallic and acidic participate in the transformations of DBT's. The metallic function is responsible for the hydrodesulfurization reactions, and the acidic function provided by the zeolite mainly promotes the transformations of DBT's and products of its desulfurization via cracking reactions, isomerization, alkylation and trans-alkylation reactions. Regarding to the method of preparation of the catalysts, it was observed that this one affects the characteristics of the metallic function (of the Mo and Ni and location and dispersion species) and also the acidic function (number and strength of Brönsted acidic sites): the proportion of both functionalities changes and affects the activity and selectivity of the catalyst. The most active catalyst was the one prepared by means of mechanical mixing of the conventional catalyst and the zeolite (NiMo/Al₂O₃) + HNaY-M. This illustrates the importance that the zeolite content and the method of the preparation of the catalyst have on the catalytic performance of Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃ formulations.

INDICE DE ABREVIATURAS

Å	angstroms
Al ₂ O ₃	alúmina
BET	Brunnauer-Emmet-Teller
BF	bifenilo
BINDER	gel de alúmina
BJH	Barret-Joyner-Halenda
BZ	benceno
CG	cromatografía de gases
CG-MS	cromatografía de gases con espectrometría de masas
CH	ciclohexano
CHB	ciclohexilbenceno
cm ³	Centímetros cúbicos
DBT	dibenzotiofeno
DBT's	dibenzotiofenos
DCH	diciclohexilo
DFT	Teoría de la densidad funcional
DH-DBT	dihidrodibenzotiofeno
DMBF	dimetilbifenilo
DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
DMDCH	dimetildiciclohexilo
DR	Dubinín Raduskevich
DRX	difracción de rayos X
DSD	desulfuración directa
EV	electrón volts
FRX	fluorescencia de Rayos X
FT-IR	espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier
FT-IR NO	espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier de NO
FT-IR Py	espectroscopia de Infrarrojo por transformada de Fourier de Piridina
FT-Raman	espectroscopia Raman por transformada de Fourier
HDN	hidrodenitrogenación
HDS	hidrodesulfuración
HDT	hidrotratamiento
HHDBT	hexahidrodibenzotiofeno
HHDMDBT	hexahidrodimetildibenzotiofeno
HMA	heptamolibdato de amonio
HNaY	zeolita Y ácida
HREM	microscopia electrónica de alta resolución
HYD	hidrogenación
HZSM-5	zeolita ZSM-5 ácida
ISOM	isomerización
IUPAC	Unión internacional de química pura y aplicada
JCPDS	Join Committe of powder diffraction standars
m	metros
MCH	metilciclohexano

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

MCHT	metilciclohexiltolueno
MDBT	4-metildibenzotiofeno
mg	miligramos
min	minutos
ml	mililitros
mol	moles
MPa	megapascuales
NaY	zeolita Y sódica
nm	nanómetros
P	presión
P.L.	productos ligeros
P.P.	productos pesados
r_0	Velocidad de reacción inicial
^{29}Si MAS NMR	resonancia magnética nuclear de Si, espín de ángulo mágico
SEM-EDX	microscopía electrónica de barrido con análisis químico
STP	condiciones estándar de temperatura y presión
TGA	análisis termogravimétrico
THDBT	tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	tetrahidrodimetildibenzotiofeno
TOL	tolueno
TPD-NH ₃	desorción a temperatura programada de amoníaco
TPR	reducción a temperatura programada
USY	zeolita Y ultraestable

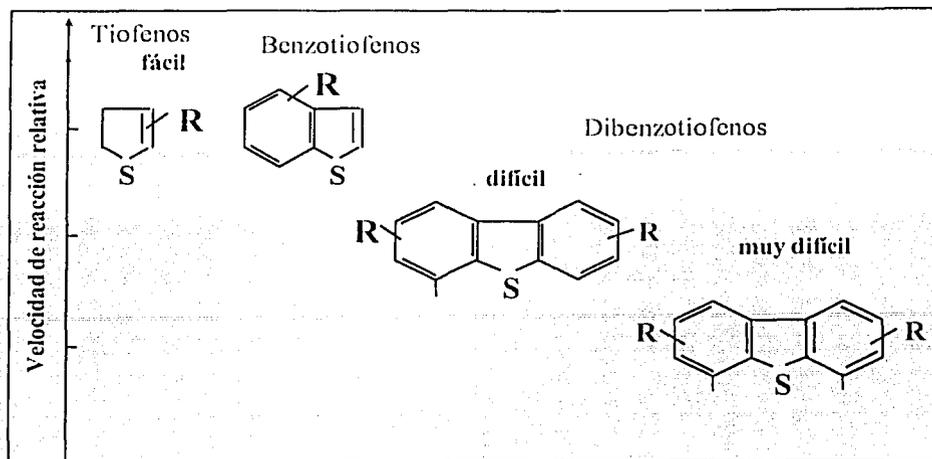
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente la industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas impuestas por el interés por proteger al medio ambiente disminuyendo el contenido de azufre, metales y compuestos aromáticos en los combustibles.

Por otra parte se observa un deterioro en la calidad del petróleo crudo que alimenta a dicha industria, ya que las concentraciones de compuestos de azufre, nitrógeno, oxígeno, metales y aromáticos son cada vez más altas. Debido a que la mayoría de las reservas del crudo son de petróleo pesado, con un mayor contenido de contaminantes, los procesos de hidrot ratamiento (HDT) tienen una importancia aún mayor en los procesos de refinación, esta problemática ha impulsado el estudio y desarrollo de catalizadores de hidrot ratamiento con una alta actividad hacia la desulfuración de las moléculas que contienen azufre, tales como el dibenzotiofeno (DBT) y sus derivados alquil-sustituidos: 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) [1, 2] (esquema 1) y este azufre presenta una mayor dificultad para su eliminación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 1. Reactividad de diferentes moléculas tiofénicas.

El azufre en las moléculas de DBT's alquil-sustituidos no puede ser removido completamente usando las formulaciones comunes como Ni(Co)Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [2, 3]. La extremadamente baja reactividad de las moléculas 4-MDBT y 4,6-DMDBT es atribuida al impedimento estérico que existe entre los grupos metilo de la molécula de DBT y los sitios activos del catalizador. Se observó que la hidrogenación de la molécula metil-sustituida antes de la remoción del azufre lleva a evitar el problema estérico y facilita la reacción de HDS [4, 5].

Otra posibilidad de incrementar la desulfuración de la molécula 4,6-DMDBT es el uso de catalizadores para hidrodesulfuración (HDS) que contienen zeolitas [6, 7]. Por este motivo muchos investigadores han incorporado pequeñas cantidades de zeolita a los catalizadores convencionales, obteniendo con esto un aumento en la actividad catalítica. En este caso la desulfuración se lleva a cabo más fácilmente después de la eliminación de los grupos metilo de las posiciones 4 y 6 (esquema 14, Pág. 24) o la migración inter e intramolecular de estos grupos sobre la estructura de dibenzotiofeno (esquemas 13 y 15 Págs. 23 y 25). Estas reacciones se llevan a cabo sobre los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita dando lugar a la formación de intermediarios que contienen S pero que pueden ser desulfurados sobre la fase activa de MoS_2 con una mayor facilidad que el DBT inicial. Lo anterior indica que para un buen funcionamiento del catalizador bifuncional NiMo/ Al_2O_3 modificado con zeolita, es muy importante el balance que existe entre el desempeño de los sitios ácidos de la zeolita y los sitios activos del catalizador convencional. Este balance puede ser modificado cambiando la proporción de la zeolita en el catalizador convencional. Además, se debe de tomar

en cuenta que el número y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted también puede ser afectada por el método seleccionado para incorporar la zeolita a la formulación convencional (antes o después de depositar los metales activos (Ni y Mo), con o sin el uso de binder, etc.). A la fecha, no existen reportes sobre el efecto que tienen la cantidad de zeolita adicionada a los catalizadores NiMo/ γ -alúmina y el método de preparación sobre el comportamiento catalítico.

Por estos motivos y con el objetivo de contribuir en el conocimiento sobre la influencia que ejercen las zeolitas sobre el proceso de HDS, se estudiaron primero las propiedades fisicoquímicas y el comportamiento de una serie de catalizadores con diferentes cantidades de zeolita HNaY incorporada en alúmina, sobre la que se depositaron los metales (molibdeno y níquel). En este caso la caracterización de las especies activas (Mo y Ni) sobre el soporte (zeolita-alúmina), así como la caracterización de los sitios ácidos de Brönsted del componente zeolítico de la formulación, nos permitió entender mejor el comportamiento de los catalizadores de HDS soportados en formulaciones compuestas por zeolita-alúmina. Posteriormente se preparó otra serie de catalizadores con el mismo contenido de zeolita (20 % en peso) utilizando diferentes métodos para incorporar la zeolita, donde se estudió el efecto del método de preparación sobre las funcionalidades metálica y ácida del catalizador y su comportamiento en la HDS de moléculas refractarias tales como DBT y 4,6-DMDBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2. ANTECEDENTES

2.1. Catalizadores de hidrotratamiento

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) comprenden una variedad de procesos de hidrogenación catalítica en los cuales se saturan hidrocarburos y se remueven átomos de S, N, O y diferentes metales contenidos en el petróleo. Los catalizadores comúnmente empleados para remover estos átomos se basan en metales como Mo o W promovidos con Ni ó Co y soportados en un material de área superficial grande, tradicionalmente γ -alúmina [8].

2.1.1. Composición de los catalizadores de hidrotratamiento

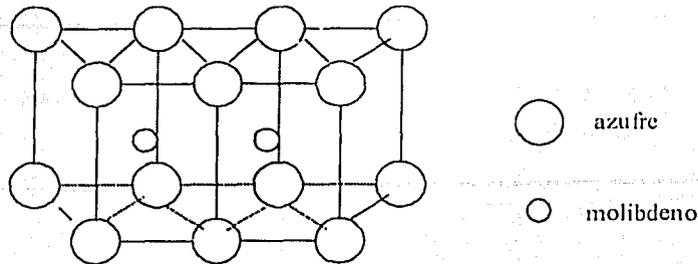
Tradicionalmente estos catalizadores están constituidos por el soporte (alúmina, sílica, etc.), el promotor (Ni ó Co) y un componente activo (MoS_2 , WS_2). El soporte catalítico se considera como un factor de gran importancia para la distribución del componente activo ya que la naturaleza del soporte tiene una gran influencia en la estructura y propiedades superficiales del catalizador [8]. El promotor tiene como objetivo mejorar la actividad y selectividad del catalizador o estabilizar al agente catalítico para prolongar su vida, generalmente está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por si mismo muy poca actividad catalítica. El componente activo (MoS_2 , WS_2) tiene como función efectuar la eliminación del átomo no deseado (S, N, O ó metales).

Generalmente los catalizadores comerciales se preparan por impregnación acuosa del soporte de γ -alúmina con soluciones de las sales de molibdeno y de níquel y antes de ser usados se someten a un pretratamiento que consiste en la calcinación y sulfuración, que se llevan a cabo para tener el precursor del catalizador en su fase oxidada, la cual se transforma a la fase sulfurada, que es la fase activa para la hidrodesulfuración.

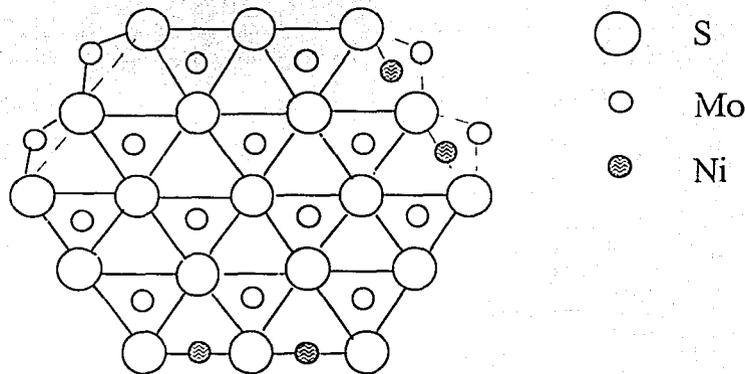
2.2. Estructura de las especies activas

Aunque los catalizadores bimetalicos tales como Ni(Co)Mo soportados en alúmina se han usado por muchos años, la naturaleza y estructura de las especies activas aún no están bien definidas. Sin embargo, los esquemas 2 y 3

presentan en una forma esquemática las estructuras de MoS₂ [9] y de la fase mixta NiMoS [10].

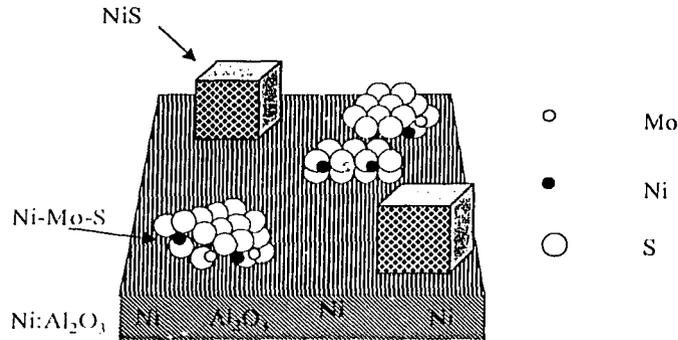


Esquema 2. Estructura plana del MoS₂ [D. Duayne, 9].

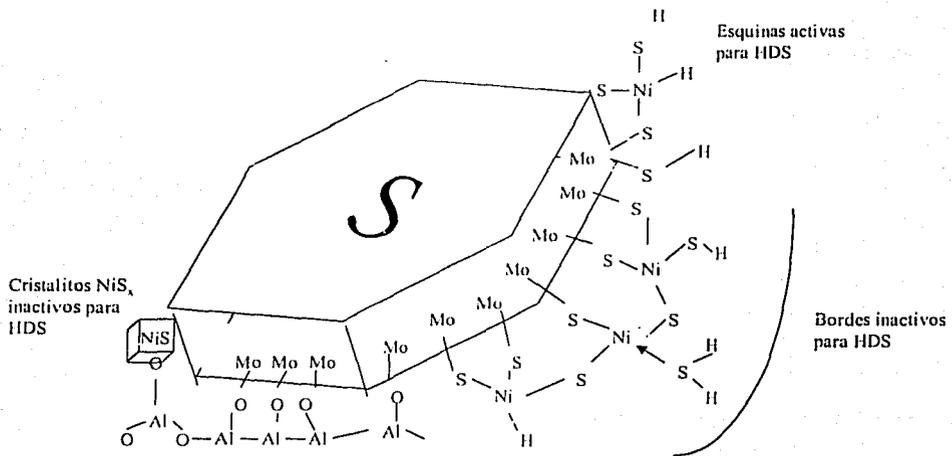


Esquema 3. Estructura del MoS₂ promovido con Ni en el estado sulfurado [N. Startsev, 10].

De acuerdo con este modelo, la mayoría de las especies activas están en una monocapa en pequeños cristales de MoS₂ enlazados a la superficie, y el promotor decora los bordes de estos cristales, tal como se ilustra en los esquemas 3 y 4. En este caso la mayoría de los sitios activos están adicionados con Co ó Ni en forma de nuevas especies, en las cuales el Co ó el Ni están enlazados a los bordes de los cristales de MoS₂ a través de puentes de azufre. La fase obtenida se denomina Ni-Mo-S. Topsøe menciona que existen 2 o 3 tipos de sitios activos [10], que han sido denominados como "sitios borde" y "sitios esquina" y son relativos a la posición del átomo promotor en la periferia del cristal de MoS₂ (esquema 5).



Esquema 4. Naturaleza de las fases de níquel [D. Duayne, 9].

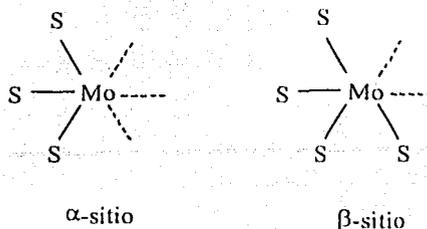


Esquema 5. Modelo del cristalito Ni-Mo-S [D. Duayne, 9].

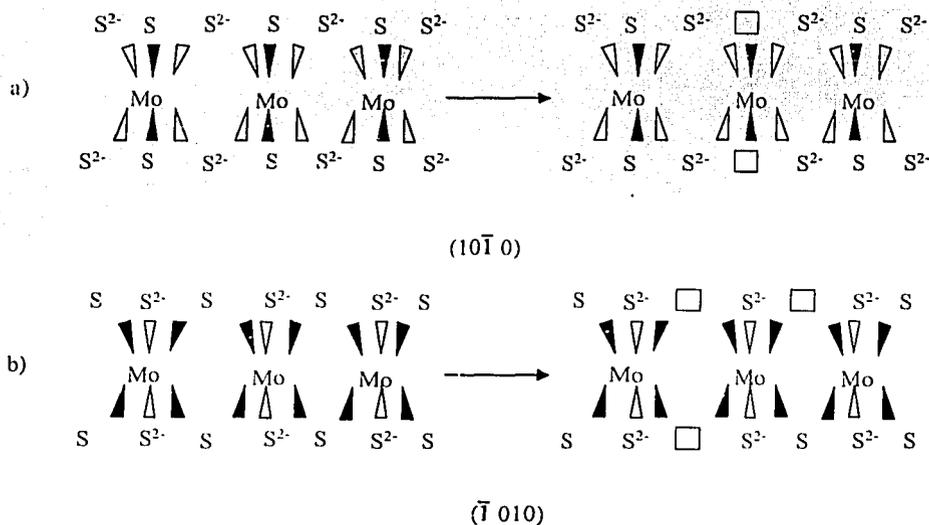
De acuerdo con lo reportado en el esquema 5, la postulación de Topsøe [9,10], dice que los sitios Borde son responsables de la actividad de hidrogenación, y los sitios Esquina son los responsables de la extracción directa de azufre. Por lo tanto, habrá más sitios esquina cuando el MoS₂ se encuentra en monocapa que cuando se aglomera en multicapas donde abundarán los sitios Borde.

Okamoto describe la diferencia entre ambos tipos de sitios [11], donde se define que hay sitios con 3 y 2 vacancias, localizados en los bordes y esquinas del MoS₂, nombrándolos en este caso, como sitio- α y sitio- β (esquema 6). Asumiendo una estructura hexagonal para el MoS₂, los bordes

están formados de los planos $(10\bar{1}0)$ y $(\bar{1}010)$. En el caso del plano $(\bar{1}010)$ se producen sitios α , mientras que en el plano $(10\bar{1}0)$ se producen sitios β (esquema 7).



Esquema 6. Sitios α y β propuestos en catalizadores de molibdeno sulfurados [Y. Okamoto, 11].



Esquema 7. Dibujo esquemático de los planos $(10\bar{1}0)$ y $(\bar{1}010)$ en el MoS_2 [Y. Okamoto, 11].

Después de numerosas investigaciones Okamoto [11] sugiere que con la aglomeración y crecimiento del MoS_2 , en el borde el plano $(\bar{1}010)$ se hace más importante que el plano $(10\bar{1}0)$. Wambeke [12] sugiere que los sitios con triples vacancias (sitios- α) son los responsables de la hidrogenación, mientras

que los sitios con doble vacancia (sitios- β) hacen la desulfuración.

Estos datos indican las diferencias que existen entre los sitios activos para HDS y HYD, por lo que cada tipo de sitio debe tener las funciones indicadas a continuación [3]:

Para la hidrogenación,

-Debe haber al menos una vacancia que absorba el sustrato a través de al menos uno de sus anillos aromáticos;

-Una vacancia que adsorba un átomo de hidrógeno con un carácter de hidruro;

-Un átomo de S en la vecindad que adsorba un átomo de hidrógeno como un protón;

Para la extracción directa de azufre,

-Una vacancia que adsorba el dihidro-, tetrahidro-, o hexahidrointermediario;

-Una vacancia para activar (centro tipo Lewis) y retener el átomo de azufre;

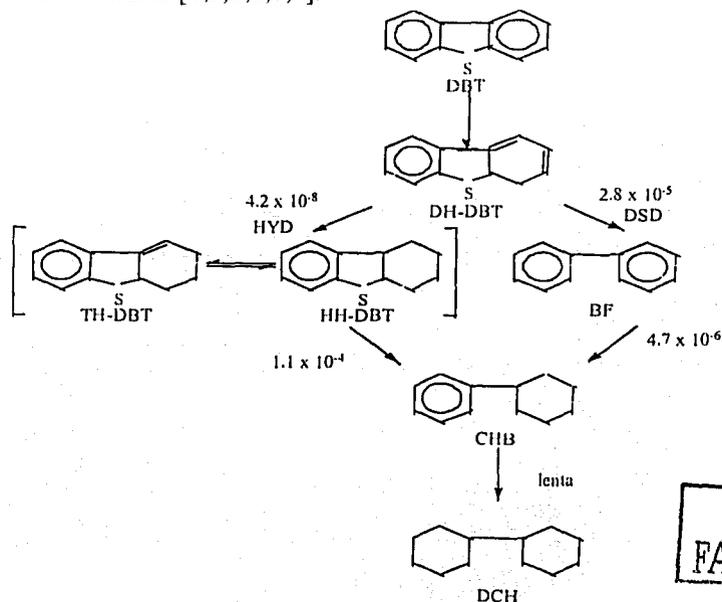
-Un átomo de S^{2-} actuando como sitio básico.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

2.3. Hidrodesulfuración de DBT's

La remoción de azufre de gasolinas y de algunos cortes del petróleo es necesaria debido a las especificaciones cada vez más estrictas en diversos países por disminuir los contaminantes. El análisis cromatográfico de los gasóleos hidrotratados muestra que los alquildibenzotiofenos y particularmente el 4,6-dimetildibenzotiofeno son los compuestos de azufre más difíciles de descomponer. En la actualidad para la hidrodesulfuración de estos compuestos se usa el catalizador bimetalico (Ni-Mo- Al_2O_3) cuya estructura ha sido descrita anteriormente.

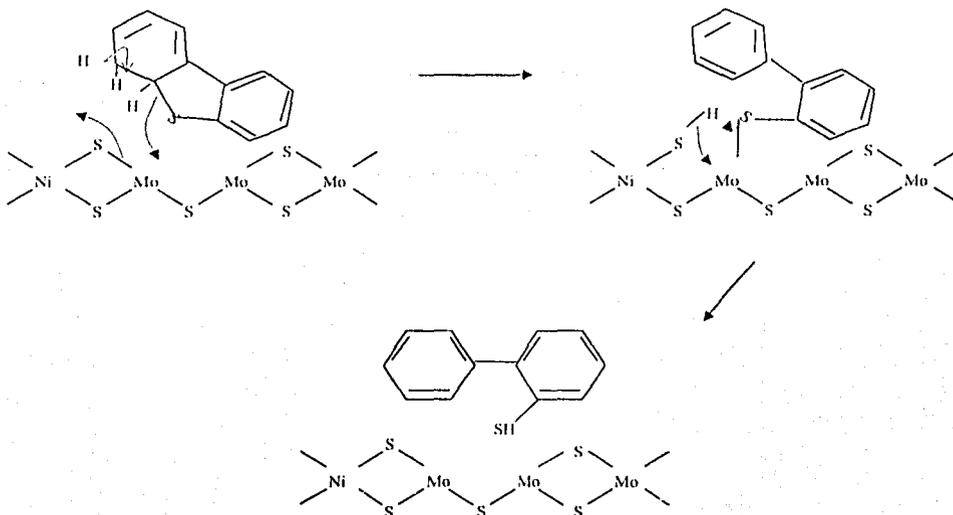
El desarrollo catalítico del catalizador NiMo/ Al_2O_3 en la HDS de DBT fue reportado por Knudsen y Bataille [1,3], donde mencionan que existen dos rutas posibles de reacción que llevan a la remoción del azufre en esta molécula de DBT. Estas rutas se presentan en el esquema 8. La primera ruta es la "extracción" directa (hidrogenólisis) del átomo de azufre de la molécula (desulfuración directa, DSD), que da como producto el bifenilo (BF). La segunda ruta es la prehidrogenación de un anillo aromático que sigue por la eliminación del átomo de azufre (ruta de HYD) que da como producto el ciclohexilbenceno (CHB). Diversas pruebas han demostrado que la reacción de HDS para DBT se lleva a cabo preferencialmente a través de la ruta de desulfuración directa [1,3,5,6,7,9].



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

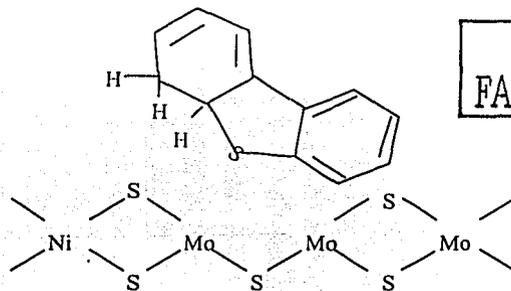
Esquema 8. Reacción de HDS de DBT, en un catalizador Ni-Mo- Al_2O_3 [K. G. Knudsen, 1].

Para la ruta de desulfuración directa, una manera de obtener el rompimiento del enlace C-S y obtener el bifenilo es mediante la hidrogenación de uno de los dobles enlaces en la vecindad del átomo de azufre para obtener un producto dihidrogenado y entonces abrir el enlace C-S por un proceso de eliminación (esquema 9). Y posteriormente el enlace C-S restante se rompe por el mismo mecanismo.



Esquema 9. Mecanismo de rompimiento del enlace C-S en la ruta de DSD [F. Bataille, 3].

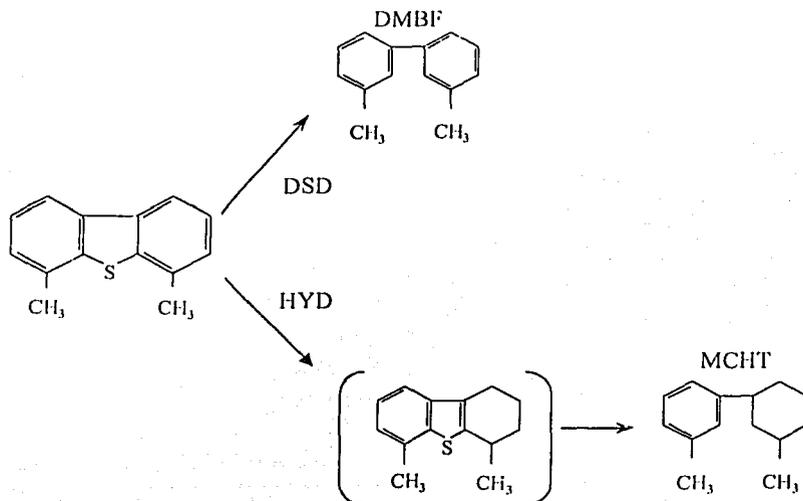
En la ruta de HYD, la hidrogenación de un anillo aromático está involucrada y posteriormente el rompimiento de un enlace C-S, para después hidrogenar completamente uno de los anillos y eliminar posteriormente el azufre en forma de H_2S , dando lugar a la formación de ciclohexilbenceno. La aproximación de la molécula al sitio activo para la desulfuración vía hidrogenación previa se muestra en el esquema 10.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema 10. Aproximación del dihidrointermediario de DBT al sitio activo de HYD [F. Bataille, 3].

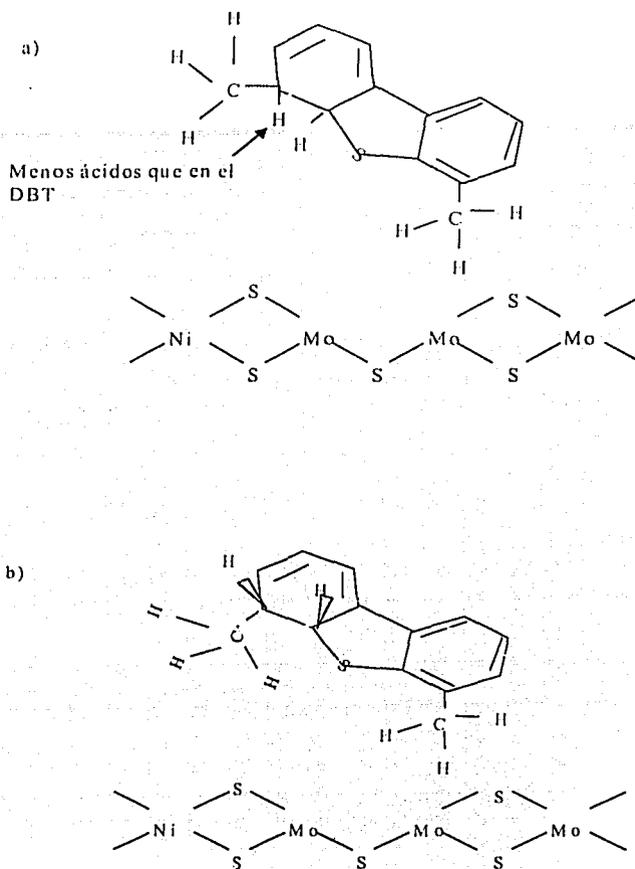
El desarrollo catalítico del mismo catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la HDS de la molécula 4,6-DMDBT también fue reportado por Knudsen y Bataille [1,3], donde las rutas de reacción que llevan a la remoción del azufre de esta molécula son similares a las observadas para la molécula de DBT. La extracción directa de azufre lleva a compuestos del tipo dimetilbifenilo (3, 3') y la ruta de desulfuración vía hidrogenación previa lleva a la obtención de compuestos del tipo metilciclohexiltolueno (esquema 11). Sin embargo, la actividad catalítica es 5 ó 6 veces menor en la HDS de 4,6-DMDBT en relación a la actividad observada para el DBT.



Esquema 11. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT, en un catalizador Ni-Mo- Al_2O_3 [C. Kwak, 18].

En este caso la razón de la baja reactividad del catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se atribuyó al problema estérico que presentan los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 de DMDBT. Los grupos metilo no permiten que el átomo de azufre de la molécula 4,6-DMDBT se coordine con el sitio activo (CUS) sobre la superficie de MoS_2 , lo que impide la reacción hacia la formación de Bifenilo. Sin embargo este problema no existe en el caso de la HDS vía hidrogenación previa. De acuerdo con algunos autores [3,5,13], esto puede estar relacionado con la adsorción plana de la molécula de 4,6-DMDBT durante la hidrogenación, donde la presencia de los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 no presenta el impedimento estérico.

De esta manera la reacción de la HDS de la molécula 4,6-DMDBT tiene su principal contribución en la vía de HYD y no en la vía de DSD como es el caso de la molécula de DBT. En este caso como se mencionó anteriormente se consideró que la adsorción de la molécula ocurre de manera plana, la aproximación de la molécula al sitio activo se observa en el esquema 12.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Esquema 12. Aproximación del 4,6-DMDBT al sitio activo en HYD [F. Bataille, 3].

Con base en lo reportado anteriormente, se puede suponer que el catalizador Ni-Mo-Al₂O₃ tiene muchos sitios activos para la DSD, lo que facilita la desulfuración de la molécula de DBT, en la cual se favorece la desulfuración directa; sin embargo, estos sitios activos no son adecuados en la desulfuración de la molécula 4,6-DMDBT, la cual no puede desulfurarse con eficiencia mediante la desulfuración directa debido al problema estérico que

presentan los grupos metilo para que el azufre de la molécula pueda coordinarse al sitio activo de desulfuración.

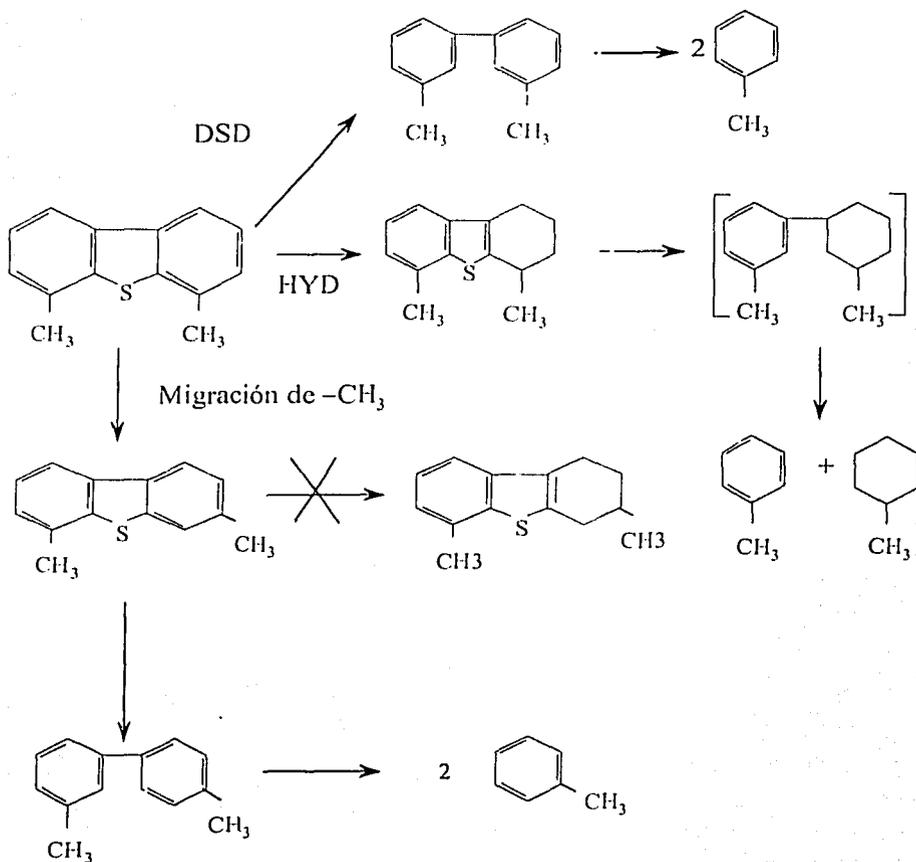
Por lo tanto en este caso, el mismo catalizador ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) no es el adecuado para remover el azufre eficientemente en las dos moléculas (DBT y 4,6-DMDBT), por lo que se han propuesto algunas alternativas para aumentar la actividad del catalizador hacia la remoción de azufre en los alquil-dibenzotiofenos:

-para este fin es factible el uso de otros soportes, tales como SiO_2 , TiO_2 , etc., donde la fase activa MoS_2 se aglomera dando lugar a cristales más grandes con mayor cantidad de sitios para la hidrogenación, pero estos catalizadores son menos activos para la DSD que el $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

-otra alternativa es la modificación de la estructura de DMDBT para que pueda reaccionar de acuerdo al mecanismo de DSD en el mismo sitio donde ocurre la DSD de DBT sin sustituyentes alquilo. Para esto es necesario mover los grupos metilo de las posiciones 4 y 6 (esquema 13) ó eliminar los metilos de la molécula mediante reacciones de craqueo y trans-alquilación (esquemas 14 y 15);

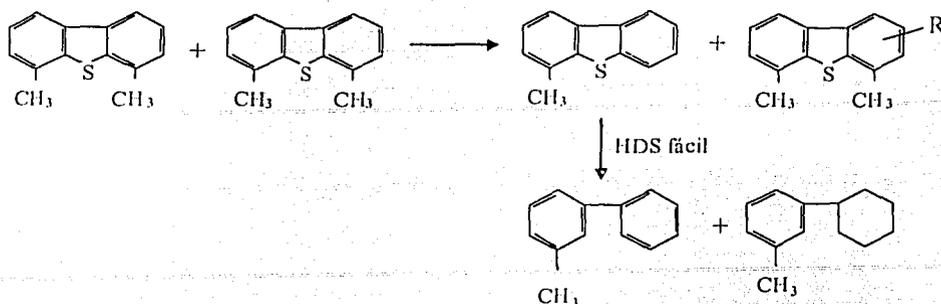
Para lograr una buena desulfuración de ambos compuestos (DBT y 4,6-DMDBT) sobre el catalizador convencional ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), en el presente trabajo se propone adicionar al catalizador una nueva funcionalidad ácida, mediante la incorporación de zeolita Y. La adición de sitios ácidos del tipo Brönsted al catalizador permitirá modificar la estructura de los DBT's refractarios previamente a la eliminación del átomo de S, a través de reacciones de catálisis ácida (isomerización, craqueo de grupos alquilo, trans-alquilación, etc.), lo que resultará en la desaparición de uno o dos sustituyentes de las posiciones 4 y 6 de la molécula de DBT y por lo tanto la desulfuración posterior de la molécula se llevará a cabo con mayor facilidad.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 13. Transformación del 4,6-dimetildibenzotiofeno en un catalizador bifuncional Ni-Mo-alúmina-zeolita Y. [Michaud, 7].

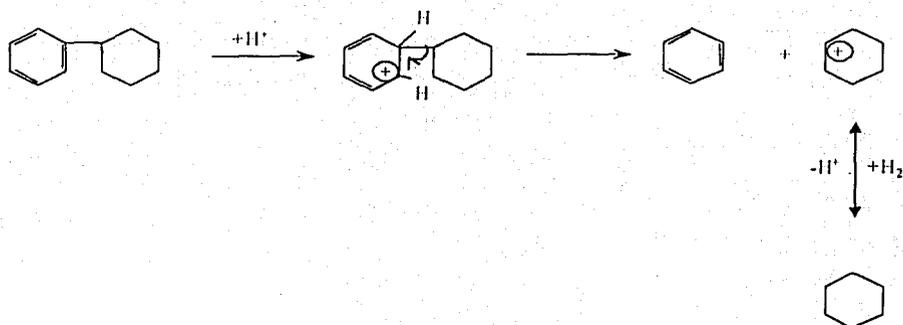
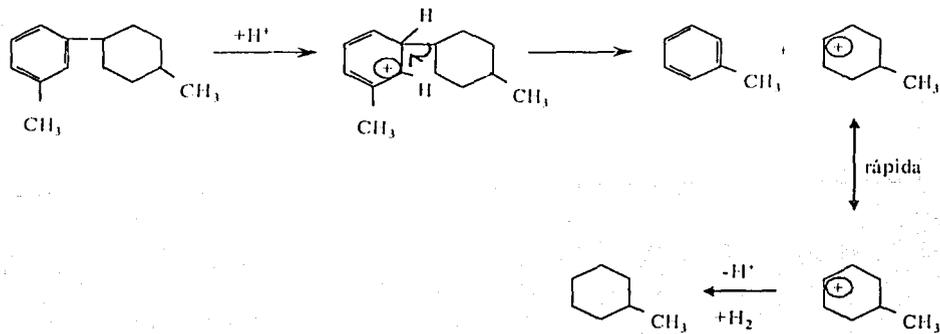
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



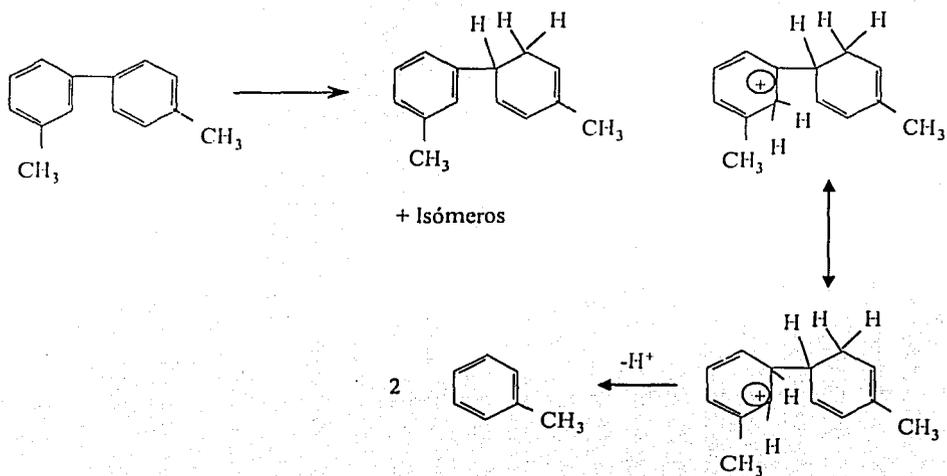
Esquema 15. Eliminación de los grupos metilo mediante la reacción de transalquilación y desulfuración posterior sobre un catalizador con zeolita.

Estas rutas son de suma importancia para la HDS de moléculas refractarias tales como el 4,6-DMDBT, sin embargo, el uso de zeolita Y, también puede resultar en un rompimiento de los productos de reacción (esquemas 14, 16 y 17), por lo tanto es claramente evidente que se debe encontrar un balance adecuado entre la función metálica y la función ácida.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 16. Reacciones de rompimiento de los productos de reacción (3,4 metilciclohexiltolueno y ciclohexilbenzeno). [Michaud, 7].



Esquema 17. Reacción de rompimiento de 3,4' dimetilbifenilo, [Michaud, 7].

2.4. Zeolita Y

La zeolita Y posee varias propiedades importantes que no presentan los soportes tradicionales, entre ellas están el área superficial elevada y su estructura porosa peculiar. Las cavidades de la zeolita ofrecen un área superficial interna tan grande que pueden albergar más moléculas que una cantidad equivalente de catalizador mesoporoso. Las zeolitas son sólidos cristalinos y pueden prepararse con alto grado de reproducibilidad. Su acción como tamices moleculares puede aprovecharse para controlar las moléculas que tienen acceso a los sitios activos o que pueden abandonarlos. La actividad catalítica de esta zeolita en su forma protónica se atribuye a la presencia de los sitios ácidos debido a las unidades tetraédricas de (AlO_4) incorporados en la estructura. Los sitios ácidos pueden ser del tipo Brönsted ó Lewis. Por lo tanto la adición de zeolita Y a la formulación catalítica se debe principalmente a su tamaño de poro, estructura cristalina y la presencia de los sitios ácidos del tipo Brönsted [14].

La Zeolita Y, del tipo faujasita presenta 12 números de oxígeno en el anillo de la entrada a la cavidad, y su apertura es de aproximadamente 0.74 nm, lo que es extremadamente importante, ya que esta apertura es la que indica si la molécula a desulfurar puede entrar a la cavidad de la zeolita, donde se encuentran los sitios activos para la HDS [14 ,16].

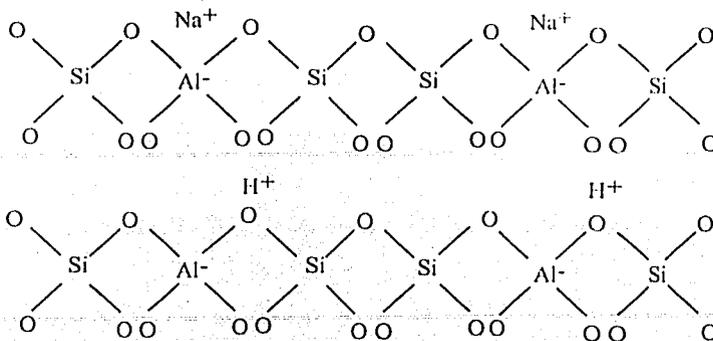
Para conocer más sobre la estructura de la zeolita Y, se muestran a continuación una serie de esquemas simplificados. Los tetraédros SiO_4 que forman la red cristalina de la zeolita se representan en el esquema 18.



Esquema 18. Tetraédros SiO_4 de la red cristalina. [B. Gates, 14].

Para simplificar la representación, los tetraédros de SiO_4 y AlO_4 se representan sin su perspectiva tridimensional en el esquema 19 [14].

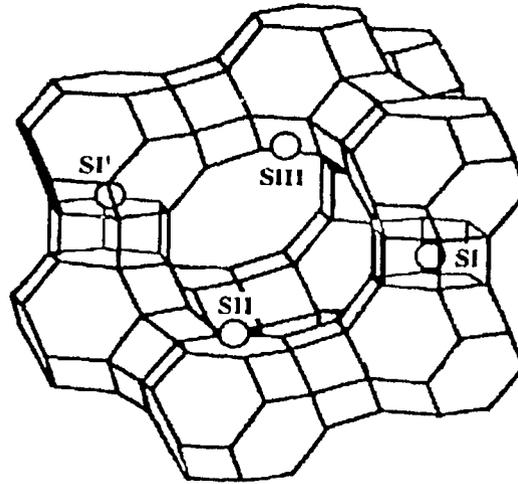
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 19. Segmento de la zeolita en la forma sódica, y en su forma protónica, [B. Gates, 14].

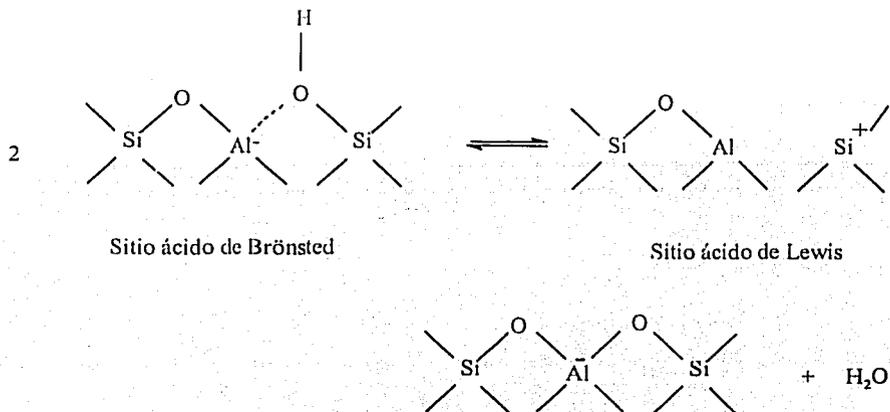
En el caso de la zeolita Y (faujasita) estos tetraédros se unen formando cadenas, las cuales, en su turno se van uniendo para formar un octaédro truncado. Este octaédro truncado conocido como "sodalita" está formado por 24 tetraedros de SiO_4 y AlO_4 . Estas sodalitas se unen para formar la estructura de la zeolita Y (faujasita), que tiene la apertura de poro de 0.74 nm (anillos de 12 oxígenos) y una estructura porosa tridimensional con cavidades de 12 de diámetro. Cada caja de sodalita está conectada a otras 4 cajas de sodalita, conectadas entre sí por iones oxígeno por sus caras hexagonales, estos enlazamientos de oxígeno son llamados prismas hexagonales [14, 15, 16]. La celda unitaria de la zeolita Y se muestra a continuación (esquema 20), donde los cationes localizados en los sitios indicados como S_{1yII} y S'_{1yII} pueden cambiarse por otros iones metálicos (Ni^{2+} , Pd^{2+} o Pt^{2+}) para compensar el exceso de carga negativa de la red:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema 20. Representación tridimensional de la celda unitaria de la zeolita Y, [J. Weitkamp, 15].

La aparición de los sitios ácidos fuertes de Brönsted en la zeolita Y se asocian con los grupos OH localizados cerca de los tetraedros AlO_4 . Cuando una zeolita Y protónica se calienta a alta temperatura, el agua es evacuada y se forman sitios Al^{3+} coordinativamente insaturados, que son sitios ácidos de Lewis fuertes. Ambos tipos de sitios se representan esquemáticamente en el esquema 21.



Esquema 21. Estructura simplificada de los sitios ácidos, [B. Gates, 14].

La presencia de los sitios ácidos en la zeolita Y es muy importante, ya

que estos sitios son los responsables de las reacciones de catálisis ácida (rompimiento, isomerización, trans-alkilación, etc.).

Los sitios ácidos pueden tener variaciones en cantidad y en su fuerza, lo que puede cambiar su comportamiento catalítico. Además de que puede afectar la dispersión de los metales que se depositan sobre la zeolita. Por lo tanto es evidente que la adición de la zeolita Y al catalizador convencional va a aportar a este catalizador una función ácida que permitirá abrir nuevas posibilidades en la HDS de dibenzotiofenos con sustituyentes alquilo en posiciones 4 y 6.

Debido a que el comportamiento de estos sistemas no se conoce adecuadamente, en el presente proyecto se plantea un estudio sistemático de las propiedades másicas y superficiales del soporte (zeolita-alúmina), y del catalizador NiMo correspondiente en su estado oxidado y sulfurado y del comportamiento catalítico en la HDS de dos moléculas modelo (DBT y 4,6-DMDBT) en función del método de preparación y contenido de zeolita en el soporte mixto alúmina-zeolita.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

3. HIPÓTESIS

En vista de las necesidades actuales de tratar adecuadamente los cortes más pesados y complejos del petróleo, que contienen moléculas azufradas refractarias (DBT's de diferentes estructuras y en especial con los grupos alquilo en las posiciones 4 y 6), surge la necesidad de desarrollar nuevos catalizadores más eficientes que el catalizador convencional ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Para lograr una buena desulfuración de estos compuestos sobre el catalizador convencional ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$), en el presente trabajo se propone adicionar a este catalizador una nueva funcionalidad ácida, mediante la incorporación de zeolita Y. La adición de sitios ácidos de Brönsted al catalizador permitirá modificar la estructura de DBT's refractarios previamente a la eliminación de azufre, mediante reacciones de catálisis ácida (isomerización, craqueo de grupos alquilo, trans-alquilación, etc.), lo que va a resultar en la desaparición de uno o dos sustituyentes de las posiciones 4 y 6 de la molécula de DBT y por lo tanto la HDS posterior se realizará con mayor facilidad.

Resumiendo lo anterior, la hipótesis del presente trabajo es que para obtener un catalizador eficiente en la HDS de DBT's de diferentes estructuras es necesario combinar en este catalizador diferentes funcionalidades:

- 1) función metálica, provista por la fase sulfurada de Mo y Ni, la cual va a ser responsable por las reacciones de hidrogenólisis y de la hidrogenación-deshidrogenación y,
- 2) la función ácida relacionada con la presencia de zeolita Y, la cual es responsable de las reacciones de hidrogenólisis, isomerización, hidrocraqueo y alquilación.

Debido a que el comportamiento de estos sistemas catalíticos bifuncionales no se conoce adecuadamente, en el presente proyecto se plantea un estudio sistemático de las propiedades máxicas y superficiales del soporte (zeolita-alúmina), óxidos metálicos de Ni y Mo y las fases sulfuradas activas, en función

del método de preparación y composición del soporte mixto alúmina-zeolita.

La elección de la fase metálica NiMo se hace en parte para aprovechar el conocimiento que se tiene de los sistemas homólogos sobre la alúmina y zeolitas separadamente, además se sabe que los catalizadores NiMo son utilizados porque poseen una capacidad efectiva para eliminar S y N y una función hidrogenante mayor que CoMo. La zeolita a utilizar es una zeolita Y, la cual tiene poros grandes y se usará para modificar el catalizador convencional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

4. OBJETIVO

Objetivo General:

Estudiar el efecto que sobre la actividad catalítica y las rutas de hidrodesulfuración de dibenzotiofenos tienen; la localización y dispersión de los metales (Mo y Ni), así como la acidez del soporte en los sistemas Ni-Mo-Al₂O₃-zeolita.

Objetivos particulares

- 1.- Estudiar los cambios que ocurren en las propiedades fisicoquímicas de la zeolita HNaY cuando se incorpora en γ -alúmina por el método de peptización; este estudio contribuirá al mejor entendimiento del comportamiento de catalizadores de hidrodesulfuración soportados en formulaciones compuestas del tipo zeolita Y-alúmina.
- 2.- Estudiar las características de los metales de transición Mo y Ni depositados en los soportes de zeolita HNaY en la matriz de alúmina y el efecto que ejerce la distribución y dispersión de los metales sobre la hidrodesulfuración de compuestos tales como dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno.
- 3.- Evaluar el efecto que presenta el método de incorporación de la zeolita en el catalizador convencional sobre las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores preparados y sobre la actividad y selectividad catalíticas.
- 4.- Realizar conclusiones de tipo práctico sobre la composición óptima y el método de preparación más adecuado para este tipo de catalizadores.

Para alcanzar estos objetivos se realizaron las siguientes actividades:

- i) se preparó una serie de catalizadores por el método de peptización, con

-
- diferentes cantidades de zeolita HNaY, y,
- ii) se preparó además una serie de catalizadores con la misma cantidad de zeolita (20 % en peso) por distintos métodos. Los soportes compuestos y los catalizadores se caracterizaron mediante diversas técnicas fisicoquímicas y finalmente se efectuaron medidas de actividad catalítica en reacciones de HDS usando las moléculas prueba de DBT y 4,6-DMDBT.
 - iii) Se realizó una caracterización detallada de la función metálica que promueve las reacciones de desulfuración directa e hidrogenación previa de la molécula seleccionada que contiene azufre, así como de la función ácida, que promueve reacciones de rompimiento e isomerización de la molécula, abriendo de esta manera nuevas rutas de reacción para eliminar el azufre. Se encontró que la cantidad de la zeolita y el método de preparación utilizado afectan la relación de las funcionalidades metálica y ácida en el catalizador, y, en su turno, cambian la actividad y selectividad catalítica.

Los estudios realizados nos permitieron evaluar el efecto que sobre la actividad catalítica y las rutas de HDS de DBT's tienen la localización y dispersión de los metales (Mo y Ni) y la acidez del soporte en los sistemas Ni-Mo-Al₂O₃-zeolita.

5. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describe el procedimiento experimental para la síntesis de soportes y catalizadores, los métodos aplicados para su caracterización, así como para la activación y evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores.

Los materiales empleados fueron zeolita NaY comercial (LZ-Y52 relación Si/Al=2.42) y pseudo-boehmita Catapal B. Antes de su uso la zeolita NaY fue intercambiada al 58% con una solución de acetato de amonio para obtener la zeolita NH_4YNa y posteriormente la zeolita HNaY . Se prepararon dos series de catalizadores:

En la primera serie se preparó el soporte peptizado con 0, 5, 10 y 20 % en peso de zeolita HNaY y γ -alúmina. Posteriormente el soporte peptizado fue impregnado con Ni y Mo.

La segunda serie de catalizadores se preparó con una cantidad similar de zeolita (20 % en peso) usando diferentes métodos:

- 1) mezclado mecánico de la zeolita HNaY con un catalizador convencional $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ (catalizador $(\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM})$).
- 2) uniendo la zeolita HNaY y el catalizador $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ (catalizador $(\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$) mediante el uso de un binder de γ -alúmina.
- 3) por impregnación de Mo y Ni sobre los soportes compuestos de zeolita-alúmina preparados por el método de peptización (catalizador $\text{NiMo/HNaY-Al}_2\text{O}_3(\text{P})$) [19].

A continuación se describe la preparación de los soportes y catalizadores incluyendo la preparación del catalizador convencional $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$ que se usó

como referencia.

5.1. Preparación de los soportes zeolita-alúmina por el método de peptización

Los soportes de zeolita Y en matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fueron preparados usando como precursores zeolita HNaY y pseudo-boehmita Catapal B.

La nomenclatura empleada para definir los soportes a base de zeolita-alúmina preparados por este método es HNaY(x)- Al_2O_3 donde $x = 0, 5, 10, 20$ y 100 % en peso de zeolita HNaY.

Los extruidos de zeolita Y en matriz de alúmina se prepararon de acuerdo a la metodología descrita en el apéndice A:

El método de peptización se basa en la preparación de un gel producto de la disolución de boehmita Catapal B en solución acuosa de ácido fórmico (5% Vol.), esta mezcla se agita y se deja reposar hasta la formación del gel [20].

Se hace una mezcla física homogénea de zeolita-alúmina, las cantidades a adicionar se determinan de acuerdo al porcentaje en peso de zeolita Y en matriz de alúmina deseado.

Una vez que se ha formado el gel se mezcla con la mezcla física de zeolita-alúmina. La mezcla se homogeneiza y la consistencia de la pasta formada permite introducirla en un aplicador para formar los extruidos.

Los extruidos se secaron a temperatura ambiente por 12 horas, posteriormente se cortaron y secaron en una estufa WT BINDER a 140 °C durante 2 horas empleando una velocidad de calentamiento de 1°C/min, 50 % de ventilación y 20 % de potencia.

Los sólidos obtenidos se sometieron a un tratamiento térmico a 700 °C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto en una mufla marca Jelrus.

5.2. Preparación de los catalizadores

La preparación de los catalizadores se efectuó mediante la impregnación de los soportes, con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}]$ y nitrato de níquel hexahidratado $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$, el volumen de solución impregnante fue igual al volumen de poros.

En todos los catalizadores se mantuvo una carga constante de molibdeno (12 % en peso de MoO_3) y de níquel (3.45 % en peso de NiO).

Los catalizadores se prepararon depositando la fase activa sobre el soporte calcinado y una vez caracterizado. En este estudio la impregnación incipiente se efectuó depositando primero el molibdeno, después el níquel. La nomenclatura que se empleará para definir a los catalizadores mencionados es Mo, Ni y NiMo/soporte.

5.2.1. Catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃

Los catalizadores de molibdeno no promovidos se prepararon por impregnación vía acuosa de los soportes de zeolita Y en matriz de alúmina [HNaY(x)-Al₂O₃], de acuerdo a la siguiente metodología:

Cada soporte se *impregnó* con una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) [(NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O] a un pH de 5.25. La concentración de la solución de HMA fue calculada para depositar en la superficie del soporte 12 % en peso de molibdeno como MoO₃. Los cálculos efectuados para la impregnación se describen en el apéndice B.

En la *maduración* del catalizador, el sólido impregnado se dejó reposar por 2 horas en condiciones ambientales, para uniformizar la penetración de la solución en el soporte.

El sólido se *secó* en una estufa de convección de aire a 100 °C por 12 horas, para evaporar el solvente.

La *calcinación* se efectuó a 500 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto para obtener el óxido precursor del catalizador.

5.2.2. Catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃

Los catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃ se prepararon por impregnación vía acuosa de los soportes de zeolita Y en matriz de alúmina [HNaY(x)-Al₂O₃], de acuerdo a la siguiente descripción:

Cada soporte se *impregnó* con una solución acuosa de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O]. La concentración de la solución fue calculada para depositar en la superficie del soporte 3.45 % en peso de níquel como NiO. Los cálculos efectuados para la impregnación se describen en el apéndice C.

En la *maduración* del catalizador, el sólido impregnado se dejó reposar por 2 horas en condiciones ambientales, para uniformizar la penetración de la solución en el soporte.

El sólido se *secó* en una estufa de convección de aire a 100 °C por 12 horas, para evaporar el solvente.

La *calcinación* se efectuó a 500 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto para obtener el óxido precursor del catalizador.

5.2.3. Catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃

La preparación de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ se efectuó de acuerdo a la siguiente metodología:

Se *impregnó* el catalizador de Mo/HNaY(x)-Al₂O₃ con una solución acuosa de nitrato de níquel [Ni(NO₃)₂·6H₂O] de concentración adecuada a fin de depositar en la superficie 3.45 % en peso de Ni como NiO. Los cálculos efectuados para depositar el Ni en la superficie de los catalizadores se muestran

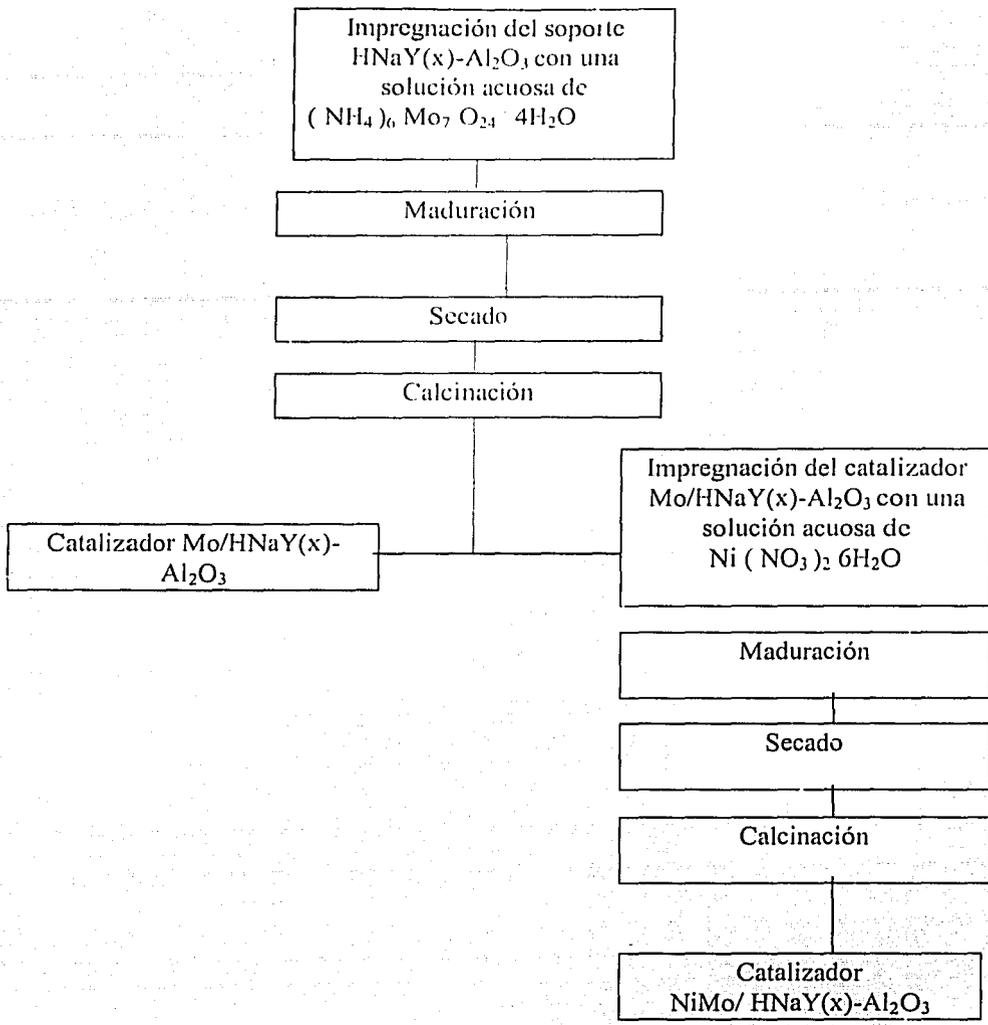
en el apéndice D.

El sólido se sometió a un proceso de *maduración*, el cual consiste en dejar en reposo el sólido por 2 horas a temperatura ambiente.

El sólido se *secó* durante 12 horas en una estufa de convección de aire a 100°C

La muestra se *calcinó* a 500°C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°C/minuto.

El seguimiento del proceso completo para la obtención de estos catalizadores se muestra en el esquema 22.



Esquema 22. Secuencia típica para la preparación de catalizadores Mo y NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃.

5.3. Caracterización de los soportes y de los catalizadores preparados

En el presente trabajo se usaron diferentes técnicas de caracterización para poder explicar el comportamiento de los sistemas catalíticos preparados.

Los soportes se caracterizaron determinando sus propiedades texturales mediante la fisisorción de N_2 ; su estructura cristalina por DRX; la relación Si/Al por FT-IR y ^{29}Si MAS NMR; y la acidez superficial por la termodesorción de Py adsorbida (FT-IR Py).

Para estudiar la estructura de las especies de Mo y Ni presentes sobre la superficie de cada uno de los catalizadores se usaron las técnicas de espectroscopia Raman y espectroscopia Infrarroja (FT-Raman y FT-IR).

Mediante la reducción a temperatura programada (TPR) se investigó sobre el tipo de especies metálicas presentes. La dispersión y distribución de las fases metálicas (Ni y Mo) se estudió por microscopía electrónica de barrido con análisis químico y microscopía electrónica de alta resolución (SEM-EDX y HREM), la cantidad de sitios activos en la superficie de MoS_2 se determinó mediante quimisorción dinámica de NO. La acidez superficial de catalizadores se caracterizó mediante FT-IR de Py y desorción de amoníaco a temperatura programada (TPD NH_3).

5.3.1. Composición química

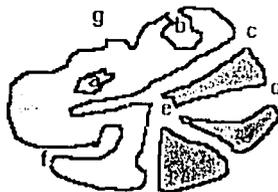
Para determinar la cantidad y tipo de impurezas que tiene la zeolita NaY comercial se determinó su composición química mediante la fluorescencia de rayos X en un equipo Siemens SRS3000 (un tubo de Rh y ventana de Be 125 mm). En este método una muestra es irradiada por rayos X de energía alta por lo cual los electrones pueden ser expelidos de los diferentes átomos, dejando los huecos en los orbitales bajos. El mecanismo principal para la relajación es que un electrón en un orbital alto cae en este hueco. La energía desprendida resulta en la generación de radiación, la cual es la llamada fluorescencia de rayos X, que es característica por la emisión de átomos y se usa para análisis elemental cuantitativo. En lugar de medir los rayos X emitidos o los electrones secundarios es posible medir el espectro de energía de los electrones primarios. En este caso el espectro resultante puede usarse para el análisis cuantitativo elemental de las muestras. Debido a que el escape profundo de los electrones está limitado a unas cuantas capas de átomos solo se obtiene la composición superficial de las muestras.

5.3.2. Propiedades texturales

La textura de un sólido comprende el área superficial, volumen, tamaño de poro, y distribución de volumen de poros por tamaño [21,23,24,25,28]. Estos

parámetros se determinaron mediante la fisisorción de N_2 a $-196\text{ }^\circ\text{C}$ en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics, aplicando ecuaciones como la de Brunauer-Emmet-Teller (BET) que nos permite calcular el área superficial, así como el método BJH para estimar el tamaño de poros, caracterizando así la textura de los soportes y catalizadores preparados

Muchos sólidos y entre ellos aquellos con áreas superficiales aparentes $> 400\text{ m}^2/\text{g}$ contienen microporos, la importancia de los microporos radica en que los materiales que los contienen tienen la mayor parte del área superficial residiendo en ellos. Por este motivo todas las aplicaciones de materiales que dependen del área superficial accesible deben manejar los posibles efectos que se derivan de la presencia de poros de diferentes tamaños. La IUPAC clasifica a los poros de acuerdo con su tamaño como microporos $< 2\text{ nm}$, mesoporos $2\text{-}50\text{ nm}$ y macroporos $> 50\text{ nm}$ de ancho [21] y de acuerdo al tipo de poro la IUPAC los clasifica como poros cerrados (a), poros abiertos (b, c, d, e, f), poros discontinuos (b, f), poros continuos (e), poros cilíndricos (c, f), poros de entrada angosta (b), poros con forma de embudo (d) y poros con forma de rendija "g" representa la aspereza de la superficie, cuantificada mediante geometría fractal. Una superficie áspera es considerada porosa si contiene irregularidades más profundas que anchas.

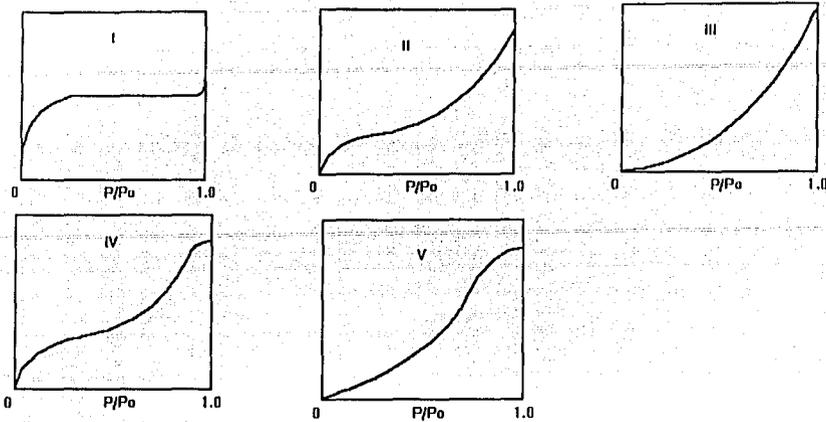


La adsorción física y la desorción en macroporos se asume que se efectúa en general mediante un mecanismo de capa por capa. Este tipo de mecanismo si ocurre en una superficie (plana) ideal y está descrito por la ecuación de BET.

Se dice que ocurre fisisorción si el calor liberado es pequeño (del orden de 20 Kcal/mol). La adsorción química o quimisorción es irreversible, se lleva a cabo solamente en los sitios activos, en las monocapas, cuando ocurre la quimisorción el calor liberado se encuentra entre 30 y 100 Kcal/mol .

Las isotermas de adsorción de nitrógeno a baja temperatura son una herramienta útil en la caracterización de las propiedades texturales de los materiales. Los datos de adsorción del gas son generados midiendo en equilibrio, el volumen adsorbido o desorbido como una función de la presión relativa (P/P_0) donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. La forma de la gráfica varía dependiendo del tamaño de los poros y del tipo de interacción adsorbato-adsorbente (Esquema 23). Generalmente la isoterma de adsorción se ajusta a uno de los cinco tipos

siguientes:



Esquema 23. Cinco tipos de isothermas de adsorción.

El tipo I lo presentan sólidos microporosos, el tipo II sólidos con poros grandes o sin poros, el tipo III implica fuertes interacciones entre la capa adsorbida y el adsorbato, el tipo IV se presenta en sólidos mesoporosos y el tipo V resulta de la combinación de las isothermas tipos III y IV (Esquema 23).

La teoría de BET describe la adsorción física en multicapas sobre sólidos no porosos asumiendo que [21]:

- La adsorción se desarrolla sobre sitios bien definidos, todos estos sitios tienen la misma energía (superficie homogénea) y en cada uno de ellos puede acomodar solamente una molécula de adsorbato.

- La adsorción en multicapas ocurre aún a muy baja presión, las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y así sucesivamente, no existe interacción lateral entre las moléculas adsorbidas.

- Un equilibrio de adsorción-desorción ocurre entre moléculas llegando y abandonando la superficie sólida expuesta. La desorción es un proceso activado, la energía de activación E_1 para las moléculas adsorbidas en la primer capa y E_L para las moléculas adsorbidas en las otras capas. El valor E_1 se toma del calor diferencial de adsorción de las moléculas adsorbato sobre la superficie sólida. El valor E_L corresponde al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción. Excepto para la primer capa, las interacciones entre las moléculas adsorbidas se suponen son similares a las interacciones en el estado líquido.

El tratamiento físico y matemático de esta hipótesis lleva a la siguiente ecuación:

$$v_a = \frac{v_m c x}{1-x} \frac{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}}{1-x + cx(1-x^n)} \quad (1)$$

donde v_a es el volumen adsorbido del adsorbato por unidad de masa del adsorbente

v_m es el volumen de adsorbato suficiente para cubrir la superficie desarrollada por unidad de masa del adsorbente.

x es la presión relativa p/p_s

n es el número total de capas que pueden adsorberse parcial o completamente.

c es una constante que varía con las interacciones adsorbente-adsorbato. Es relativo al calor diferencial de adsorción E_1 y al calor de licuefacción E_L por la siguiente relación:

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

donde R es la constante ideal de los gases

T es la temperatura absoluta

La ecuación 1 llamada ecuación de BET para n -capas, cuando el número de capas adsorbidas es muy grande, el valor de x es siempre menor que uno, entonces la ec. 1 se transforma en:

$$v_a = \frac{v_m c x}{(1-x)(1-x + cx)} \quad (3)$$

Con esta relación llamada ecuación de BET (Ec. 3) es posible describir una isoterma del tipo II, mediante el uso de valores apropiados de c y v_m . La ecuación de BET describe esta isoterma de adsorción física en todo el intervalo de presión relativa entre 0 y 1.0.

$$\frac{x}{v_a(1-x)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} x \quad (4)$$

Esto muestra que la gráfica de $y = \frac{x}{v_a(1-x)}$ contra x , para x de 0.05 a 0.35

debe dar una línea recta $y = \alpha x + \beta$, donde $c = \frac{\alpha}{\beta} + 1$ y $v_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$. De aquí

$$S = a_m \frac{v_m N_A}{V_m} \quad \text{donde:}$$

S es la superficie específica (m^2/g)

v_m es el volumen adsorbido que corresponde a una monocapa de la unidad de

masa del sólido.

N_A es la constante de Avogadro 6.025×10^{23} moléculas mol^{-1}

V_m es el volumen molar del adsorbato 22.414×10^{-3} m^3/mol a condiciones estándar (STD)

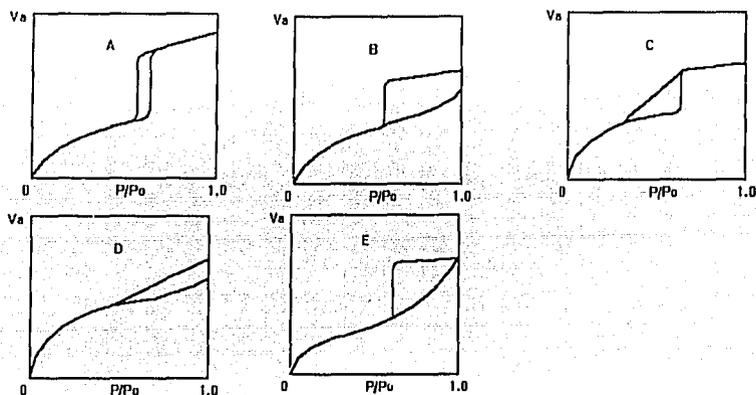
a_m es la superficie ocupada por una molécula de adsorbato en la superficie del sólido, este valor en el caso de una molécula de N_2 a 77 K es 16.2×10^{-20} m^2 .

Poniendo valores de todas las constantes en la ec. Para calcular el área, se obtiene:

$$S_{BET} = 4.37 \times 10^6 v_m \quad (5)$$

Adicionalmente, la forma de la isoterma permite concluir sobre la forma de poros.

Cada mesoporo puede adsorber en un patrón capa por capa pero su tamaño capilar fuerza a que la desorción ocurra desde un menisco esférico en vez de una pared plana, induciendo por lo tanto a un fenómeno llamado histéresis [21]. Existe una clasificación dada por De Boer de los ciclos de histéresis (Esquema 24): El tipo A se presenta en poros cilíndricos, el tipo B es característico de poros en forma de rendija, el tipo C aparece en poros cuneiformes, el tipo D aparece en poros cuneiformes con entrada cercana y el tipo E aparece para poros tipo cuello de botella.



Esquema 24. Tipos de histéresis

El tamaño de poro se calculó mediante la desorción de nitrógeno (método de BJH), [21,28]. El método es muy simple, a medida que se continúa con el experimento de adsorción de N_2 a temperaturas bajas hasta llegar a presiones más altas, se presenta una adsorción en capas múltiples y en última instancia, las capas adsorbidas son suficientemente gruesas para llenar completamente el poro. Entonces la subsecuente acumulación de N_2 resultará en una condensación

capilar. Puesto que la presión de vapor disminuye a medida que el tamaño capilar se hace más pequeño, dicha condensación se presentará primero en los poros más pequeños. La condensación será completa, esto es, $p/p_s \rightarrow 1.0$, cuando la totalidad de la región de espacios vacíos está llena de nitrógeno condensado. Ahora, si la presión se reduce en una cantidad pequeña, se evaporará un poco de nitrógeno del menisco formado en los extremos de los poros más grandes. Los poros que queden vacíos de condensado por este proceso, serán aquellos en los que la presión de vapor del nitrógeno sea mayor que la presión seleccionada. La ecuación de Kelvin proporciona la relación entre la presión de vapor y el radio de la superficie cóncava del menisco líquido. Puesto que parte del nitrógeno se adsorbe en la superficie y, por consiguiente, no está presente como condensación capilar, la relación de Kelvin debe corregirse con respecto al espesor de las capas adsorbidas. Con esta correlación, el radio del poro queda expresado en función de la relación de presión de saturación (presión de vapor en el poro, p , dividida entre la presión de vapor normal, p_s) por medio de la ecuación de Kelvin (ecuación 6):

$$a - \delta = \frac{-2\sigma V_1 \cos \theta}{R_g T \ln(p/p_s)}, \quad (6)$$

Donde V_1 es el volumen molar del líquido condensado

σ es la tensión superficial

θ es el ángulo de contacto entre la superficie y el condensado

Puesto que el nitrógeno moja completamente la superficie cubierta con la capa adsorbida, $\theta = 0^\circ$ y $\cos \theta = 1$. El espesor δ depende de p/p_s . La relación exacta ha sido motivo de muchos estudios, pero generalmente se usa la forma de Wheeler:

$$\delta(\text{\AA}) = 9.52(\log \frac{p_s}{p})^{-1.14} \quad (7)$$

Para nitrógeno a -195.8°C (punto de ebullición normal), la ecuación 6 para $a - \delta$ en Angstroms es:

$$a - \delta = 9.52(\log \frac{p_s}{p})^{-1} \quad (8)$$

Con el valor de δ dado por la ecuación 7.

Para un determinado valor de p/p_s , las ecuaciones 7 y 8 dan el radio de poro por encima del cual todos los poros estarán vacíos de condensado capilar. Por tanto, si se mide la cantidad de desorción para varios valores de p/p_s , se puede evaluar el volumen de los poros correspondientes a diversos radios. La diferenciación de la curva para un volumen de poros acumulativo en función del

radio, proporciona la distribución del volumen de poros.

5.3.3. Estructuras cristalinas

Este estudio se aplicó para identificar y caracterizar las fases cristalinas presentes y para estudiar la celda unitaria de la zeolita.

En la identificación de fases cristalinas se comparan los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas con el difractograma de una muestra estándar. La intensidad de los picos de difracción permite determinar la cristalinidad de la muestra.

La zeolita posee simetría cúbica ($a=b=c$) y sus dimensiones de celda unitaria pueden caracterizarse por el parámetro de celda a_0 . Debido a que la longitud del enlace Al-O es mayor que la longitud de enlace Si-O el parámetro de celda a_0 incrementará con el contenido de Al en la red de la zeolita, de acuerdo a la siguiente ecuación propuesta por Flanigen [16]:

$$N_{Al} = 1152 (a_0 - 2.4191) \quad (9)$$

De esta relación se conoce que es posible calcular el número de átomos de aluminio N_{Al} de una zeolita Y a partir del parámetro de celda a_0 determinado experimentalmente. La red de la zeolita no es una construcción rígida ya que puede acomodar por sí misma los requerimientos de cationes y otras fases presentes en la red. El análisis se efectuó en un equipo Philips PW 2050/25 con filtro de Fe y radiación de $CuK\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) con una rapidez de giro de $2^\circ(2\theta)/\text{minuto}$ en el intervalo de $2^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$.

5.3.4. Estructura fundamental

Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR)

El espectro infrarrojo de las muestras que contienen zeolita HNaY en el intervalo de 300 a 1300 cm^{-1} muestra vibraciones de la red de zeolita que se dividen en sensibles e insensibles a cambios en la composición química de la zeolita que se reportan en las siguientes posiciones [22]:

Vibraciones no-sensibles a cambios en la estructura

estiramiento asimétrico	$950-1250 \text{ cm}^{-1}$
estiramiento simétrico	$650-720 \text{ cm}^{-1}$
enlazamiento T-O	$420-500 \text{ cm}^{-1}$

Vibraciones sensibles a cambios en la estructura

estiramiento asimétrico (σ_1)	$1050-1150 \text{ cm}^{-1}$
estiramiento simétrico (σ_2)	$750-820 \text{ cm}^{-1}$
vibraciones del anillo doble	$500-650 \text{ cm}^{-1}$
vibraciones de la apertura de poro	$300-420 \text{ cm}^{-1}$

Para algunas de las bandas sensibles a cambios en la estructura existe una relación lineal entre el número de onda y el número de átomos de aluminio en la red mediante la siguiente ecuación propuesta por Flanigen [22]:

$$N_{Al} = 0.96(1068 - \sigma_1) \quad (10)$$

Esta relación restringe su uso a la zeolita Y y se aplicó para determinar la relación de Si/Al en la red (ver Apéndice I).

En este análisis se aplicó la técnica de la pastilla con KBr, donde una pequeña cantidad de la muestra en polvo se mezcla con KBr, se pone en un dado donde se somete a presión, los discos resultantes son transparentes, la única adsorción de infrarrojo por la matriz de KBr es debida al agua, lo cual puede confundirse con las impurezas de OH en la muestra. El agua adsorbida es minimizada al exponer al aire el KBr el menor tiempo posible. La muestra a analizar se diluye en KBr a una concentración de 1.96 % en peso y se comprime a 10 kg/m². Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Nicolet 510 FT-IR, con una resolución nominal de 2 cm⁻¹ aplicando 300 barridos. Para obtener el espectro de la muestra de estudio, se realizó la sustracción del espectro del medio ambiente (background) al espectro de la muestra analizada.

Resonancia magnética nuclear ²⁹Si MAS-NMR

Este análisis se efectuó en el estado sólido en un espectrómetro Bruker ASX300 usando Sílice (MQ8, estructura cúbica con aristas de silicio) como referencia externa. El espectro fue tomado a 25°C, con una frecuencia de 59.62 MHz y una velocidad de giro de 6 kHz con una duración del pulso de 3 μs.

La aplicación de esta técnica resulta en un espectro en el cual se observan un número de picos de silicio separados. Para la estructura de la faujasita en la cual los átomos T (Si y Al) son cristalográficamente equivalentes, es posible distinguir 5 picos diferentes que pueden atribuirse a átomos de Si conectados mediante puentes de oxígeno a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos de aluminio respectivamente (Apéndice I).

Como la intensidad del pico es proporcional al número de átomos de silicio de un tipo determinado, es posible calcular el número total de átomos de silicio en una celda unitaria por sumatoria de las intensidades de los picos mediante la siguiente ecuación [22]:

$$N_{Si} = C \sum_{n=0}^4 I(Si - nAl) \quad (11),$$

donde C es un factor que correlaciona el número de átomos de aluminio con las unidades de medición en cuestión.

Si la regla de Löwenstein se cumple cada átomo de aluminio en la red está

rodeado por 4 átomos de silicio. Así el número total de átomos de aluminio en la red puede calcularse a partir de:

$$N_{Al} = C \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I(Si - nAl) \quad (12)$$

La relación Si/Al en la red de la zeolita puede calcularse a partir de:

$$\frac{Si}{Al} = \frac{N_{Si}}{N_{Al}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I(Si - nAl)}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I(Si - nAl)} \quad (13)$$

5.3.5. Acidez superficial

La acidez de las zeolitas se debe a la presencia de átomos de aluminio que sustituyen los átomos de Si en la red cristalina de la zeolita y se observa principalmente por la presencia de sitios ácidos de Brönsted pero especialmente después de tratamientos a alta temperatura también se encuentran los sitios ácidos de Lewis (Esquema 25). Para una caracterización completa de la acidez de los soportes de zeolita HNaY en matriz de alúmina y de las muestras que contienen zeolita HNaY es necesario determinar el número y fuerza de ambos tipos de sitios ácidos, para lo cual se efectuaron los análisis de termodesorción de NH_3 y la absorción infrarroja de una molécula básica fuerte (piridina) que reacciona con ambos sitios ácidos (Brönsted y Lewis) de la zeolita y presenta en el espectro de IR las bandas características correspondientes a cada uno de ellos (Esquema 26).

La termodesorción de amoníaco (TPD NH_3) se usa para caracterizar y cuantificar los sitios ácidos presentes en un soporte o catalizador, es un método rápido y simple, sin embargo, no es posible distinguir entre el amoníaco desorbido de los sitios ácidos de Brönsted y de los sitios ácidos de Lewis. La cuantificación del número de sitios ácidos se ejemplifica en el Apéndice G.

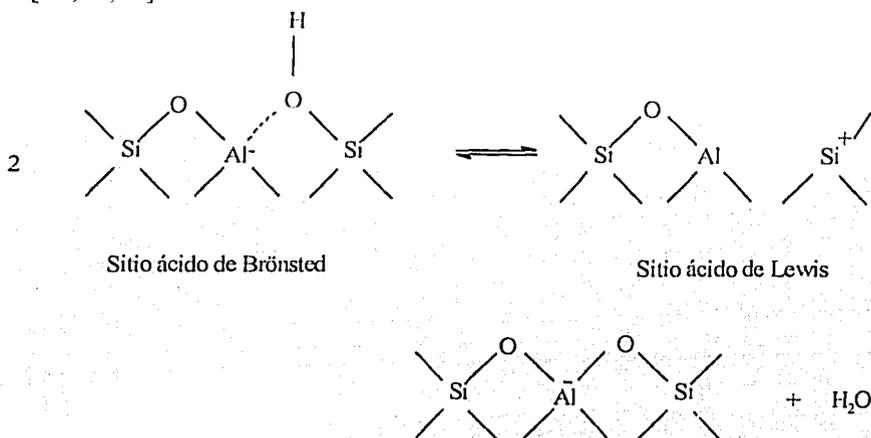
Los experimentos de TPD de amoníaco se realizaron en un equipo convencional ISRI-100 con un detector de conductividad térmica (240 mA). Se pesaron 0.05 g de catalizador diluidos en 0.1 g de cuarzo molido, los cuales se pusieron en un reactor de TPD, se pretrataron a 500 °C en flujo de aire (30 cm^3/min) por 90 minutos, después en flujo de argón (40 cm^3/min) durante 60 minutos. Después de enfriar la muestra hasta temperatura ambiente en flujo de argón (40 cm^3/min), el flujo de argón se remplazó por una mezcla de 10.59 % Vol. NH_3 en He (30 cm^3/min) durante 60 minutos. El exceso de NH_3 se eliminó haciendo pasar argón (40 cm^3/min) por 60 minutos.

La termodesorción de NH_3 se realizó mediante el incremento lineal de la temperatura a 5 °C/min desde la temperatura ambiente hasta 500 °C en un flujo de helio (20 cm^3/min), manteniéndose esta temperatura (500 °C) por 120 minutos

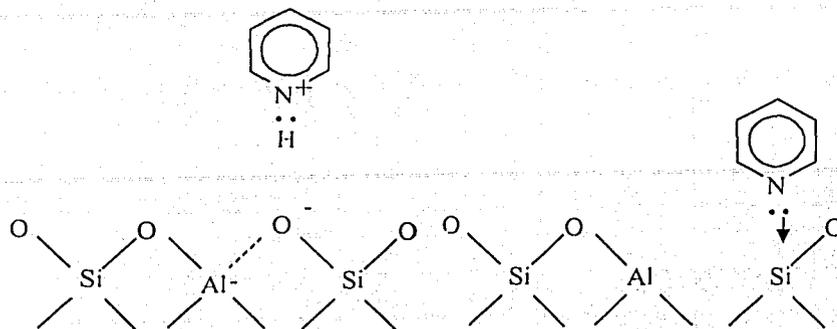
más.

Los experimentos de termodesorción de piridina se realizaron mediante espectroscopía de infrarrojo (FT-IR). Cuando la piridina se adsorbe sobre los sitios de Brönsted se forma el ion piridinio mientras que la molécula de piridina se enlaza coordinativamente sobre los sitios ácidos de Lewis. Ambas especies de piridina adsorbida tienen bandas de absorción infrarroja características, lo que hace posible identificar la presencia de ambos tipos de sitios en la zeolita. Además la intensidad de las bandas da información sobre el número de sitios ácidos de diferentes tipos y la temperatura de desorción de piridina permite estimar la fuerza de los mismos [14,16,26].

Las bandas características de la piridina protonada por sitios ácidos de Brönsted (iones piridinio) aparecen a 1540 y 1640 cm^{-1} , mientras que las bandas de piridina coordinada a los sitios ácidos de Lewis aparecen a 1450 y 1620 cm^{-1} . En las zeolitas Y los grupos silanoles externos e internos (3746 y 3700 cm^{-1}) y los grupos hidroxilo de la red de la alúmina (3670 cm^{-1}) no son ácidos hacia la piridina [14,16,26].



Esquema 25. Estructuras simplificadas de los sitios ácidos de Brönsted y de Lewis, [Bruce C. Gates, 14].



Esquema 26. Estructuras simplificadas que indican la interacción de la piridina con los sitios ácidos de Brønsted y Lewis.

Todas las muestras estudiadas por FT-IR se prepararon en forma de pastillas delgadas ($\pm 0.3 \text{ mg/cm}^2$), donde una pequeña cantidad de la muestra en polvo se pone en un dado y se comprime a presión (10 kg/m^2).

La pastilla se monta en un portamuestras y éste a su vez se coloca en una celda especial que consta de dos secciones: una que es el cuerpo de la celda, donde se aplican los procesos térmicos a los materiales empleando para ello un sistema de calentamiento a base de una resistencia que envuelve esta sección y que es controlada por un programador de temperatura marca West modelo 4400, la otra sección es para el infrarrojo, donde la muestra se coloca para tomar su espectro, tiene ventanas de CaF_2 que son transparentes al IR en la región que se estudia y una válvula que permite su conexión a la línea de alto vacío.

La muestra se somete a un pretratamiento a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ en flujo de 50 ml/min de O_2 para extraer el agua de hidratación de la muestra sin modificar la estructura de la misma, los espectros de infrarrojo se tomaron en muestras a temperatura ambiente sin adsorción de piridina, posteriormente la muestra se evacuó de algunos gases fisisorbidos en la muestra con alto vacío, el vacío alcanzado en cada evacuación fue de aproximadamente de 4×10^{-5} torr, tomando el espectro de la muestra evacuada. Para adsorber piridina la muestra se expone a una presión de 16 torr de piridina por 15 minutos para alcanzar el equilibrio de adsorción, se toma una serie de espectros de la muestra evacuada a temperatura ambiente, y de

la muestra evacuada sometida a tratamiento térmico a T= 150, 250 y 350 °C.

Los espectros de infrarrojo se obtuvieron en un equipo Nicolet FT-IR modelo 510, con una resolución nominal de 2 cm⁻¹ y 600 barridos, en la región de 1410 a 1700 cm⁻¹; para obtener el espectro de la muestra de estudio se realizó la sustracción del espectro del medio ambiente (background) al espectro de las muestras analizadas. La cuantificación de Piridina adsorbida se realizó de acuerdo con lo reportado por C. Emeis [26], en el apéndice F se muestran las ecuaciones usadas.

5.3.6. Caracterización de las especies metálicas (Mo y Ni) presentes

Espectroscopía Raman por transformada de Fourier (FT-Raman)

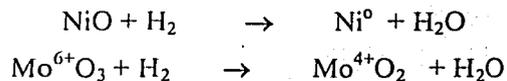
Esta técnica provee información estructural de los componentes en la superficie, y revela diferencias en micro estructura y cristalinidad. La espectroscopía Raman es medida como una función del número de onda de la dispersión de luz inelástica que resulta de la excitación de vibraciones en materiales cristalinos y moleculares. En la espectroscopía Raman la muestra es irradiada por un rayo láser intenso en la región uv-visible y la luz que dispersa es observada generalmente en la dirección perpendicular al rayo incidente. La luz dispersada es principalmente de 2 tipos: dispersión Rayleigh que es fuerte y tiene la misma intensidad del rayo incidente y la otra que es la dispersión Raman es muy débil.

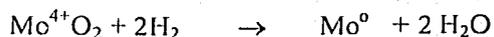
La espectroscopía Raman es sensible a la estructura molecular y cristalina. Los espectros de las muestras diluidas en KBr se obtuvieron en condiciones ambientales, sin rotación de la celda, en un equipo Nicolet 950 FT, con un detector de InGaAs y fuente de láser Nd-YAG.

Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica provee información útil sobre la naturaleza de las especies oxidadas y la fuerza de su interacción con el soporte. Esta técnica es altamente sensible y no depende de alguna propiedad específica de los catalizadores más que las especies reducibles a estudiar. Durante el experimento una muestra se expone a una corriente de gas Ar/H₂, la respuesta del sistema se sigue al medir la concentración de gas (H₂) consumido por la reducción.

En nuestro caso, la reducción de especies metálicas se lleva a cabo como se indica a continuación:





Como se observa, la reducción de Ni^{2+} ocurre en una sola etapa, y el Mo^{6+} se reduce a Mo^0 en 2 etapas, formando en la primera etapa de reducción Mo^{4+} . La formación de Mo^{2+} no se observa.

Los experimentos de TPR se realizaron en un equipo convencional ISRI-100 con un detector de conductividad térmica (130 mA), se usaron 0.125 g de catalizador diluidos en 0.25 g de cuarzo molido, los cuales se pusieron en un reactor de TPR, se pretrataron a 500 °C en flujo de aire (30 cm³/min) por 150 minutos, después en flujo de argón (40 cm³/min) durante 120 minutos después la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente en flujo de argón (40 cm³/min), posteriormente se reduce la muestra hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min en flujo de H₂ en Ar (30.2 % vol. de Ar) de 25 cm³/min durante 120 minutos.

Microscopía electrónica de alta resolución (HREM)

Parte fundamental en el estudio de los catalizadores de HDS es la caracterización de la fase activa (sulfurada) del catalizador. La morfología de la fase activa MoS_2 , es decir, el tamaño del cristal y el apilamiento, es sumamente importante en este caso debido a que influye sobre la actividad y selectividad del catalizador. Para caracterizar los catalizadores sulfurados en el presente trabajo fue utilizada la microscopía electrónica de transmisión.

Un microscopio electrónico analítico es un instrumento construido a base de la columna de electrones que puede dividirse en el cañón de electrones o fuente de electrones de alta energía y los lentes electromagnéticos los que se usan para controlar el haz y generar una imagen. Las señales generadas, colectadas y analizadas en el microscopio electrónico analítico son producidas por las interacciones entre los electrones de alta energía del haz incidente y la muestra. Las imágenes se forman por el barrido del haz monoenergético de electrones alrededor de la muestra y colectando los electrones transmitidos o dispersados. Las imágenes obtenidas pueden ser desde 1000 hasta 400 000 aumentos con resolución detallada de menos de 1 nm.

Se realizó el análisis de microscopía electrónica de alta resolución (HREM) en un equipo JEOL-2010 con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. La caracterización de las muestras se realizó dispersando la muestra en una solución de n-heptano sobre una rejilla de cobre recubierta con carbón

Microscopía electrónica de barrido (SEM-EDX)

Esta variación de la microscopía electrónica permite obtener información sobre la morfología del catalizador y realizar su análisis químico, el cual se puede obtener en forma global como mapa de distribución de diferentes elementos químicos o como un perfil de concentraciones lineal. En esta técnica un rayo

electrónico se enfoca en una prueba fina y posteriormente se escanea sobre un área rectangular pequeña. Como el área interactúa con la muestra crea varias señales (electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc.) las cuales pueden ser detectadas apropiadamente. Estas señales pueden ser altamente localizadas directamente en el área bajo el haz y se usan para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual es barrido en sincronía con el haz de electrones y se forma una imagen sobre la pantalla, la cual es altamente amplificada y usada como un vistazo a la imagen del microscopio tradicional pero con mayor profundidad de campo.

Se realizó el análisis de microscopía de barrido en un equipo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado en un equipo OXFORD ISIS.

5.3.2.7. Caracterización de sitios activos

Espectroscopía Infrarroja de NO adsorbido en la superficie catalítica

Para obtener información acerca de los sitios activos donde los reactivos hacen contacto con el catalizador se emplea la adsorción de sondas químicas en la superficie catalítica, entre estas sondas el óxido nítrico (NO) se utiliza para caracterizar catalizadores sulfurados de HDT obteniendo información acerca de la dispersión de la fase activa, el grado de sulfuración de la fase metálica y el grado de insaturación de los cationes en la fase activa. Esta molécula es particularmente útil porque solo se adsorbe en la fase activa y no en el soporte y porque los sitios de adsorción son los sitios potenciales activos catalíticamente. El NO se adsorbe en los sitios disponibles (vacancias) de la esfera de coordinación del metal de transición. El enlace entre el metal y el NO se forma con la donación de densidad electrónica del átomo de nitrógeno hacia el metal formando un enlace σ , pero al mismo tiempo con la retrodonación electrónica de los electrones d de los cationes hacia el orbital de antienlace π^* del NO [27]. Esta retrodonación disminuye el orden de enlace del NO y es la responsable del desplazamiento de la frecuencia de vibración en el infrarrojo hacia menores números de onda, comparada con la que presenta el NO gaseoso. Además, el electrón que posee el NO en el orbital π^* puede transferirse hacia el metal produciendo NO^+ y por lo tanto elevando la frecuencia de vibración por el incremento de la fuerza del enlace NO. La posición final de las bandas de vibración se determina por el incremento de la fuerza del enlace NO. La posición final de las bandas de vibración de este sistema resultará del balance entre los tres factores mencionados. Cada átomo de Mo puede adsorber una molécula de NO en cada vacancia. Hasta ahora no hay evidencia contundente que indique si esta molécula se adsorbe como un dímero (Esquema 27. a) o como un dinitrosilo (Esquema 27. b) cuando hay 2 vacancias juntas en el MoS_2 .

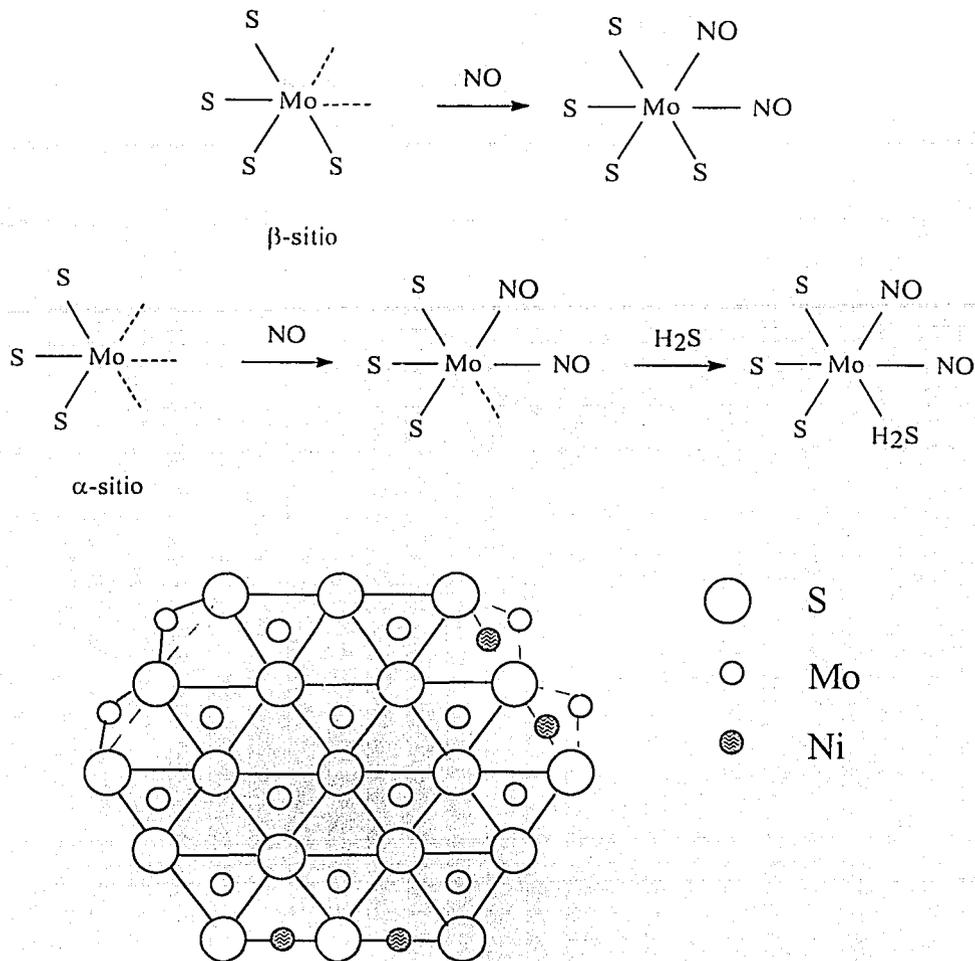


Esquema 27. Adsorción del NO sobre las vacancias del MoS₂ a) como un dímero b) como dinitrosilo.

En el caso, cuando MoS₂ hay 2 vacancias, se adsorben dos moléculas de NO por 1 átomo de Mo. En el espectro de infrarrojo para este caso se observan dos bandas. Una corresponde a la vibración simétrica de ambas moléculas de NO (alta frecuencia) y otra a la asimétrica, a menor frecuencia. Las dos moléculas de NO vibran de manera simétrica cuando al mismo tiempo se alejan los dos oxígenos de los dos nitrógenos; lo hacen de manera antisimétrica cuando en una de las moléculas el nitrógeno y el oxígeno se acercan mientras en la otra se están alejando.

Las especies de Ni normalmente tienen una sola vacancia (sitios de adsorción de NO) por cada átomo de Ni, por lo tanto, cada especie de Ni adsorbe solamente una molécula de NO. Esto da lugar a una sola banda de vibración en el infrarrojo. La banda presenta una pequeña asimetría hacia menores números de onda, lo que en la bibliografía atribuyen a la presencia de dinitrosilo.

El sulfuro de molibdeno (MoS₂) se encuentra depositado en la alúmina como cristalitas hexagonales que forman agregados laminares, con un número de capas que va de 1 a 5 y una longitud entre 2 y 30 Å, dependiendo del sistema. La estructura del MoS₂ está constituida por una capa de cationes de Mo entre dos capas de aniones de azufre. Cada Mo está unido a seis S, tres en cada capa. Cada S por su cuenta está unido a un máximo de tres Mo. En las orillas de estos agregados, los S están unidos a uno o dos Mo. La adsorción de NO en catalizadores sulfurados se lleva a cabo en el MoS₂ con dobles y triples vacantes aniónicas (Esquema 28), que se encuentran fundamentalmente en las orillas de los agregados, ya que es ahí en donde se ve favorecida la formación de estos sitios coordinativamente insaturados [11].



Esquema 28. Estructura del componente activo de los catalizadores de NiMo/Al₂O₃ en estado sulfurado.

En la superficie catalítica se encuentran agregados de MoS₂ con los átomos de níquel en las orillas, formando la fase activa níquel-molibdeno-azufre.

La preparación de las muestras para el análisis de NO fisisorbido y quimisorbido se llevó a cabo haciendo pastillas para infrarrojo de 10.5 ± 0.2 mg/cm² aplicando una fuerza de 15 toneladas. La pastilla se coloca en un portamuestras y se pone dentro de la celda de vidrio diseñada para el tratamiento de la pastilla con los gases de activación y posteriormente el tratamiento a ultra alto vacío y alta temperatura. El sistema de activación consiste de un horno

tubular con un controlador de temperatura y la tubería que permite el paso de nitrógeno y de la mezcla H_2S/H_2 . Colocada la celda en el horno se calienta hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ en corriente de nitrógeno y se mantiene a esa temperatura en una corriente de 20 ml/min de una mezcla al 15% en volumen de H_2S/H_2 durante las 4 horas de activación (sulfuración in situ). Cuando termina el periodo de activación se saca la celda del horno para que se enfríe rápidamente y cuando está fría, se reemplaza la atmósfera de la mezcla sulfurante por nitrógeno.

Pretratamiento.- Una vez que el catalizador ha sido activado se somete a un tratamiento con alta temperatura y alto vacío. La celda se lleva a la línea de vacío y se conecta por medio de la válvula de vacío. Se evacua el gas inerte que tiene la celda con el sistema primario de vacío hasta alcanzar una presión de 10^{-3} torrs y posteriormente se cambia a alto vacío 1×10^{-5} torrs. Se calienta la muestra hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$ y se mantiene a esta temperatura por 2 horas. Se enfría hasta temperatura ambiente, se toma el espectro de la *muestra desgasificada*, y posteriormente se pone un pulso de 40 mm Hg de NO, se toma otro espectro que corresponde a la *muestra con pulso de NO*. Se evacua el exceso de gas y se hace alto vacío, se toma un último espectro correspondiente a la *muestra con NO fuertemente quimisorbido*.

Los espectros se toman en un espectrómetro Nicolet 510 con transformada de Fourier. El espesor de las pastillas permite el paso de la luz infrarroja, se toman 600 barridos debido a la naturaleza de las muestras que son autosoportadas y en estado sulfurado (negro y brillante).

Quimisorción dinámica de NO

Esta técnica se utilizó para cuantificar los sitios activos sobre los catalizadores sulfurados.

La preparación de las muestras para quimisorción consistió en la sulfuración de los distintos catalizadores, durante 2 h a $400\text{ }^\circ\text{C}$ con un flujo de 20 ml/min de H_2S/H_2 .

La quimisorción dinámica se realizó en un equipo Pulse Chemisorb 2700 de Micromeritics. La prueba consiste en inyecciones constantes de un volumen conocido de óxido nítrico (praxair 99%) conducido a través del catalizador, en donde parte del gas administrado es adsorbido por los sitios activos; posteriormente un detector cuantifica el óxido nítrico restante a la salida del equipo. Dichas inyecciones se repiten hasta que los conteos del gas activo son constantes, momento en el que se considera que el total de los sitios activos ya han sido ocupados.

La quimisorción del óxido nítrico se da sobre las vacantes electrónicas de los sulfuros de molibdeno y níquel. De este modo por cada vacante disponible para reacciones de HDT se adsorbe químicamente una molécula de NO. La adsorción de NO en catalizadores sulfurados se lleva a cabo en el MoS_2 con

dobles y triples vacantes aniónicas, que se encuentran fundamentalmente en las orillas de los agregados, ya que es ahí en donde se ve favorecida la formación de estos sitios coordinativamente insaturados [11].

Para cuantificar los sitios activos hay que considerar que cierta cantidad de óxido nítrico es adsorbido físicamente. Para calcular la cantidad de gas adsorbido físicamente se mantiene un flujo de gas acarreador una vez que los conteos se han mantenido constantes. Dicho gas tiene la función de arrastrar las moléculas de NO adsorbidas físicamente, las cuales tienen interacciones débiles con la superficie del catalizador. Por el contrario, las moléculas de NO quimisorbidas tienen enlaces fuertes con los catalizadores, por esta razón el gas de arrastre elimina de la superficie únicamente las moléculas de gas NO físisorbidas. Después de mantener el flujo de gas de arrastre durante 30 min se repite el procedimiento de inyección de volúmenes conocidos de la molécula de NO para cuantificar las moléculas adsorbidas físicamente. Al iniciar esta nueva etapa con los sitios activos previamente saturados, se considera que la adsorción del gas es física, así por diferencia entre la cantidad total de NO adsorbido y la cantidad de NO adsorbido físicamente se determina el número de moles de NO quimisorbidas y el número de sitios activos por 1 g de catalizador (Apéndice E).

5.3.7. Determinación de la cantidad de coque depositado en la superficie del catalizador

Análisis térmico (TGA)

Tomando en cuenta que la mayoría de los catalizadores estudiados en el presente trabajo contienen la zeolita Y y sabiendo que esta zeolita ácida es capaz de producir el coque durante la reacción catalítica, fue necesario determinar el contenido de carbón en los catalizadores después de la reacción de HDS. Para este fin se realizó el análisis termogravimétrico utilizando un equipo de análisis térmico modelo SDT-2960 de TA instruments. El equipo se encuentra conectado a un tanque de aire (Praxair grado seco) y uno de nitrógeno (Praxair UAP), cuyos flujos se regulan con controladores de flujo y son monitoreados en un medidor de flujo. El análisis registra los cambios de peso de una muestra a lo largo de un perfil de temperaturas. Al realizar dicho análisis en atmósfera de aire y en un intervalo de temperaturas que alcanzaba hasta 1000 °C, el carbón depositado sobre los catalizadores sufrió reacciones de oxidación (quemado) y se perdió en forma de dióxido de carbono. Este carbón eliminado en forma de gas provoca una disminución en el peso de la muestra acompañado de un efecto exotérmico, lo que permite determinar el contenido de carbón. Para la medición del contenido de carbón se llevó a cabo un calentamiento a velocidad constante de 10 °C/minuto hasta 1000 °C. El peso de la muestra se registró cada 2 segundos. Todas las muestras se evaluaron utilizando como referencia γ -alúmina. El flujo utilizado fue de 50 ml/min de nitrógeno y 50 ml/min de aire, de modo que se asegurara que

había suficiente oxígeno presente para que se no se retrasara la combustión de carbón en la superficie del catalizador.

5.4. Evaluación de la actividad catalítica

Con la finalidad de evaluar el comportamiento catalítico de los catalizadores y su relación con el número y características de los sitios activos se realizaron reacciones de hidrodesulfuración (HDS) con moléculas prueba, tales como dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno, donde se estudiaron las diferentes funcionalidades de los catalizadores. Se sabe que el dibenzotiofeno es una molécula más compleja y más difícil de hidrodesulfurar que el tiofeno.

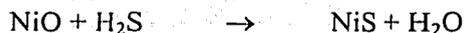
Como fue mencionado anteriormente, dentro del mecanismo de reacción de HDS de DBT y DMDBT se presentan la hidrogenólisis (DSD en este caso), la hidrogenación de uno o dos anillos aromáticos y también el rompimiento de los productos hidrodesulfurados (ver esquemas 8, 11, 14, 16 y 17 Págs. 18, 20, 24 y 26). Así, con estas moléculas se pueden estudiar las diferentes funcionalidades del catalizador.

5.4.1. Activación del catalizador

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción prueba de HDS requieren ser sulfurados para dar lugar a la formación de la fase activa, formada por los sulfuros metálicos. Durante la activación ocurre la reducción del Mo (VI) a Mo (IV) y su sulfuración, de acuerdo a la reacción:



y el promotor níquel, presente como NiO es sulfurado:



En esta etapa el Mo pasa de un estado de oxidación Mo⁺⁶ a Mo⁺⁴. La activación se realizó en un sistema continuo 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 H₂S formado durante la sulfuración, la activación se efectúa en los siguientes pasos:

- a) Pesar 0.15 gramos de catalizador Mo ó NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃.
- b) Depositar el catalizador en el lecho poroso del reactor.
- c) Colocar el termopar en el termopozo del reactor y colocar el horno.
- d) Pasar una corriente de nitrógeno, mientras se calienta el reactor a 400 °C

-
- que es la temperatura de sulfuración, con una velocidad de 10 °C/minuto.
- e) Se hace circular por el reactor una mezcla al 15 % en volumen de H_2S/H_2 con un flujo de 20 ml/minuto durante 4 horas a 400 °C.
- f) Después de este tiempo se enfría con una corriente de nitrógeno hasta temperatura ambiente y el catalizador se transfiere al reactor en atmósfera de Argón.

5.4.2. Evaluación de la actividad catalítica

La actividad catalítica de los catalizadores preparados se evaluó, después de la activación del catalizador ex-situ, en un equipo de reacción tipo batch de acero inoxidable marca Parr serie 4842 a 300 °C y 700 psi, usando las moléculas prueba de dibenzotiofeno y 4,6 dimetildibenzotiofeno. La mezcla de reacción utilizada consistió en soluciones de dibenzotiofeno ó dimetildibenzotiofeno (DBT de Aldrich, con una pureza mínima del 98 % y 4,6-DMDBT, Aldrich con una pureza del 97 %) en n-Hexadecano ($C_{16}H_{34}$ de Sigma, con una pureza mínima del 99 %). Las concentraciones de dibenzotiofeno y dimetildibenzotiofeno en cada solución fueron equivalentes a 0.26 % y 0.1 % en peso de azufre, respectivamente.

Descripción del equipo de reacción

El equipo utilizado en las pruebas de actividad catalítica fue constituido por un sistema de muestreo de productos, el reactor y una manta de calentamiento. Las partes principales de este equipo son:

Medidor de presión marca Ashcroft de 0 a 3000 Psi.

Reactor marca Parr serie 4842.

Recirculador de agua para enfriamiento del motor del reactor Parr.

Manta de calentamiento. Es hueca con un controlador automático de temperatura, que se mueve por medio de un elevador mecánico.

Válvula de muestreo. En una de sus posiciones permite que el operador tome una muestra del líquido de reacción para su análisis en un cromatógrafo de gases.

Cromatógrafo. Es un Hewlett-Packard serie 5890 Serie II con un detector de ionización de flama, en el que se hace el análisis de la muestra tomada del reactor en una columna capilar HP1 de 50 m de longitud.

Descripción de un experimento en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno

Se ponen 40 ml de una solución de dibenzotiofeno en n-Hexadecano con una concentración conocida de azufre (0.26 % peso de S) en el reactor y se somete a atmósfera de hidrógeno de 700 Psi.

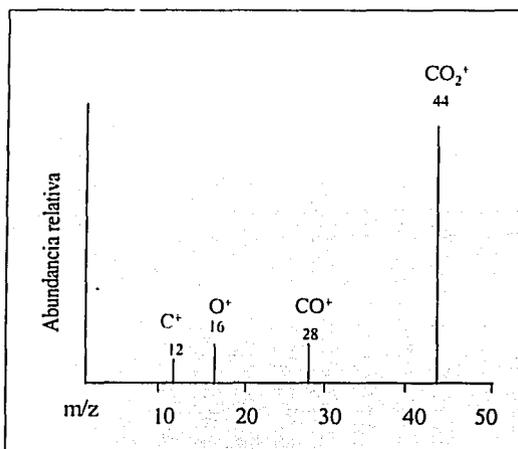
Se calienta el reactor hasta 300 °C, con una velocidad de calentamiento de

10 °C/min, se toma una muestra líquida cada 60 minutos, misma que se analiza por cromatografía de gases y en algunos casos por cromatografía de gases combinada con espectrometría de masas.

Análisis de productos de reacción por CG MS

La espectrometría de masas es una técnica analítica poderosa que es usada para identificar compuestos desconocidos y para predecir propiedades químicas y estructurales de las moléculas. La detección de compuestos puede efectuarse con cantidades muy pequeñas. Esto significa que los compuestos pueden identificarse a muy bajas concentraciones en mezclas que son químicamente complejas.

Un espectrómetro de masas mide las masas de moléculas individuales que han sido convertidas en iones, así como de los fragmentos producidos por el rompimiento de las moléculas ionizadas. Desde que las moléculas son tan pequeñas, no es conveniente medir sus masas en kilogramos, gramos o pounds. La unidad usada es el Dalton 1 Da = (1/12) de la masa de un átomo simple del isótopo de carbón-12. Un espectrómetro de masa no mide directamente la masa molecular, sino la relación masa-carga (m/z) de los iones. Un espectro de masas es una gráfica de la abundancia de iones contra la relación masa-carga (m/z). Los iones y su abundancia sirven para establecer el peso molecular y la estructura del compuesto siendo analizada la masa. Por ejemplo, un espectro de masas de la molécula de CO_2 , se muestra a en el esquema 29: el proceso de ionización frecuentemente rompe la molécula, los iones aparecen en el espectro a valores más bajos m/z que los que le corresponden a la masa molecular de la molécula.



Esquema 29. Espectro de CG-MS de la molécula de CO_2 .

En el espectro aparece la molécula de CO_2 ionizada (o ion molecular) a m/z

44 (carbón =12, oxígeno = 16). El rompimiento del enlace carbón-oxígeno en el ion molecular, produce monóxido de carbono ionizado y oxígeno atómico, lo que resulta en fragmentos a m/z 28 y 16; la pérdida de 2 átomos de oxígeno neutrales resulta en un fragmento adicional a m/z 12 para el carbón. En este ejemplo, todos los iones están positivamente cargados; el ion molecular está designado como C^+ , O^+ y CO^+ . Es posible generar y detectar también iones negativos.

Las muestras de reacción fueron analizadas en un cromatógrafo de masas Hewlett Packard G1800B GCD system con columna capilar HPI de 50 metros de longitud y detector de ionización de electrones.

6. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

PARTE 1. EFECTO DE LA CANTIDAD DE ZEOLITA EN LOS CATALIZADORES NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃

6.1. Caracterización de los soportes HNaY (x)-Al₂O₃

6.1.1. Composición Química

La composición química de la zeolita HNaY utilizada fue determinada por fluorescencia de rayos X y se presenta en la siguiente tabla:

Componente	Porcentaje en peso
SiO ₂	57.50
TiO ₂	0.071
Al ₂ O ₃	19.90
Fe ₂ O ₃	0.175
MnO	0.006
MgO	0.023
CaO	0.052
Na ₂ O	02.82
K ₂ O	0.012

De acuerdo con las especificaciones del proveedor la zeolita en forma sódica (NaY, linde LZ-Y52) tiene una composición Na₅₆(AlO₂)₅₆(SiO₂)₁₃₆ * 240 H₂O, con una relación atómica Si/Al de 2.42. La zeolita en su forma protónica HNaY tiene una relación Si/Al de 2.45, calculada a partir de los datos de composición determinada por FRX.

6.1.2. Propiedades texturales

Las propiedades texturales de los soportes fueron determinadas usando el método de fisisorción de N_2 .

El soporte de zeolita HNaY pura presenta una isoterma del tipo I que es característica de materiales microporosos (Figura 1.e), donde el campo de potencial del adsorbato con las paredes vecinas se superpone con la energía de activación, dando como resultado la distorsión de la isoterma, especialmente a presiones relativas bajas, mostrando una línea casi horizontal generada por el llenado rápido de los poros a presiones relativamente bajas. Los soportes compuestos por la zeolita HNaY y γ -alúmina presentan isotermas del tipo IV, características de sólidos mesoporosos. Se observa que el volumen de adsorbato a presiones relativas bajas ($P/P_s < 0.05$) se incrementa con el contenido de zeolita en el soporte, lo que indica un incremento en la proporción de microporos asociados con mesoporos (Figura 1.b-d.). Estas isotermas presentan un ciclo de histéresis del tipo E en el intervalo de presiones relativas entre 0.5 y 0.9, característico de los poros que tienen forma de cuello de botella, cavidades esféricas o huecos entre partículas. La histéresis de este tipo es característica para la γ -alúmina, y se debe a los espacios vacíos entre las partículas no porosas [47].

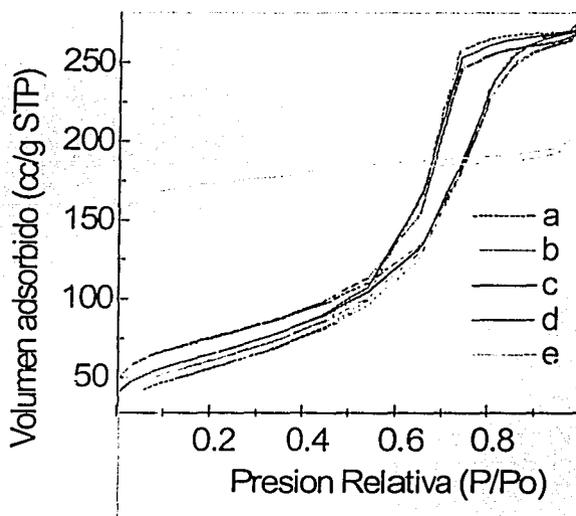


Figura 1. Isotermas de adsorción para a) Al_2O_3 , b) HNaY(5)- Al_2O_3 c) HNaY(10)- Al_2O_3 d) HNaY(20)- Al_2O_3 y e) HNaY.

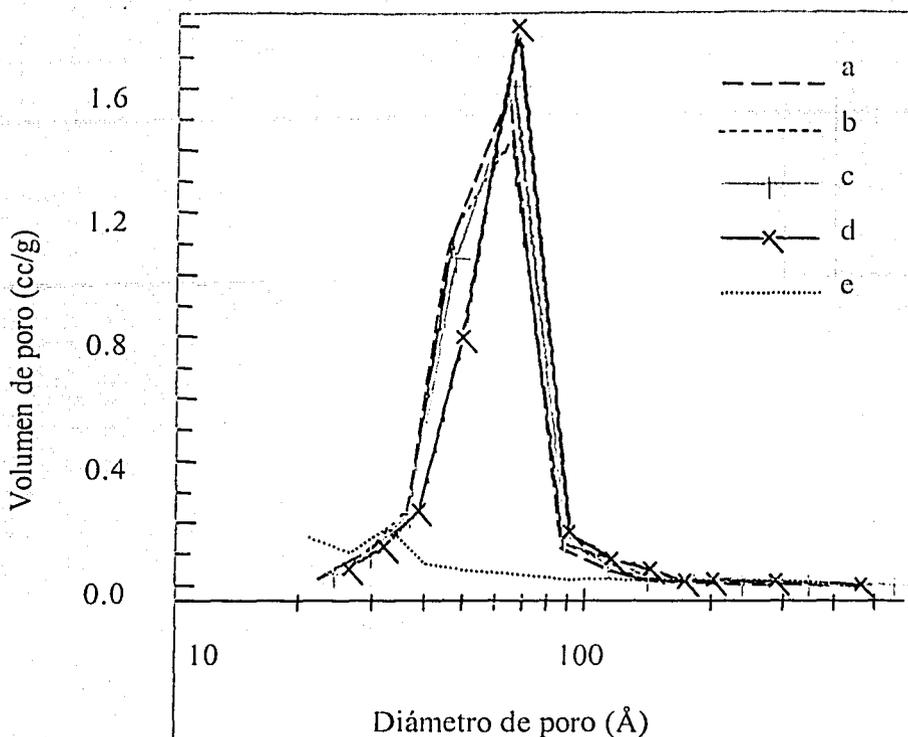


Figura 2. Distribución de tamaño de poro de acuerdo con el método BJH para a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$ d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY .

El cálculo de la distribución de tamaño de poros se desarrolló de acuerdo con el método BJH (desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda) tomando como base los datos de la isoterma, de la curva de desorción [21, 28]; estos datos deben interpretarse con cuidado ya que la ecuación de Kelvin es aplicable para el caso de la fisisorción de N_2 , para los poros de tamaño entre 2 y 50 nm. La distribución de volumen de poro para la zeolita HNaY es monomodal con un diámetro promedio de poro de 38 Å, sin embargo, hay que recordar que esta zeolita es microporosa (poros de 7-12 Å de diámetro), por lo tanto, estos poros no se pueden observar en la distribución de poros de la figura 2.e. Los poros de 38 Å de diámetro pueden atribuirse a los espacios vacíos entre partículas de la zeolita Y. En las formulaciones a base de zeolita-alúmina la distribución de volumen de poros es unimodal, con un tamaño de poros similar al de la alúmina $\approx 60\text{-}70$ Å, no se observa la contribución debida a la zeolita, lo que se debe al tamaño de poros de este material que es menor al límite bajo que permite observar el método

cuando se fisisorbe N_2 líquido (Figura 2).

Para confirmar la presencia de microporos en los soportes compuestos por zeolita Y-alúmina fueron construidos sus t-plots. El método de t-plot se basa en la comparación de los datos de una isoterma de adsorción de una muestra porosa y de una muestra no porosa de composición química idéntica. Los soportes de zeolita Y-alúmina muestran en los gráficos de t-plot que tienen tanto microporos como mesoporos [23], la alúmina muestra una curva característica de mesoporos y la zeolita HNaY muestra solo microporos (Figura 3. a-d).

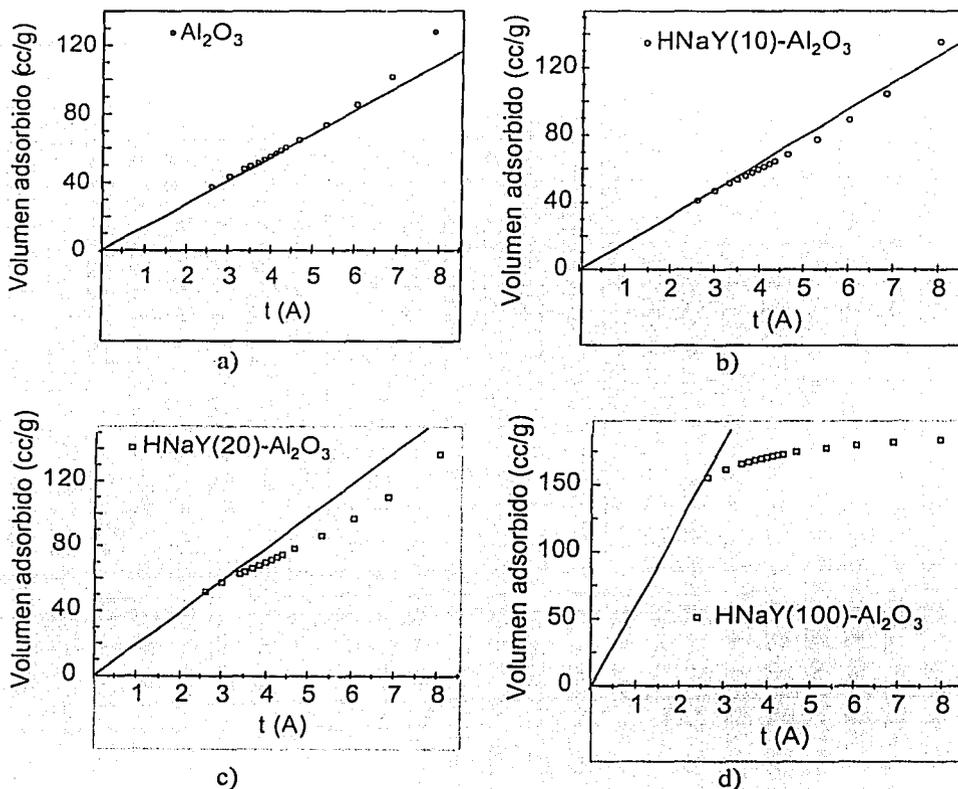


Figura 3. T-plots para sólidos a) mesoporos; b y c) micro y mesoporosos y d) sólidos microporosos.

Las propiedades texturales de los soportes HNaY(x)- Al_2O_3 con contenidos de zeolita de x=0, 5, 10, 20 y 100 % de HNaY se presentan en la tabla 1. La caracterización textural indica que las superficies específicas de los soportes

preparados se incrementan con el contenido de zeolita. Sin embargo, este incremento es menor al que se espera con base en las contribuciones debidas al contenido de zeolita y de la γ -alúmina en cada muestra. Principalmente este efecto se debe a la pérdida parcial de área y volumen de microporos (poros de zeolita) al hacer los extruidos de zeolita-alúmina. Por ejemplo, el área teórica de microporos en la muestra HNaY(20)-Al₂O₃ debe de ser de 120 m²/g y el valor correspondiente real es de 85m²/g. Este resultado puede ser debido al bloqueo parcial de microporos con el binder de alúmina ó a la destrucción de la zeolita durante el procedimiento de preparación de los extruidos.

	Área Superficial (m ² /g)			Vol. de poro total (cm ³ /g)		Diámetro promedio de poro (Å)
	Teórica	S _{BET}	S _{μporos}	BJH	μporos	
Al ₂ O ₃	202	202	0	0.42	0.0000	53
HNaY(5)-Al ₂ O ₃	222	218	30	0.41	0.0126	57
HNaY(10)-Al ₂ O ₃	241	224	42	0.41	0.0179	57
HNaY(20)-Al ₂ O ₃	280	251	85	0.40	0.0383	61
HNaY	696	696	593	0.08	0.2761	37

Tabla 1. Propiedades texturales en los soportes HNaY (x)-Al₂O₃.

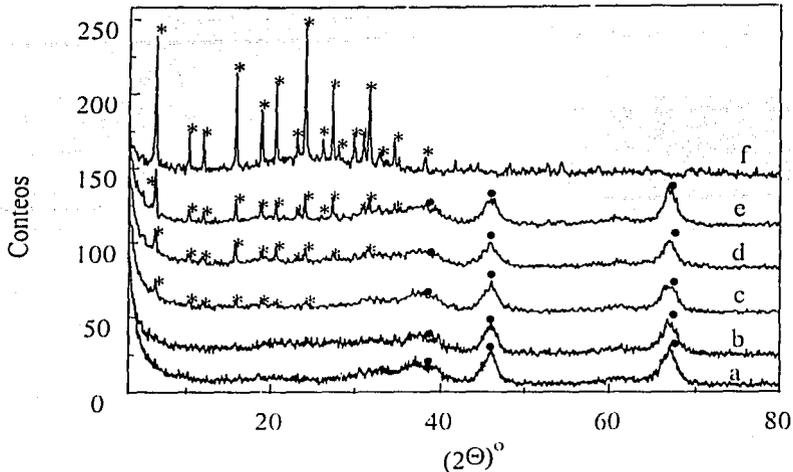
6.1.3. Estructura cristalina

La difracción de rayos X de polvos muestra que el soporte de Al₂O₃ (figura 4.a.) es una fase cristalina cuyas líneas principales corresponden a las líneas características de la γ -Al₂O₃ [representada en el difractograma por •] (tarjeta JCPDS 10-425).

El difractograma de la zeolita HNaY (figura 4.e.) presenta las líneas de difracción de la fase cristalina faujasita [representada por *] (tarjeta JCPDS 39-1380). Los soportes con 10 y 20 % de zeolita en matriz de alúmina muestran las líneas de difracción de la fase γ -Al₂O₃ [representada por •], mientras que las líneas de difracción debidas a la faujasita se observan con menor intensidad (56 y 67 %) respecto a la intensidad observada en la zeolita HNaY pura. Si comparamos el soporte peptizado que contiene 20 % de zeolita y la mezcla mecánica con 80 % de Al₂O₃ y 20 % de HNaY, se observa que las líneas de difracción de la faujasita en el soporte peptizado presentan menor intensidad (17 % menos) que las líneas de difracción correspondientes en la mezcla mecánica, lo que nos hace suponer que durante la incorporación de la zeolita en alúmina por el método de peptización disminuirá la cristalinidad de la zeolita muy probablemente por la

destrucción de la estructura.

Figura 4. Difracción de rayos X de a) Al_2O_3 b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{HNaY}(10)\text{-}$



Al_2O_3 d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ e) mezcla mecánica con 80 % Al_2O_3 y 20% HNaY y f) HNaY . * - faujasita, • - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.1.4. Relación Si/Al en la red de la zeolita

Difracción de rayos X de polvos

Es interesante notar que cuando la zeolita HNaY se incorpora en alúmina, la posición de las líneas de difracción de rayos X se desplazan ligeramente (figura 5), indicando que hay un cambio en el parámetro de celda unitaria de la zeolita a_0 , que varía de 2.454 nm en la zeolita HNaY a 2.443 nm y 2.433 nm para soportes con 20 y 10% de zeolita HNaY en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (tabla 2). Esta disminución en el parámetro de celda puede atribuirse a la extracción de átomos de aluminio de la red, ya que la longitud del enlace Al-O (1.9 Å) es más grande que la longitud del enlace Si-O (1.81 Å). El proceso de extracción de átomos de aluminio ha sido reportado anteriormente [29]. En nuestro caso esta desaluminización puede ser el resultado de la exposición de la zeolita a un medio ácido durante el procedimiento de peptización o durante el tratamiento térmico (calcinación) a que se sometió la muestra durante la preparación del soporte peptizado.

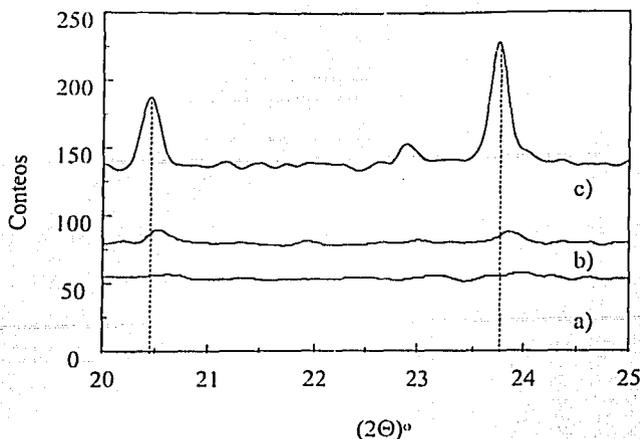


Figura 5. Desplazamiento de picos característicos de zeolita Y en los patrones de difracción de las muestras preparadas por peptización: a) HNaY(10)-Al₂O₃ b) HNaY(20)-Al₂O₃ c) HNaY

Flanigen reportó una relación entre el número de átomos de aluminio y el parámetro de celda a_0 (nm) $N_{Al}=1152(a_0-2.4191)$, mediante la cual es posible conocer el número de átomos de aluminio N_{Al} en la celda unitaria a partir del parámetro de celda determinado experimentalmente [22]. Es importante mencionar que esta ecuación se aplica a zeolitas con estructura cúbica como la de la zeolita Y en nuestro caso. A partir de esta ecuación se observa más claramente el cambio en la relación Si/Al de la red de zeolita [25].

Soporte	Parámetro de celda unitaria a_0 (nm)	Relación atómica Si/Al*
HNaY (20)-Al ₂ O ₃	2.443	5.97
HNaY	2.454	3.77

Tabla 2. Parámetro de celda unitaria a_0 y relación Si/Al* en diferentes soportes

* La relación atómica Si/Al se calculó con la ecuación: $\frac{192 - N_{Al}}{N_{Al}}$

Caracterización de soportes por espectroscopía Infrarroja (FT-IR) en la región fundamental

Los espectros de infrarrojo (FT-IR) de la zeolitas NaY y HNaY puras, así como de los soportes de zeolita-alúmina, en la región fundamental (400-1400 cm⁻¹) se muestran en la figura 6. En el caso de la zeolita NaY se observan varias

bandas de absorción debidas a vibraciones del "esqueleto" de la zeolita. La banda localizada a 1010 cm^{-1} se asigna a vibraciones asimétricas y la banda a 800 cm^{-1} a vibraciones simétricas de los grupos TO_4 internos de la zeolita. La posición de estas bandas depende de la relación Si/Al en la red de la zeolita.

En los espectros de la zeolita ácida HNaY y de los soportes de zeolita-alúmina se observó un ligero desplazamiento en la vibración de estiramiento antisimétrico σ_1 de los grupos TO_4 internos (donde T puede ser Si, Al) y de la vibración de estiramiento simétrico σ_2 hacia números de onda más altos. En la figura 6 se observa el desplazamiento de la banda localizada a 1010 cm^{-1} en el espectro de la zeolita NaY, a 1032 cm^{-1} en el espectro de la zeolita ácida HNaY y a 1053 y 1055 cm^{-1} , en los espectros de las formulaciones con 20 y 10 % de zeolita ácida en alúmina respectivamente.

Anteriormente ha sido reportado que existe una relación lineal entre el número de onda de las vibraciones σ_1 y σ_2 con el número de átomos de aluminio en la celda unitaria de la zeolita Y, la cual está dada por las ecuaciones $N_{\text{Al}} = 0.766(1086 - \sigma_1)$ y $N_{\text{Al}} = 1.007(838 - \sigma_2)$, y permite calcular la relación Si/Al en estos materiales [22].

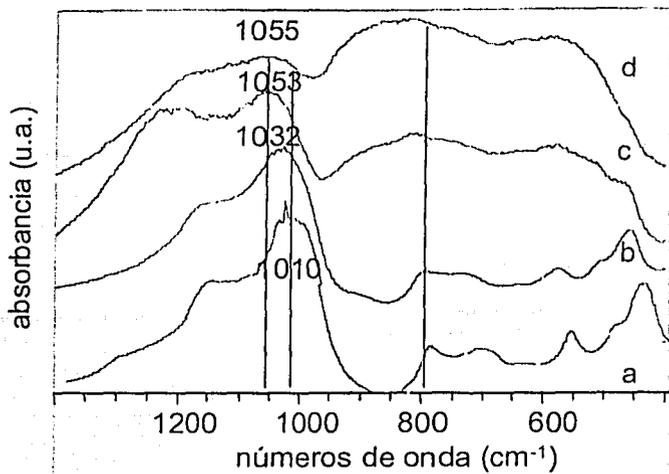
Con las ecuaciones antes mencionadas se calculó el porcentaje de desaluminización, que se presenta en la tabla 3. Es interesante notar que cuando se realiza el intercambio iónico de la zeolita para obtener la forma protonica se tiene una pérdida de átomos de aluminio de aproximadamente 30 % y cuando esta zeolita HNaY se incorpora en la matriz de γ -alúmina vuelve a desaluminizarse, muy probablemente por la subsecuente exposición de la zeolita al medio ácido del procedimiento de peptización y al tratamiento térmico posterior [30].

Material	Relación Si/Al	% desaluminización
NaY	2.4	0
HNaY	3.8	30**
HNaY(20)- Al_2O_3	5.8	51*
HNaY(10)- Al_2O_3	5.6	49*

*, ** Porcentajes calculados tomando como referencia la zeolita HNaY y NaY respectivamente.

Tabla 3. Relación Si/Al y grado de desaluminización obtenido por FT-IR.

Figura 6. Espectros FT-IR de a) NaY, b) HNaY, c) HNaY(20)-Al₂O₃ y d) HNaY(10)-Al₂O₃.



Caracterización de soportes por resonancia magnética nuclear (²⁹Si MAS-NMR)

Los espectros de resonancia magnética nuclear ²⁹Si MAS NMR se muestran en la figura 7, donde se observan 5 picos diferentes que se han atribuido a los átomos de Silicio conectados a través de oxígenos a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos de aluminio, respectivamente [30].

En la figura 7 observamos como al incorporar la zeolita HNaY en la matriz de alúmina se presentan ciertos cambios en la intensidad de los picos. En general en los espectros de ²⁹Si MAS NMR (figura 7.b-c) se observa un incremento en la intensidad de las señales correspondientes a átomos de Si conectados mediante puentes de oxígeno a 4 átomos de Si (Si(0Al)) localizado a -105 ppm ó a 3 átomos de Si y a 1 átomo de Al (Si(1Al)) localizado a -100 ppm. Al mismo tiempo la intensidad de picos correspondientes a Si(2Al) localizado a -94 ppm y Si(3Al) localizado a -89 ppm se disminuye en las muestras HNaY(x)-Al₂O₃ donde x= 10 y 20, lo que indica un decremento en la concentración de aluminio en la red zeolítica. La asignación de las posiciones de los picos a átomos de Si enlazados a 0,1,2,3,4 átomos de Al se han reportado previamente por numerosos investigadores, entre ellos M.A. Cambior [31].

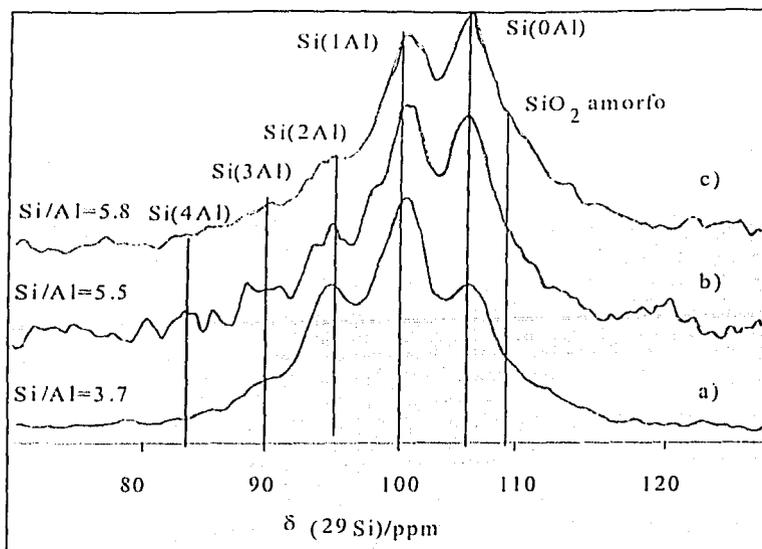


Figura 7. Espectros de ^{29}Si MAS NMR de a) HNaY, b) HNaY(20)- Al_2O_3 y c) HNaY(10)- Al_2O_3 .

Otro efecto detectado por ^{29}Si MAS NMR fue la aparición de una señal característica para Si(4Al) en -85.4 ppm en la muestra con 20% de zeolita en alúmina lo que se puede atribuir a la formación de enlaces químicos Si-O-Al entre la zeolita y la matriz de alúmina [32].

La relación Si/Al de la red de la zeolita también fue determinada mediante el análisis por ^{29}Si MAS-NMR de acuerdo con la ecuación 13 [32]:

$$\frac{\text{Si}}{\text{Al}} = \frac{N_{\text{Si}}}{N_{\text{Al}}} = \frac{\sum_{n=0}^4 I(\text{Si} - n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I(\text{Si} - n\text{Al})}$$

Se observó que la relación Si/Al se incrementa al transformar la zeolita NaY a su forma protonica HNaY así como al incorporar la zeolita HNaY en la matriz de γ -alúmina (Tabla 4) lo que confirma los resultados obtenidos por FT-IR y DRX de polvos.

Material	Rel. atómica Si/Al	N _{Al} en la celda unitaria	% desaluminización
NaY	2.33	58	0
HNaY	3.70	41	29**
HNaY(20)-Al ₂ O ₃	5.80	34	18*
HNaY(10)-Al ₂ O ₃	5.50	35	14*

** Porcentaje calculado con respecto a la zeolita NaY, * porcentajes calculados con respecto a la zeolita HNaY.

Tabla 4. Resultados de caracterización de materiales mediante ²⁹Si MAS-NMR

6.1.1.5. Acidez Superficial

La acidez superficial del soporte catalítico y, posteriormente del catalizador es un parámetro importante que puede influir en el comportamiento de la formulación catalítica en la HDS de dibenzotiofenos, especialmente de los que tienen sustituyentes alquilo en la molécula. Los sitios ácidos de Brönsted introducidos al catalizador con la incorporación de la zeolita Y pueden realizar reacciones de catálisis ácida, tales como la isomerización, rompimiento, etc., y modificar la estructura del DBT eliminando las dificultades estéricas para su desulfuración posterior. Por lo tanto fue necesario realizar una caracterización detallada de los sitios ácidos de Brönsted y Lewis de los soportes y catalizadores.

Tomando en cuenta que la presencia de los sitios ácidos de Brönsted se debe únicamente a la presencia de la zeolita Y, se pudo esperar que la variación de la cantidad de zeolita en la formulación catalítica y en su grado de desaluminización pueden afectar el número y fuerza de los sitios ácidos de Brönsted en cada caso.

Para una caracterización completa de la acidez de los soportes es necesario determinar el número y la fuerza de ambos tipos de sitios ácidos presentes en la muestra, lo que se realizó con la termodesorción de Piridina mediante el uso de espectroscopía FT-IR (figuras 8 y 9). La banda localizada a 1450 cm⁻¹ está relacionada con la piridina enlazada coordinativamente a un sitio Lewis; la banda localizada a 1540 cm⁻¹ se asigna a el ion piridinio, que se forma cuando la piridina está enlazada a un sitio ácido del tipo Brönsted [33, 34 y 26]. En los espectros de Infrarrojo se observó que en las muestras de zeolita- γ -alúmina la intensidad de la banda asignada a los sitios ácidos del tipo Brönsted se disminuye con la disminución del contenido de la zeolita HNaY, lo que representa un menor número de sitios ácidos del tipo Brönsted. Sin embargo, la desorción de piridina a diferentes temperaturas indica que a su vez la fuerza de los sitios ácidos del tipo

Brönsted es ligeramente mayor en las muestras peptizadas que en la zeolita pura (tabla 5).

La cantidad de piridina en mmoles de piridina por gramo de zeolita reportada en la tabla 5 se calculó con la ayuda de la fórmula reportada por C. Emeis [26].

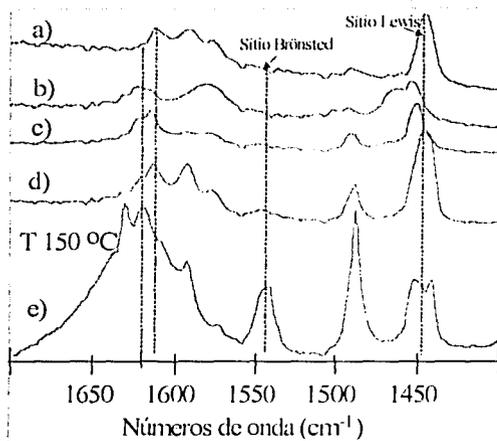


Figura 8. FT-IR Py desorción a 150 °C
 a) Al₂O₃, b) HNaY(5)-Al₂O₃,
 c) HNaY(10)-Al₂O₃,
 d) HNaY(20)-Al₂O₃ y e) HNaY

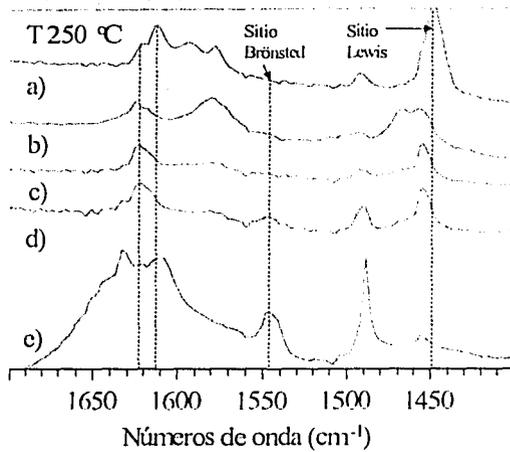


Figura 9. FT-IR Py desorción a 250 °C
 a) Al₂O₃, b) HNaY(5)-Al₂O₃
 c) HNaY(10)-Al₂O₃, d) HNaY(20)-Al₂O₃ y
 e) HNaY

Muestra	mmol Py/gramo de soporte		Relación C _{Py, 250} /C _{Py, 150}
	150 °C*	250 °C	
HNaY	0.565	0.307	0.54
HNaY(20)-Al ₂ O ₃	0.088	0.049	0.56
HNaY(10)-Al ₂ O ₃	0.037	0.024	0.63
Al ₂ O ₃	0.000	0.000	0.00

* Temperatura de desorción de Py

Tabla 5. Cantidad de piridina (mmol Py/g) adsorbida en sitios ácidos de Brönsted de los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ a diferentes temperaturas.

6.2. Caracterización de catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃

6.2.1. Propiedades texturales

La impregnación de molibdeno en los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ produce un descenso en el área superficial con respecto al área superficial observada en los soportes. Se compararon las áreas de los catalizadores y soportes (tablas 6 y 1), siendo notable la disminución de estas con el incremento en el contenido de zeolita, lo que puede atribuirse al bloqueo substancial de microporos y, posiblemente, a la destrucción parcial de la estructura de la zeolita, como fue reportado anteriormente para Mo/NaY [35]

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)			Volumen de		Diámetro promedio de poro (Å)
	S _{BET}	% disminución de área BET	S _{microporos}	poro (cm ³ /g)		
				BJH	microporos	
Mo/ Al ₂ O ₃	199	1.5	0	0.35	0.000	51
Mo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	199	8.7	11	0.35	0.004	51
Mo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	204	8.9	18	0.35	0.006	52
Mo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	227	9.6	55	0.35	0.024	55
Mo/HNaY	338	51.4	287	0.04	0.133	52

Tabla 6. Propiedades texturales de los catalizadores de Molibdeno

6.2.2. Estructura cristalina

Los difractogramas de los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃ muestran menor intensidad en las líneas de difracción correspondientes a la fase faujasita respecto a los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ correspondientes (figura 10).

Todos los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃ tienen líneas de difracción que corresponden a las fases γ -Al₂O₃ [representada por *] (figura 10, a-e); en el catalizador Mo/HNaY se observan únicamente las líneas de difracción de la fase faujasita, en este catalizador las líneas de difracción tienen menor intensidad que en el soporte correspondiente. En los difractogramas no se observan las líneas de difracción debidas a la presencia de MoO₃ muy posiblemente por que el molibdeno se encuentra en cantidades menores a la monocapa y en cristalitas de tamaño menor a 40 Å.

Al comparar los difractogramas de los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃ con los soportes respectivos se observa que para contenidos de zeolita de x=0, 5 y 10 % los difractogramas no presentan grandes cambios como resultado de la impregnación acuosa del HMA y su posterior secado y calcinación; en el

catalizador con 20% de zeolita y para el soportado en zeolita HNaY pura, la cristalinidad posterior a la impregnación de molibdeno y subsecuente calcinación disminuye ligeramente ($\approx 6\%$) en comparación con los soportes correspondientes. Este efecto se puede explicar de acuerdo con lo reportado anteriormente, donde se observó que los aniones de molibdeno presentes durante la impregnación pueden extraer átomos de aluminio de la red de la zeolita, lo que ocasiona la pérdida parcial de la cristalinidad, la cual es evidenciada por una ligera disminución en el parámetro de celda unitaria a_0 [25].

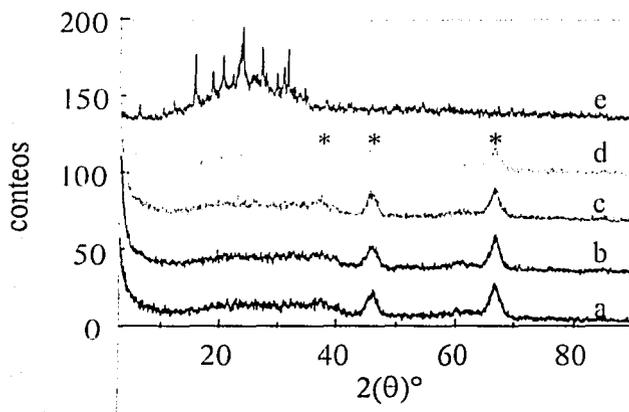


Figura 10. Difractogramas de los catalizadores Mo soportados en a) Al_2O_3 b) HNaY(5)- Al_2O_3 c) HNaY(10)- Al_2O_3 d) HNaY(20)- Al_2O_3 y e) HNaY.

6.2.3. Caracterización de especies de molibdeno

FT-IR de molibdeno

Los catalizadores de molibdeno fueron caracterizados por FT-IR en la región fundamental ($400\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$). Se observó que espectros IR de los catalizadores con una pequeña cantidad de zeolita en el soporte (5% de zeolita HNaY), no cambian significativamente respecto a los soportes correspondientes.

Los espectros de los catalizadores Mo/HNaY(x)- Al_2O_3 con contenidos de zeolita de $x=10, 20$, así como el catalizador Mo/HNaY muestran diferencias significativas en la región de $800\text{-}900\text{ cm}^{-1}$ (figura 11), debido a la aparición de un hombro a 900 cm^{-1} que incrementa su intensidad con el contenido de zeolita HNaY en el soporte y que se asignó a especies de molibdeno (Mo-O), características de molibdeno octaédrico en las cavidades de la zeolita [49].

La comparación de los espectros de los catalizadores de Mo y de los soportes correspondientes nos permitió observar que en los catalizadores Mo/HNaY(20)- Al_2O_3 y Mo/HNaY hay disminución en la intensidad de algunas bandas que son sensibles a cambios en la estructura de la zeolita, tales como la banda a 780 cm^{-1} correspondiente a las vibraciones en las uniones externas de los

tetraedros TO_4 y la banda a 580 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los tetraedros en los prismas hexagonales. Además se observó el desplazamiento de las bandas σ_1 y σ_2 hacia números de onda más altos con la impregnación acuosa del metal (Mo) (figuras 12 y 13). Estos cambios ya se han reportado anteriormente y se han asignado a la destrucción parcial de la estructura de la zeolita ocasionada por la desaluminización de la red de la zeolita durante la impregnación acuosa [50].

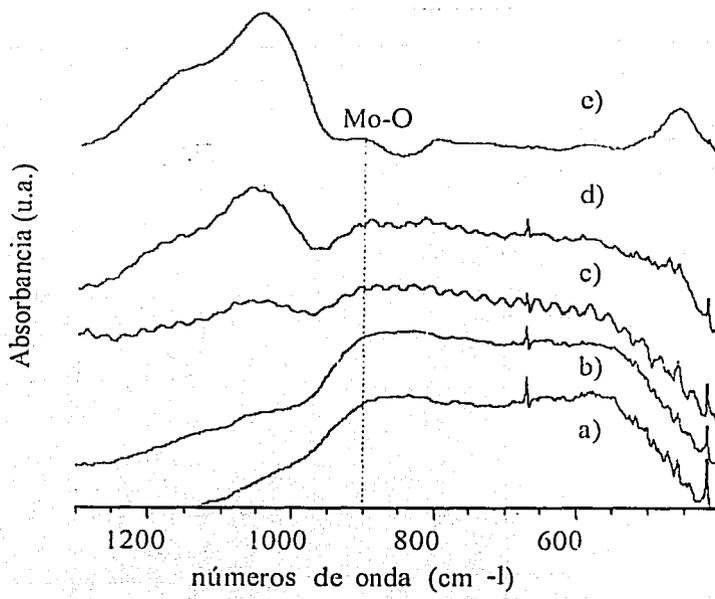


Figura 11 FT-IR de los catalizadores Mo/ soportados en a) Al_2O_3 b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY .

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

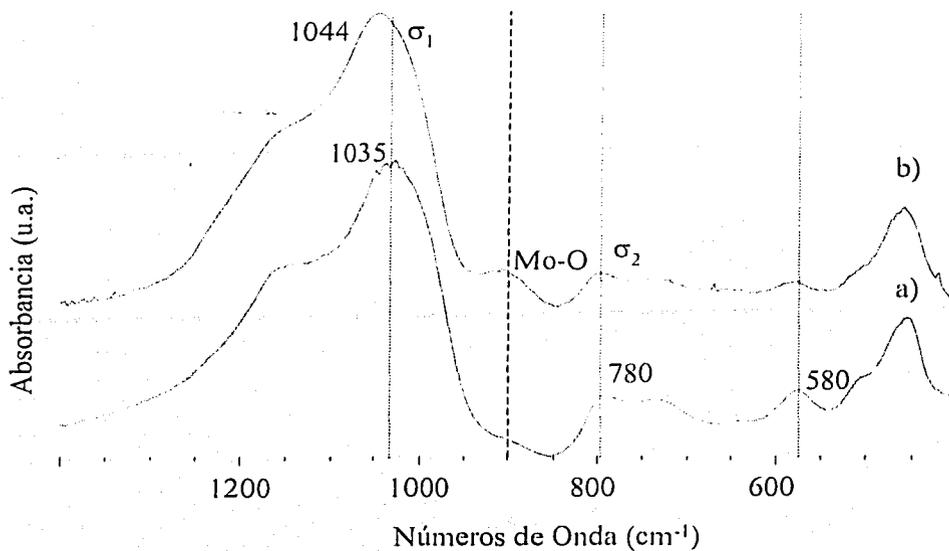


Figura 12. FT-IR de a) HNaY y b) Mo/HNaY.

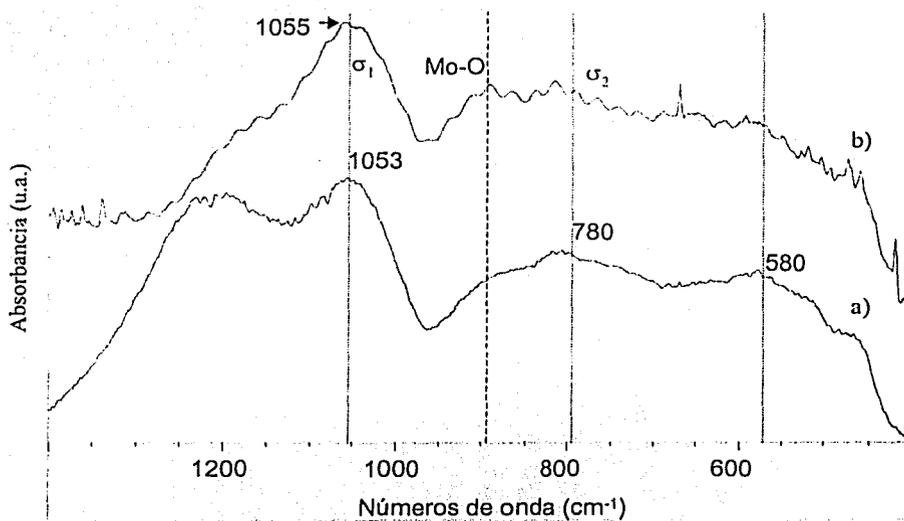


Figura 13. FT-IR de a) soporte HNaY(20)-Al₂O₃ y b) Mo/HNaY(20)-Al₂O₃

FT-Raman

En el análisis por espectroscopía Raman se observa que los espectros de los catalizadores soportados en los soportes de zeolita-alúmina son similares al espectro para el catalizador de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 14).

La banda principal observada está localizada a 958 cm^{-1} y se asigna a una vibración $\nu(\text{Mo-O})$, también se observa un hombro ancho a baja frecuencia (821 cm^{-1}) que se asigna a Mo-O-Mo bending. Las 2 bandas menos intensas localizadas a 360 y 220 cm^{-1} se asocian a vibraciones $\delta(\text{Mo-O})$ y Mo-O-Mo bending. Estas bandas mencionadas se han asignado anteriormente a especies del tipo polimolibdato octaédricamente coordinado en una superficie bidimensional [52], como partículas pequeñas de Mo_7O_{24} (Figura 14).

El hombro a baja frecuencia (821 cm^{-1}) desaparece al definirse la banda a 220 cm^{-1} que se asocia a Mo-O-Mo bending. El modo de estiramiento simétrico Mo-O-Mo de polimolibdato aparece a 555 cm^{-1} pero es poco perceptible. La banda a 821 cm^{-1} es característica de MoO_3 cristalino [36, 37].

El espectro Raman del catalizador de Mo soportado en zeolita HNaY presenta bandas a 990 , 821 , 555 y 360 cm^{-1} que corresponden a MoO_3 microcristalino.

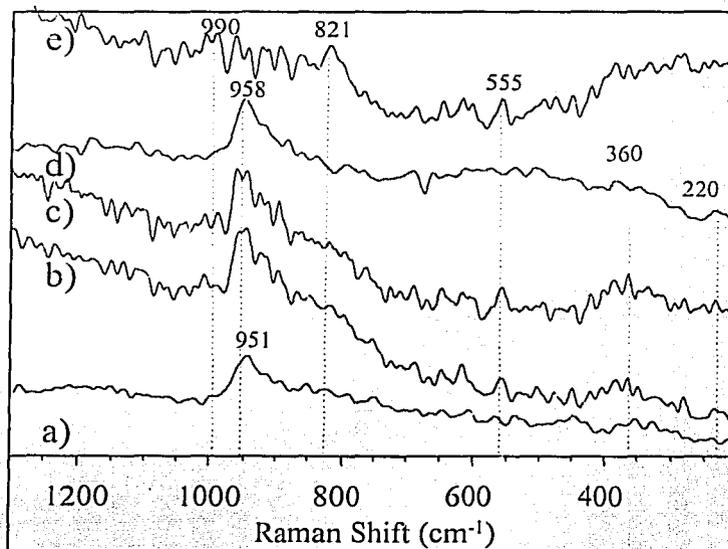


Figura 14. Espectros FT-Raman de los catalizadores de molibdeno soportados en a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY .

Reducción a temperatura programada (TPR)

Esta técnica se utiliza con frecuencia para caracterizar especies metálicas presentes en los catalizadores de hidrodesulfuración.

Como los perfiles de reducción pueden mostrar la reducción de especies metálicas con diferentes grados de polimerización, además de que pueden traslaparse algunos hombros, se realizaron una serie de análisis adicionales mediante esta misma técnica, con la finalidad de asignar correctamente los picos de reducción. De esta manera cada uno de los picos observados en los termogramas de los catalizadores de Mo fue asignado de acuerdo con los datos obtenidos de los termogramas adicionales y de los datos reportados por otros investigadores.

Las pruebas realizadas consistieron en depositar distintas cargas de Mo sobre el soporte de alúmina, asimismo sobre la zeolita (figuras 15 y 16). Se observa en el caso de los catalizadores de molibdeno soportado sobre alúmina que hay principalmente dos regiones de reducción (400-600°C y 600-900°C), tal como se observa en la figura 15.a. La 1ª. región presenta un pico bien definido a 420 °C que se ha asignado a la 1ª. Etapa de reducción de especies de molibdeno octaédrico (Mo[O]) dispersas enlazadas débilmente a la Al₂O₃ principalmente como regiones de molibdeno multicapa, con algunos polimolibdatos en monocapa [38]. En la 2a. región se observa un pico ancho que tiene una T_{max} de reducción a 820 °C que se ha asignado a la reducción de especies MoO₄²⁻ de molibdeno tetraédrico (Mo[T]) [38], así como a la 2ª. Etapa de reducción de molibdeno octaédrico disperso.

Con el incremento en la cantidad de molibdeno depositado sobre alúmina de 6 a 12% se observó un incremento en la proporción de especies de molibdeno octaédrico disperso y esto se ve reflejado en el incremento en la intensidad del pico correspondiente a la reducción de especies en la primera región (350-500 °C) [38]. Adicionalmente se observó la aparición de un hombro a 520 °C, que se ha asignado a especies de Mo octaédrico polimérico sobre la Al₂O₃ y otro hombro a 580 °C menos definido que se debe a la reducción de MoO₃ microcristalino [38, 39].

Los hombros mencionados anteriormente se incrementan cuando la cantidad de molibdeno depositada se incrementa a 18% de MoO₃, tal como se observa en la figura 15.c. A esta carga de Mo/Al₂O₃ se observa claramente un pico de reducción a 580 °C, de MoO₃ microcristalino, cuya presencia fue evidenciada por DRX de polvos.

El molibdeno soportado sobre zeolita introduce cierta complejidad en el tipo de especies presentes debido a la presencia de varios picos de reducción traslapados, por lo tanto se realizó además en el catalizador de molibdeno con carga de 12 % MoO₃ un lavado con H₂O por tiempos de 48 y 24 horas (Figura

17.a-b), con el fin de realizar una adecuada asignación de los picos de reducción [35]. Cuando se lava un catalizador se espera extraer todas las especies solubles en agua, con el fin de eliminarlas del termograma y obtener de esta manera un termograma más fácil de interpretar; para el caso del molibdeno, el MoO_3 es la única especie soluble en agua [35]. Por lo tanto de la figura 17. a. la desaparición de los picos a 710 °C y 850 °C, nos indica que estas especies se han solubilizado en el agua, por lo tanto la reducción observada a 900 °C se asigna a las especies de $\text{Mo}[T]$, mientras que los picos localizados a 500 y 590 °C corresponden a $\text{Mo}[O]$ polimérico, en la superficie de la zeolita y en las cavidades, respectivamente.

Con base en lo anterior, la asignación de los picos de reducción a diferentes tipos de especies metálicas en el catalizador de molibdeno soportado sobre zeolita pura (figura 16.b), se realizó como se describe posteriormente. El pico de reducción a 500 °C, se asignó a las especies de molibdeno octaédrico polimérico sobre la zeolita. El 2° pico de reducción a 590 °C a especies de molibdeno octaédrico polimérico dentro de las cavidades de la zeolita. El pico a 710 °C corresponde a la reducción de las especies de molibdeno octaédrico polimérico microcristalino como MoO_3 , el pico a 850 °C es asignado a especies de $\text{Mo}[T]$ MoO_4^{2-} y a la segunda etapa de reducción de las especies MoO_3 . El consumo de H_2 a 1000 °C se debe al rompimiento de los enlaces Si-O y Al-O (destrucción térmica de la zeolita). Con el incremento en la cantidad de molibdeno depositada sobre la zeolita (figura 16.c), el metal presenta un pico muy intenso a 500 °C que se ha asignado a las especies de molibdeno octaédrico polimérico, el 2° pico de reducción observado anteriormente a 590 °C se observa traslapado con el pico antes mencionado.

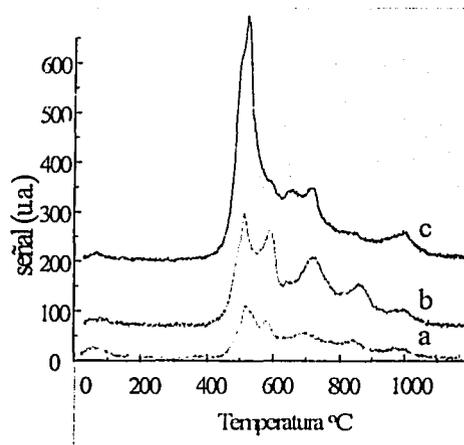
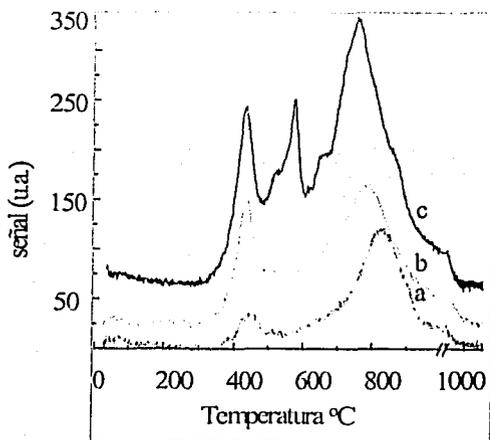


Figura 15. TPR del catalizador Mo/ Al₂O₃ con cargas de a) 6 %, b) 12 % y c) 18 % de MoO₃.

Figura 16. TPR de los catalizadores Mo/ HNaY con cargas de a) 6 %, b) 12 % y c) 18 % de MoO₃.

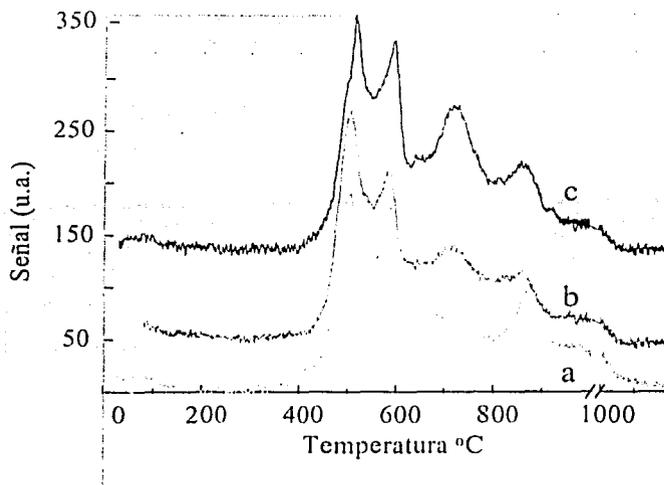


Figura 17. TPR de los catalizadores Mo/ HNaY con extracción de molibdeno con H₂O a) lavado 48 hrs., b) lavado 24 hrs. y c) sin lavado.

El análisis de los termogramas de molibdeno soportado sobre soportes compuestos por zeolita-alúmina (figura 18), se describe con ayuda de los termogramas antes mencionados. El análisis de los perfiles obtenidos muestra para estos catalizadores (figura 18), que los picos de reducción son similares a los observados tanto en alúmina como en zeolita. En los catalizadores de Mo soportado sobre el sistema de zeolita-alúmina, el 1^{er} pico de reducción a 420 °C se ha asignado a especies de Mo[O] polimérico, similares a las observadas anteriormente sobre la alúmina pura. Los hombros observados a 520 y 580 °C crecen con el incremento en la cantidad de zeolita en el catalizador y se han asignado a especies de Mo octaédrico con un mayor grado de polimerización y al MoO₃ microcristalino respectivamente. En la 2^a región se observa un pico ancho que tiene una T_{max} de reducción a 780 °C que se ha asignado principalmente a la reducción de especies MoO₄²⁻ de molibdeno tetraédrico y a la 2^a etapa de reducción de especies de molibdeno polimérico.

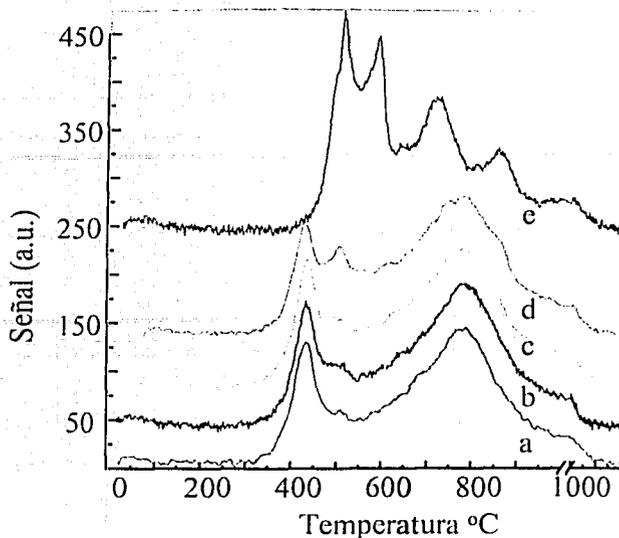


Figura 18. TPR de los catalizadores de molibdeno soportados en
 a) Al_2O_3 ,
 b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$,
 d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y
 e) HNaY .

Adicionalmente en esta serie de catalizadores se realizó una comparación de los termogramas obtenidos para el catalizador $\text{Mo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ con respecto al catalizador obtenido a partir de la mezcla de 20% del catalizador Mo/HNaY y 80% del catalizador $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El termograma del catalizador $\text{Mo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ muestra una mayor proporción de especies de Mo sobre Al_2O_3 (pico a 400°C) que especies de Mo sobre HNaY (480°C) de acuerdo con lo esperado a partir de la mezcla mecánica (figura 19).

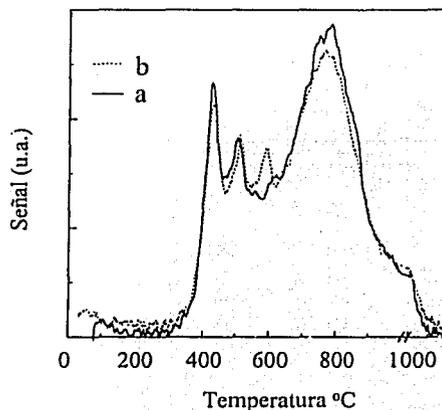


Figura 19. TPR del catalizador $\text{Mo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ a) catalizador peptizado, b) mezcla mecánica de 20 % Mo/HNaY y 80 % de $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

6.3. Caracterización de catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃

En esta serie de catalizadores de puro Ni se preparó para elucidar el efecto que tiene la impregnación de Ni sobre la textura y estructura de los soportes con y sin zeolita, así como para poder caracterizar el tipo de las especies de Ni que se obtienen en diferentes soportes, lo que no se puede hacer con certeza cuando el catalizador contiene Ni y Mo juntos.

6.3.1. Propiedades texturales

La impregnación de níquel en los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ produce un descenso en el área superficial con respecto al área superficial observada en los soportes (tabla 7). Sin embargo, este decremento del área es menor que el observado después de la impregnación del Mo.

Catalizador	Área Superficial (m ² /g)			Volumen de poro (cm ³ /g)		Diámetro promedio de poro (Å)
	S _{BET}	% disminución	S _{poros}	BJH	μporos	
Ni/Al ₂ O ₃	171	15.3	0	0.35	0.000	55
Ni/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	203	6.9	16	0.39	0.005	55
Ni/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	213	4.9	29	0.39	0.012	56
Ni/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	229	8.8	53	0.39	0.023	59
Ni/HNaY	537	22.8	45	0.05	0.216	41

Tabla 7. Propiedades texturales de los catalizadores de Níquel.

6.3.2. Estructura cristalina

Los difractogramas de los catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃ muestran una ligera disminución en la intensidad de las líneas de difracción asignadas a la fase faujasita (figura 20, b-d) con respecto a los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ correspondientes.

Los catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃ con contenidos de zeolita de x= 5, 10 y 20 % en peso muestran la presencia de la fase γ-Al₂O₃ (representada en el difractograma por *) y la fase faujasita (representada por ●) (figura 20.b-d); en el catalizador Ni/HNaY se observan únicamente las líneas de difracción de la fase faujasita con menor intensidad que en el soporte correspondiente. No se observa la presencia de NiO muy posiblemente por que se encuentra en cantidades menores a la monocapa. Al comparar los difractogramas de los soportes y catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃ se observa que para contenidos de zeolita de x=

5 y 10 % no presentan cambios significativos como resultado de la impregnación acuosa del nitrato de níquel y su posterior secado y calcinación, por el contrario en los catalizadores con contenido de zeolita de 20% y soportado en HNaY pura, la cristalinidad posterior a la impregnación y calcinación disminuye ligeramente en comparación con los soportes correspondientes; sin embargo, esta disminución es menor comparada a la observada en los catalizadores de molibdeno.

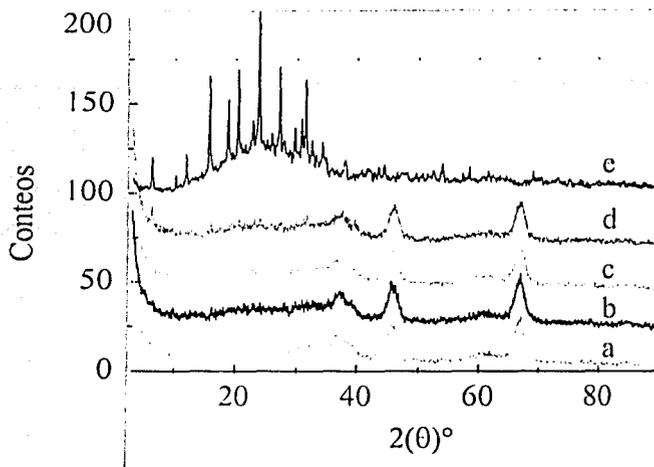


Figura 20. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores de níquel soportados en a) Al_2O_3 b) HNaY(5)- Al_2O_3 c) HNaY(10)- Al_2O_3 d) HNaY(20)- Al_2O_3 y e) HNaY.

6.3.3. Reducción a temperatura programada (TPR)

En el catalizador de $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se observa la presencia de 2 regiones de reducción de níquel (figura 21.a), una con la T_{max} de 600 °C que corresponde a la reducción de níquel oxidado en coordinación octaédrica y en la segunda región se observa un pico con el máximo aproximadamente a 800 °C que se debe a la reducción de especies de níquel en coordinación tetraédrica, donde el Ni se encuentra en interacción fuerte con el soporte de Al_2O_3 formando un compuesto del tipo espinela de NiAl_2O_4 [40].

En el caso del catalizador de níquel soportado en zeolita pura se observa un traslapamiento de varios picos: el pico a 400 °C se debe a la reducción de especies de NiO formadas a partir de nitrato de níquel, las reducciones a 500 y a 670 °C se asignan a especies de níquel intercambiado en la zeolita en las posiciones (S_I y S_I'), asimismo el pico a 670 °C se debe a la reducción de NiO en la superficie de la zeolita [41].

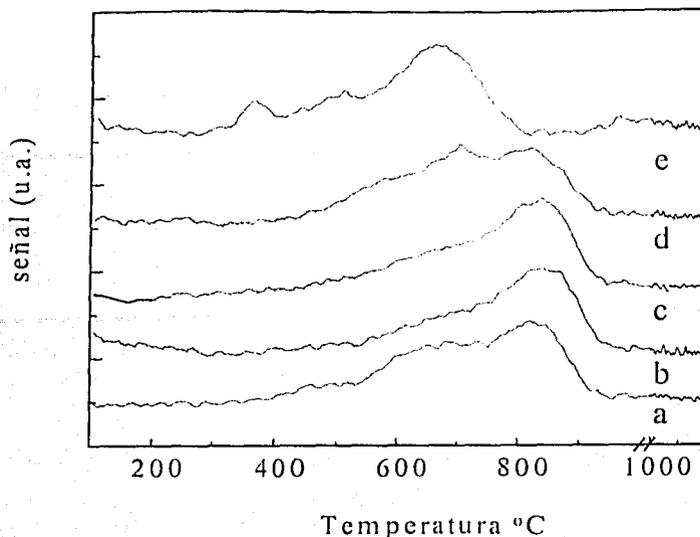


Figura 21. TPR de los catalizadores de Ni soportados en a) Al₂O₃, b) HNaY(5)-Al₂O₃, c) HNaY(10)-Al₂O₃, d) HNaY(20)-Al₂O₃ y e) HNaY.

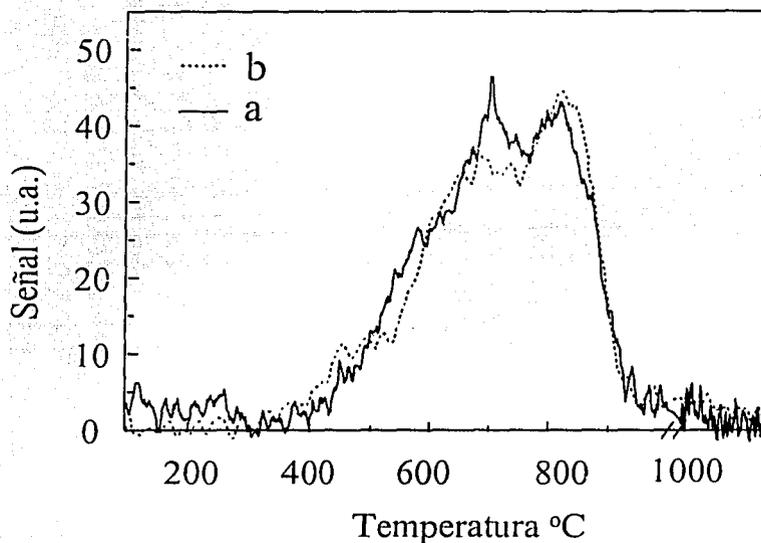


Figura 22. TPR de los catalizadores a) Ni/HNaY(20)-Al₂O₃, b) mezcla mecánica de 0.8 Ni/Al₂O₃ + 0.2 Ni/HNaY

En los catalizadores de Ni soportados en los compuestos de zeolita-alúmina se observa también el traslapamiento de una serie de picos a 500 y 670 °C que corresponden a la reducción de NiO superficial y al níquel intercambiado en los sitios S_1 y S'_1 y un pico a $T_{máx}$ de 850 °C que es debido a la formación de aluminato de níquel. Se compararon los termogramas del catalizador Ni/HNaY(20)-Al₂O₃ y el termograma que corresponde a la misma composición, pero obtenido a partir del mezclado mecánico de 80 % en peso de Ni/Al₂O₃ y 20 % en peso de Ni/HNaY. La comparación de los dos termogramas (figura 22) indica que el níquel se distribuye entre la alúmina y la zeolita de una forma homogénea.

6.4. Caracterización de catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃

6.4.1. Propiedades texturales

La impregnación de níquel en los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃ produce un ligero descenso en el área superficial con respecto al área superficial observada en los catalizadores correspondientes de Mo. La disminución del área S_{BET} se incrementa con el contenido de zeolita HNaY, lo que podría atribuirse a un bloqueo substancial de los poros de la zeolita por las fases metálicas (tabla 8).

Catalizadores	Área Superficial (m ² /g)			Volumen de poro (cm ³ /g)		Diámetro promedio de poro (Å)
	S _{BET}	% disminución	S _{pporos}	BJH	μporos	
NiMo/Al ₂ O ₃	200	1.0	0	0.33	0.0000	46
NiMo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	190	12.8	18	0.34	0.0076	46
NiMo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	193	13.8	32	0.32	0.0132	53
NiMo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	189	24.7	49	0.29	0.0217	54
NiMo/HNaY	239	59.7	189	0.04	0.0876	52

Tabla 8. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃.

6.4.2. Estructura cristalina

Los difractogramas de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ muestran menor intensidad en las líneas de difracción asignadas a la fase faujasita con respecto a las mismas líneas en los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ correspondientes.

Los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ para contenidos de zeolita de x = 5, 10 y 20 % de HNaY muestran la presencia de la fase γ-Al₂O₃ [representado en el difractograma por •] (figura 23.a-e) y algunas líneas de difracción poco intensas que corresponden a la fase faujasita [representado por *]; en el catalizador NiMo/HNaY se observan únicamente las líneas de difracción de la fase faujasita, sin embargo, están en menor intensidad que en el soporte correspondiente. No hay evidencia de fases como MoO₃ y NiO muy posiblemente por que se encuentran en cantidades menores a la monocapa y en cristalitas de tamaño menor a 40 Å. Al comparar los difractogramas de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ con los soportes respectivos se observa que para contenidos de zeolita de x = 5 y 10 % los difractogramas no presentan cambios significativos como resultado de las impregnaciones acuosas de Mo y Ni y su

posterior secado y calcinación, por el contrario en los catalizadores con 20 % de HNaY en el soporte y soportado en HNaY pura, la cristalinidad posterior a la impregnación y calcinación disminuye en 16.4 y 3 % respectivamente, en comparación con los soportes correspondientes.

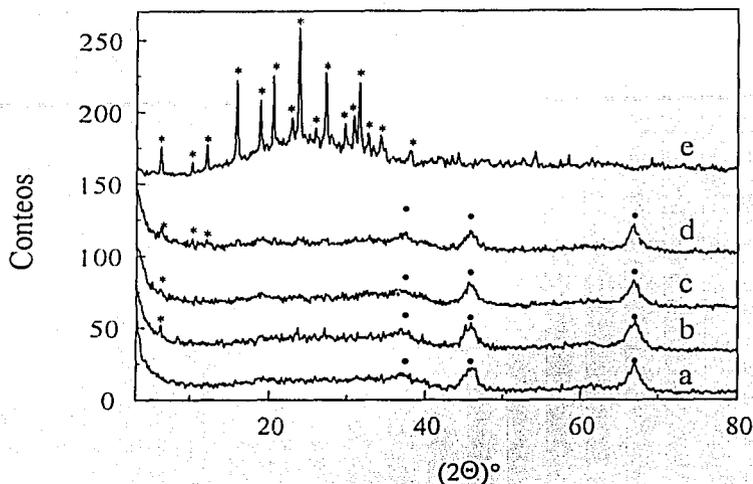


Figura 23. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$ c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$ d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY . *-faujasita, ● - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.4.3. Relación Si/Al de la zeolita después de la deposición de las fases metálicas (Ni y Mo)

Resonancia magnética nuclear de ^{29}Si (^{29}Si MAS NMR)

En general en el espectro de ^{29}Si MAS NMR (figuras 24, 25) se observan cambios en la intensidad de las señales correspondientes a diferentes especies de Si. Los átomos de Si de la red de zeolita pueden tener a su alrededor 4 átomos de Si conectados mediante puentes de oxígeno $\text{Si}(\text{Si}(0\text{Al}))$, 3 átomos de Si y 1 de aluminio ($\text{Si}(\text{Si}(1\text{Al}))$); etc. La diferencia en la esfera de coordinación de los átomos de silicio se refleja en la posición del pico en el espectro de ^{29}Si MAS NMR, como se muestra en las figuras 24 y 25. Cuando se impregnan los metales de Mo y Ni sobre los soportes de zeolita- alúmina [catalizador NiMo/HNaY(20)- Al_2O_3] la señal localizada a -100 ppm disminuye, mientras que la señal a -105 ppm presenta un ligero incremento, que indica el aumento en la proporción de

especies de Si (Si(0Al)) (figura 25), obteniéndose un cambio en la relación Si/Al de la red de 5.8 a 5.9. Un ligero incremento de 3.7 a 3.8 ocurre en la relación Si/Al con la deposición de los metales sobre la zeolita HNaY pura, lo que indica una disminución en la concentración de aluminio en la red de zeolita.

De acuerdo con lo mencionado anteriormente se puede suponer que la estructura de la zeolita cambia con los tratamientos ácido y térmico, así como durante la impregnación acuosa de las fases metálicas en los soportes. Anteriormente algunos investigadores han reportado que la impregnación acuosa del molibdeno lleva a la extracción de átomos de aluminio de la red [42] y subsecuentes cambios en la relación Si/Al.

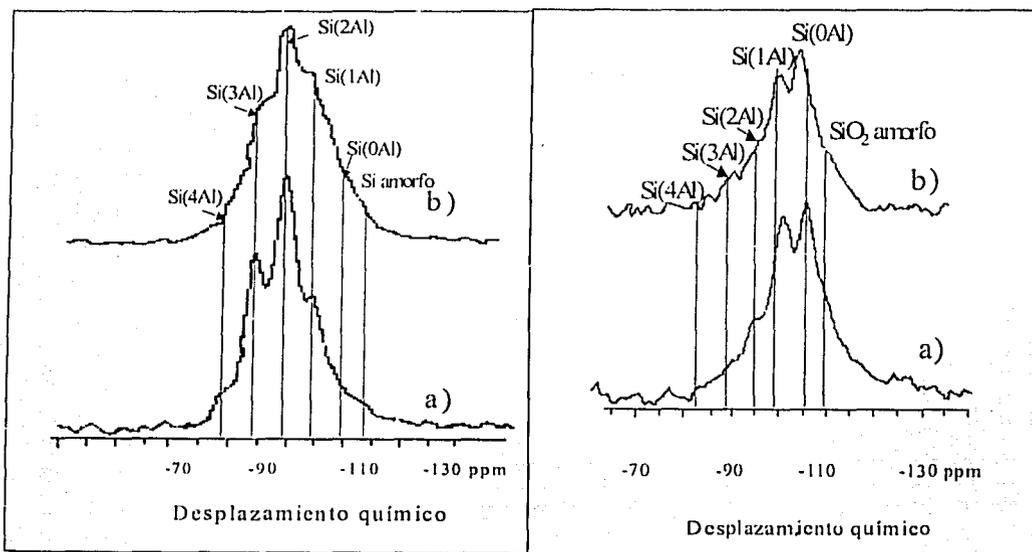


Figura 24. ^{29}Si MAS NMR de a) zeolita HNaY y b) NiMo/HNaY.

Figura 25. ^{29}Si MAS NMR de a) soporte HNaY(20)- Al_2O_3 y b) catalizador NiMo/HNaY(20)- Al_2O_3

6.4.4. Localización y dispersión de especies metálicas

Análisis Químico por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Los resultados de este análisis muestran los perfiles de concentración que siguen los metales (molibdeno y níquel) y los átomos de Si y Al del soporte. Se observa que el perfil de Mo sigue la tendencia del perfil de Al, principalmente (figura 26). En cuanto a Ni, se observa una tendencia mixta, lo que hace suponer que el Ni está distribuido entre ambas partes del soporte: alúmina y zeolita (figura 26).

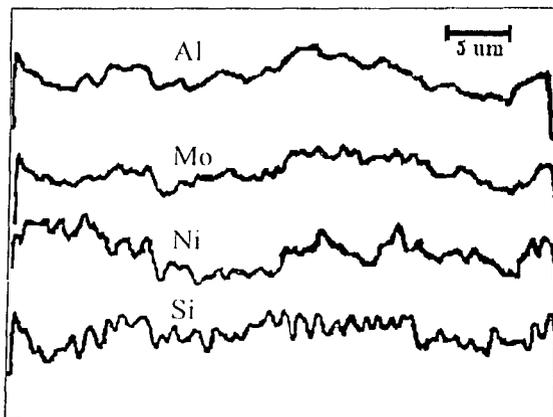


Figura 26. Perfiles de SEM-EDX para el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃.

6.4.5. Reducción a temperatura programada (TPR)

Los perfiles de reducción de los catalizadores de molibdeno promovidos con níquel muestran similitud con los perfiles de los catalizadores no promovidos (figura 27 y 18); sin embargo, la temperatura de reducción de las especies presentes en los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ muestra un ligero descenso en comparación con los catalizadores de molibdeno, lo que se puede atribuir a una mejor dispersión del molibdeno que ahora está promovido por el níquel (figura 27). Se observó también la disminución de la proporción de especies MoO₃ aglomeradas en la superficie del catalizador.

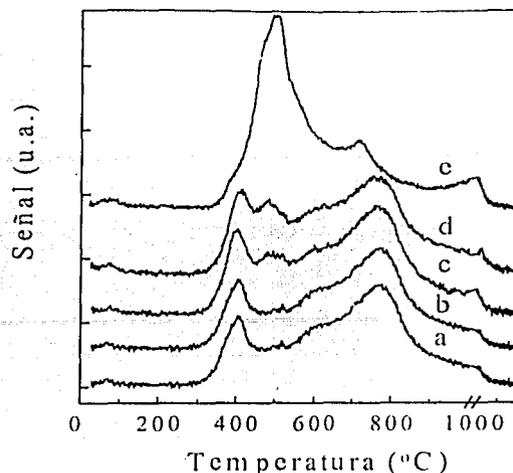


Figura 27. TPR de los catalizadores NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY

El pico de reducción más intenso a $500\text{ }^\circ\text{C}$, observado en el termograma del catalizador NiMo/HNaY fue asignado anteriormente a las especies de Mo octaédrico polimérico presentes sobre la zeolita. En el termograma de NiMo depositado sobre la alúmina pura también se observa la reducción a $500\text{ }^\circ\text{C}$ sin embargo, el consumo de H_2 en esta región es menor significativamente, lo que indica que estas especies se encuentran en una proporción menor que en el catalizador NiMo/HNaY . Está bien documentado que la alúmina proporciona una buena dispersión a las especies oxidadas del molibdeno, lo que se refleja en la aparición de 2 picos de reducción: a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (reducción de especies de molibdeno octaédricas bien dispersas) y a $\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$ (reducción de especies de molibdeno tetraédricas enlazadas fuertemente a la alúmina) [38]. El cambio en la composición del soporte es acompañado con el cambio (paulatino) de la proporción de diferentes especies de molibdeno. En particular el incremento del contenido de HNaY en el soporte lleva al aumento de la proporción de especies de molibdeno octaédricas poliméricas (temperatura de reducción a $500\text{ }^\circ\text{C}$) y al mismo tiempo disminuye la proporción de especies de molibdeno octaédrico disperso ($400\text{ }^\circ\text{C}$) y del molibdeno tetraédrico ($\approx 800\text{ }^\circ\text{C}$).

La comparación del termograma correspondiente al catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y el termograma obtenido para la mezcla mecánica de 20 % del catalizador NiMo/HNaY y 80% del $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 28), hace evidente que en el catalizador peptizado existe menor proporción de especies de molibdeno octaédrico polimérico (pico con la temperatura de reducción a $500\text{ }^\circ\text{C}$) y hay mayor proporción de las especies de molibdeno octaédrico disperso y de

molibdeno tetraédrico (temperatura de reducción a 400 y 800 °C respectivamente).

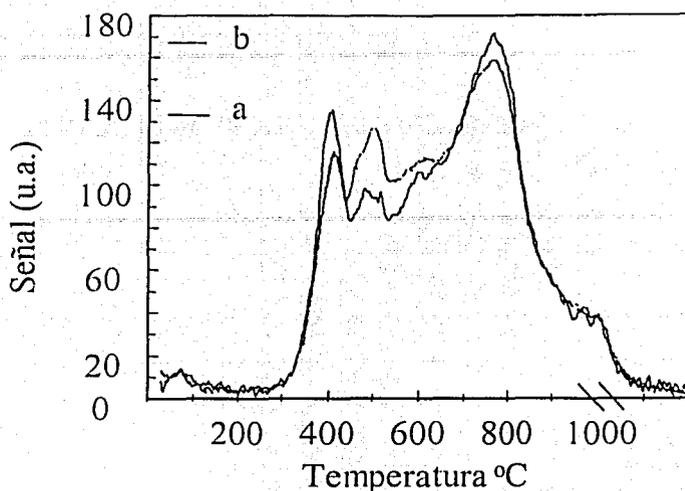


Figura 28. TPR de los catalizadores a) NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃ y b) 0.8 NiMo/Al₂O₃ + 0.2 NiMo/HNaY

Cabe mencionar, que hay una buena concordancia de las temperaturas de reducción observadas en el termograma del catalizador peptizado (NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃) y en el termograma obtenido a partir de mezclado mecánico (0.2 NiMo/HNaY y 0.8 NiMo/Al₂O₃). Esta concordancia nos hace suponer que es posible que en el catalizador peptizado estén presentes las especies de molibdeno con características similares al molibdeno sobre la zeolita y las especies de molibdeno parecidas a las observadas sobre la alúmina. Esto indica que se puede suponer que en este catalizador hay especies de molibdeno depositadas sobre la zeolita y hay especies de molibdeno depositadas sobre la alúmina. Si esto se cumple, se puede concluir con base en la comparación de las intensidades de los picos correspondientes que la distribución de molibdeno se da en el catalizador peptizado preferencialmente sobre la alúmina y en menor proporción sobre la zeolita.

6.4.6. Acidez Superficial

La acidez superficial de los catalizadores se estudió mediante TPD de amoníaco y mediante la termodesorción de Py por FT-IR.

Los resultados de las mediciones de acidez de FT-IR de Py muestran que la

cantidad de los sitios ácidos del tipo Brönsted incrementa con el contenido de zeolita en el catalizador. Sin embargo, es importante notar la disminución del número de estos sitios con respecto a los soportes $\text{HNaY}(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$ correspondientes (tablas 9 y 5), que es atribuida al bloqueo de poros de la zeolita y de los sitios ácidos por las fases metálicas Mo y Ni. Es posible que una parte de protones ácidos de la zeolita HNaY se intercambie con los cationes Ni^{2+} durante la impregnación de las fases metálicas.

Muestra	(mmoles Py/g)			(μ moles NH_3 /g)
	150 °C*	250 °C	350 °C	
NiMo/ Al_2O_3	0	0	0	25.7
NiMo/ $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$	0	0	0	30.5
NiMo/ $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.6	1.8	1.5	32.5
NiMo/ $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$	4.6	2.9	2.3	39.5
NiMo/ HNaY	8.3	7.1	5.4	70.1

* Temperatura de desorción de Py

Tabla 9. Cantidad de piridina adsorbida en sitios ácidos de Brönsted y acidez total de los catalizadores NiMo determinada por TPDA.

6.4.7. Caracterización de especies activas

Microscopia electrónica de alta resolución

En las figuras 29-32 se presentan las micrografías de los catalizadores sulfurados NiMo/Al₂O₃, NiMo/HNaY y NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃. Se pueden observar partículas de la fase sulfurada MoS₂ en la superficie de los catalizadores (marcadas con flechas), así como determinar su longitud y número de capas (apilamiento). Se observa en la micrografía HREM, que la fase NiMoS depositada sobre Al₂O₃ tiene distancias interplanares de 6.12 Å con longitud de 33 Å y apilamiento de 1-3 capas. Cuando la fase NiMoS es depositada sobre la zeolita observamos 2-4 capas con longitud de 82 Å. Algunos cambios se observaron cuando la fase activa se depositó sobre el soporte HNaY(20)-Al₂O₃, donde se tienen sulfuros con longitud promedio de 51 Å y de 2 a 3 capas (figuras 29-32). Se puede concluir que la aglomeración de la fase metálica se incrementa con el contenido de zeolita en el catalizador, lo que concuerda con las conclusiones hechas a partir de TPR.

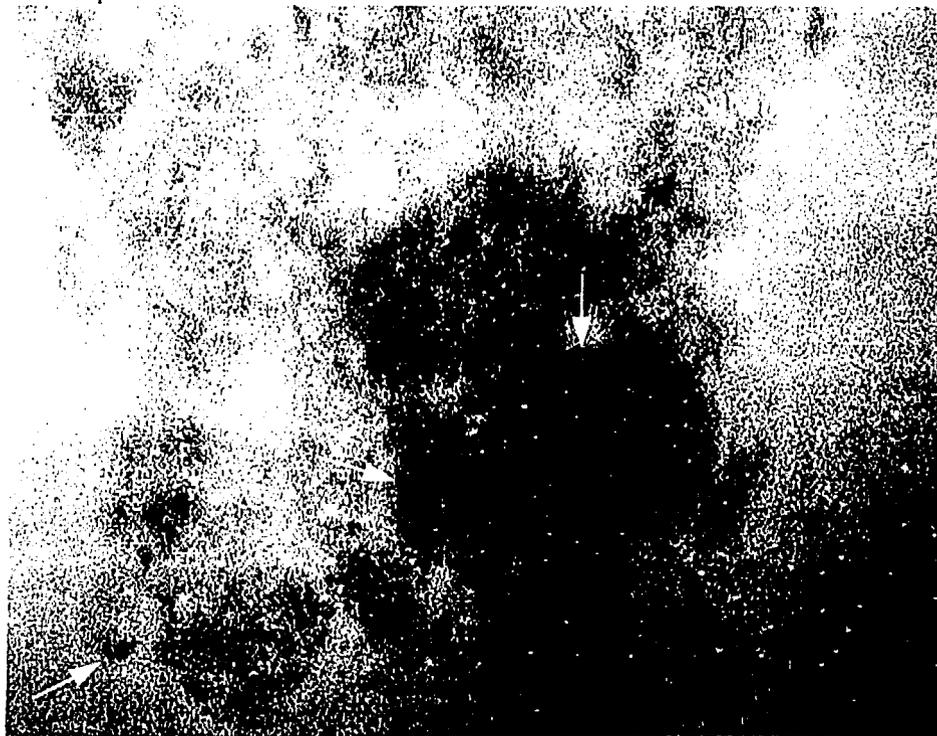


Figura 29. Micrografía electrónica de alta resolución del catalizador sulfurado NiMo/Al₂O₃.

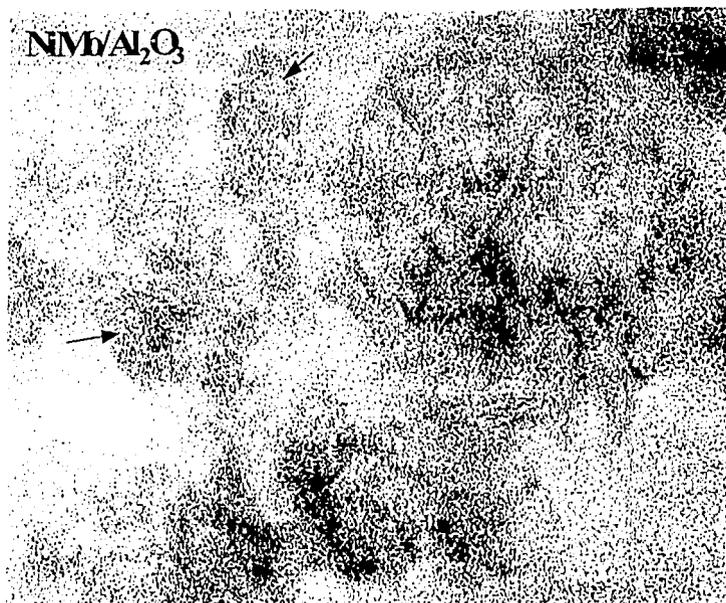


Figura 30. Micrografía electrónica de alta resolución del catalizador NiMo/Al₂O₃

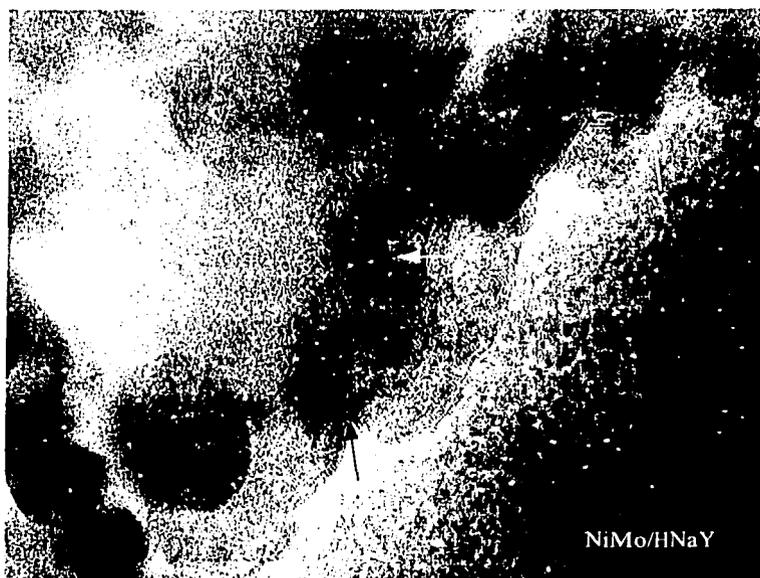


Figura 31. Micrografía electrónica de alta resolución del catalizador NiMo/HNaY



Figura 32. Micrografía electrónica de alta resolución del catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃

Quimisorción de NO (FT-IR)

Como se mencionó anteriormente, la molécula de NO se adsorbe sobre los sitios coordinativamente insaturados (CUS) de los catalizadores sulfurados, observándose en el caso del catalizador NiMo/Al₂O₃ principalmente 3 bandas, la primera de ellas localizada a 1836 cm⁻¹ (figura 34.a) y que corresponde a NO adsorbido sobre especies de Ni²⁺ en estado sulfurado y la segunda y tercera localizadas a 1792 y 1693 cm⁻¹ y que se asignan a NO adsorbido (vibraciones simétrica y antisimétrica) sobre especies de MoS₂ [27, 43]. Con el incremento en el contenido de zeolita en la formulación se observa la aparición de una banda a 1715 cm⁻¹, que se a asignado a NO adsorbido sobre especies de Mo parcialmente sulfuradas.

Con el incremento en el contenido de zeolita en el soporte se observa la disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a NO adsorbido sobre MoS₂ (figuras 33, 34), lo que se puede atribuir a la aglomeración de la fase metálica, tal como se observó mediante TPR y microscopía HREM, donde la fase NiMoS presenta cristales más largos y con mayor apilamiento, lo que nos lleva a un menor número de sitios coordinativamente insaturados accesibles.

En los catalizadores soportados en zeolita pura o en los soportes peptizados

con 20% de zeolita, se observó además la aparición de una nueva banda localizada a 1892 cm^{-1} que corresponde a NO adsorbido sobre Ni^{2+} en el estado oxidado [44], lo que indica que el Ni^{2+} no se sulfuró completamente en los catalizadores NiMo soportados en $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y HNaY pura.

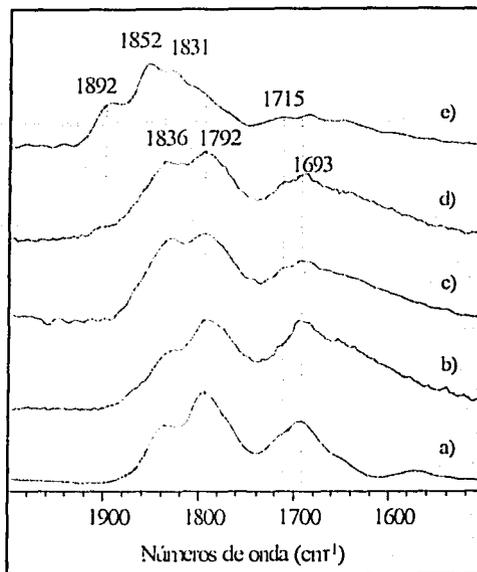
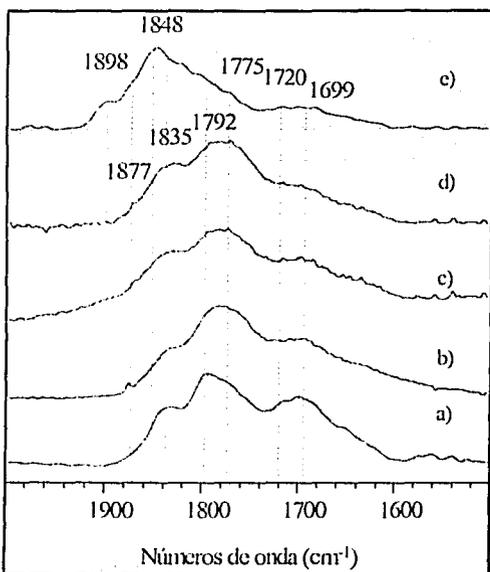


Figura 33. Espectros de IR de NO fisisorbido en los catalizadores NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) Al_2O_3 , e) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY .

Figura 34. Espectros de IR de NO quimisorbido en los catalizadores NiMo soportados en a) Al_2O_3 , b) $\text{HNaY}(5)\text{-Al}_2\text{O}_3$, c) $\text{HNaY}(10)\text{-Al}_2\text{O}_3$, d) $\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ y e) HNaY .

Quimisorción dinámica de NO

Las características de las especies metálicas oxidadas en los catalizadores alteran la morfología y dispersión de la fase final activa y por consecuencia la cantidad de sitios catalíticos. La quimisorción de NO fue usada para cuantificar los sitios coordinativamente insaturados que se supone son los sitios activos en los catalizadores de hidrotratamiento. Los resultados de quimisorción de NO muestran una disminución de la cantidad de NO quimisorbido con el incremento en el contenido de zeolita (tabla 10).

Muestra	$\mu\text{moles de NO/g}$ catalizador
NiMo/Al ₂ O ₃	130.5
NiMo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	66.5
NiMo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	51.1
NiMo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	47.0
NiMo/HNaY	25.6

Tabla 10. Resultados de Quimisorción de NO

6.5. Evaluación de la actividad catalítica y distribución de productos

En la tabla 11 se presentan los resultados obtenidos en la evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT. Se observa que en la hidrodesulfuración de DBT la conversión disminuye ligeramente cuando se adiciona un poco de zeolita (5% en peso) al catalizador convencional NiMo/Al₂O₃, (Tabla 11). La conversión se recupera cuando la cantidad de zeolita adicionada se incrementa (10 y 20 % en peso), como un efecto de la cantidad de zeolita y de la funcionalidad de los sitios ácidos de Brönsted, los cuales como se ha reportado anteriormente [45], también son capaces de transformar la molécula de DBT, en otra molécula más reactiva. Adicionalmente se calcularon las velocidades de reacción iniciales (tabla 11) para todas las formulaciones. Este cálculo se realizó con base en las gráficas de concentración del DBT ó 4,6-DMDBT respecto al tiempo, tomando las pendientes al tiempo cero. En la HDS de DBT se observó una ligera disminución en la velocidad de reacción inicial cuando se adiciona un poco de zeolita al catalizador y su posterior incremento con el contenido de zeolita. Estas velocidades de reacción iniciales sugieren la participación de ambos tipos de sitios activos (metálicos y ácidos), ya que mientras la cantidad de sitios activos (MoS₂) disminuye, el incremento en el contenido de zeolita en la formulación (tablas 10 y 11) incrementa la proporción de los sitios ácidos del tipo Brönsted.

En el caso de la HDS de DMDBT parece que no existe una correlación entre las velocidades de reacción iniciales, la conversión de DMDBT (4 h de reacción) y la cantidad de sitios activos del MoS₂ (determinados mediante la quimisorción de NO).

Catalizador	HDS de DBT			HDS de 4,6-DMDBT		
	^a r ₀ · 10 ² (mol/lit · h ^a g cat.)	Conversión (%) 4h ^b	Coque (%peso)	^a r ₀ · 10 ² (mol/lit · h ^a g cat.)	Conversión (%) 4h ^b	Coque (% peso)
NiMo/Al ₂ O ₃	9.61	57.5	1.1	1.28	27.7	1.6
NiMo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	6.34	53.3	1.3	1.36	27.1	1.7
NiMo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	7.40	54.3	1.7	1.53	24.2	2.2
NiMo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	7.82	62.2	1.9	2.27	26.4	2.7
NiMo/HNaY	8.00	25.0	-	4.10	18.3	-

^a velocidades de reacción iniciales, ^b tiempo de reacción.

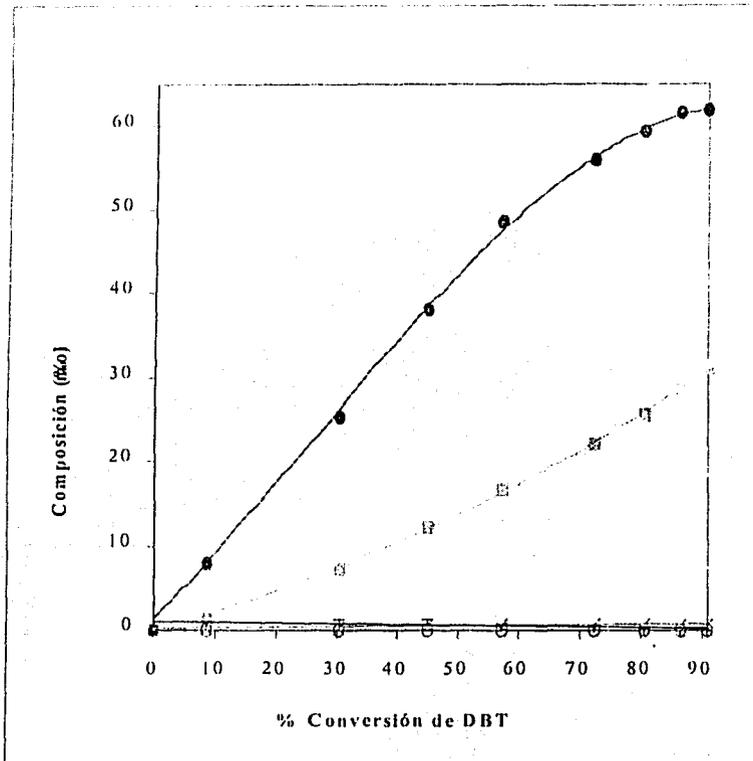
Tabla 11. Actividad de los catalizadores NiMo en la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT y la cantidad de coque formado.

En la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, se observó que las velocidades iniciales obtenidas con los catalizadores que contienen la zeolita Y son mayores que la velocidad de transformación de DMDBT obtenida con el catalizador convencional NiMo/Al₂O₃. Es conocido que en la HDS de 4,6-DMDBT ambos tipos de sitios activos (sulfuro del metal y ácidos) participan en la transformación [6,7]. Es decir, los productos formados en un tipo de sitios pueden ser subsecuentemente transformados en el otro. Asimismo podría suponerse que para la mejor actividad catalítica en la hidrodesulfuración de las moléculas alquil-sustituidas debería encontrarse una relación óptima entre las funcionalidades metálica y acídica. Sin embargo, la tendencia de la actividad catalítica cambia con el tiempo de reacción. Las conversiones obtenidas a 4 h de reacción indican que la actividad del catalizador con zeolita a este tiempo ya es menor que la actividad observada al inicio de la reacción (pendiente al tiempo cero). Los catalizadores analizados después de su uso en la HDS de DBT's contenían coque. Esta cantidad de coque es mayor en los catalizadores usados en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT y para ambas moléculas incrementa con el contenido de zeolita en el catalizador, lo que se ve lógico debido a que la formación de coque ocurre sobre los sitios ácidos de la zeolita. Debido a lo anterior, la formación de coque y el envenenamiento de los catalizadores que contienen zeolita puede ser la razón de su desactivación más rápida respecto al catalizador convencional.

Compuesto	Catalizador				
	NiMo/ Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(5) -Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(10) -Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(20) -Al ₂ O ₃	NiMo/ HNaY
THDBT	3.27	3.62	3.69	4.00	4.86
BF	69.95	72.21	71.10	59.03	14.73
CHB	26.65	23.53	13.20	10.06	3.15
DCH	1.09	0.67	-	-	3.52
CH	-	0.64	0.90	1.50	1.69
BZ	-	-	1.70	2.46	0.533
P.L.	-	-	8.00	12.0	23.53
P.P.	-	-	1.10	3.33	47.97
Rendimiento líquido (%)	100	96.1	90.9	88.1	85.7

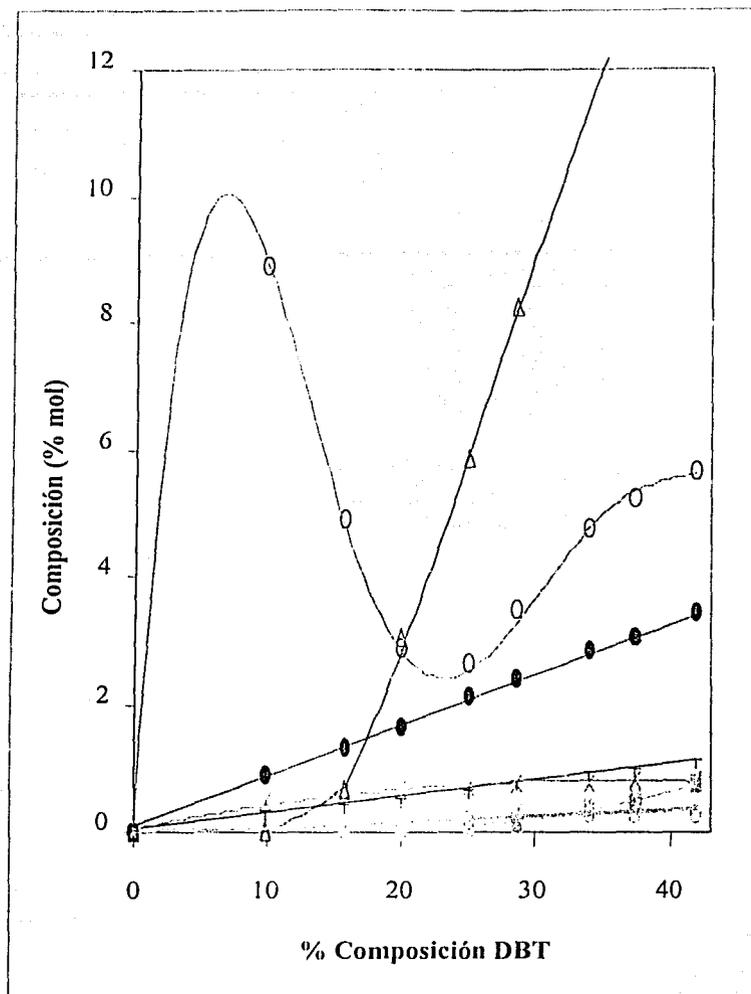
Tabla 12. Rendimiento de Productos obtenidos en la HDS de DBT con diferentes catalizadores (a 35 % de conversión) y rendimiento líquido. BF, difenilo; CHB, ciclohexilbenceno; DCH, dicrohexilo; CH, ciclohexano; BZ, benceno; P.L., productos ligeros (C₄-C₆); P. P., productos pesados que se obtienen a partir de la alquilación de DBT.

Un detallado análisis de la distribución de productos permitió obtener información adicional sobre la participación de los sitios metálicos y ácidos en el desarrollo de los catalizadores. Las tablas 12 y 14 comparan los rendimientos de productos obtenidos en las reacciones de DBT y 4,6-DMDBT. Los rendimientos reportados se calcularon con base en la relación entre los moles de producto obtenido y los moles de DBT ó DMDBT que han reaccionado. [46]. Las tendencias de los rendimientos presentados en las tablas 12 y 14 aplican para conversiones diferentes a 35 %, de acuerdo con las gráficas de la variación de la composición respecto a la conversión (figuras 35-37).



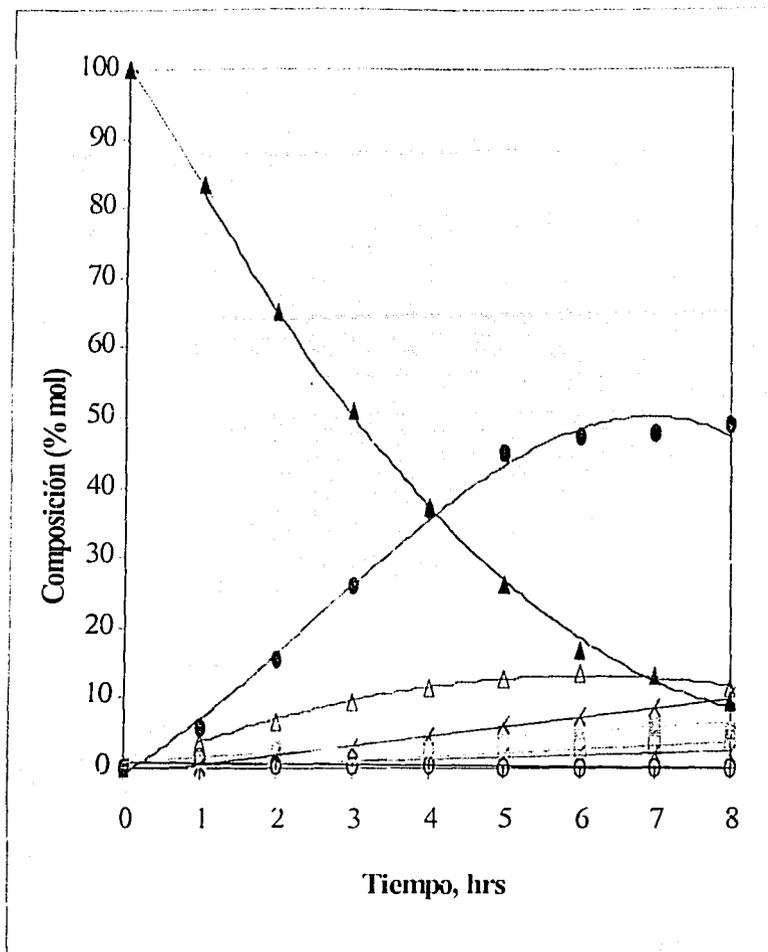
×DCH ■CHB ●BF + THDBT □CH ×Bz ○P.P. △P.L.

Figura 35. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/Al₂O₃ (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) vs. Conversión de DBT.



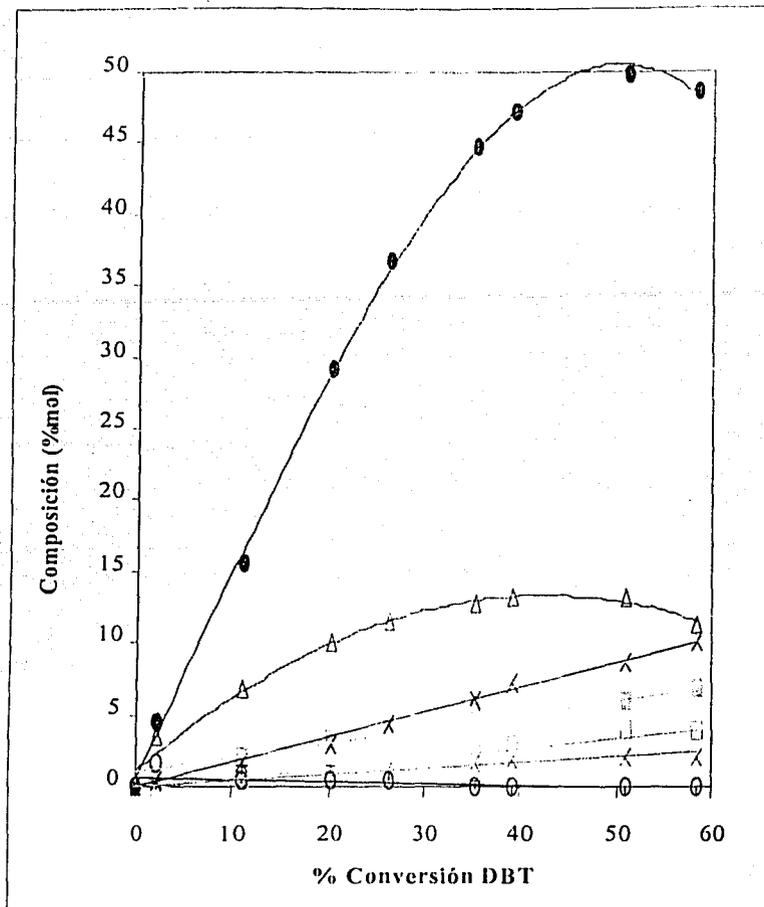
x DCH ■ CHB ● BF + THDBT □ CH x Bz ○ P.P. Δ P.L.

Figura 36. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) vs. Conversión de DBT.



◀ DCH ◻ CHB ● BF + THDBT ▲ DBT ◻ CH ◀ Bz ○ P.P. △ P.L.

Figura 37.a. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto al tiempo.



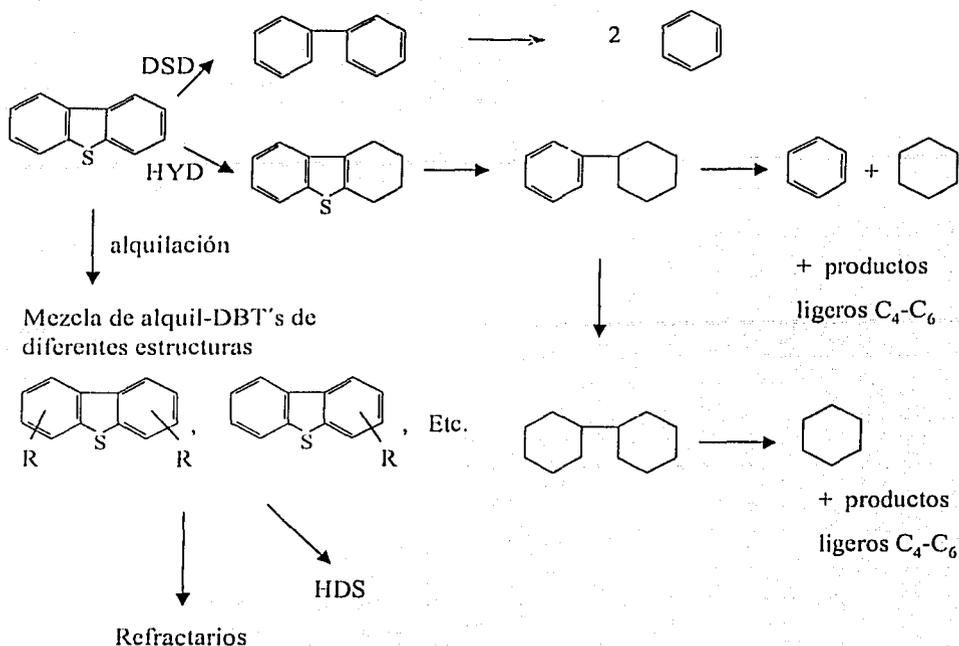
x DCH ■ CHB ● BF + THDBT □ CH x Bz ○ P.P. Δ P.L.

Figura 37.b. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) vs. Conversión de DBT.

Los rendimientos de productos de la tabla 12 muestran que cuando la zeolita se adiciona al catalizador cambia la proporción de diferentes productos obtenidos a la misma conversión. La proporción de ciclohexilbenceno y de dicitohexilo en los productos de reacción y el rendimiento líquido disminuyen con el incremento en el contenido de zeolita en el catalizador soportado en los soportes compuestos por $\text{HNaY}(x)$ y Al_2O_3 . Los experimentos adicionales realizados con BF, CHB, y DCH puros mostraron que a las condiciones de reacción utilizadas la zeolita HNaY lleva a cabo el craqueo de estos tres compuestos. Los productos principales de estas reacciones de rompimiento son benceno, ciclohexano y otros productos ligeros (C_4 - C_6), la formación de los cuales también fue observada en las reacciones de HDS de DBT realizadas en los catalizadores que contienen la zeolita (tabla 12). Cabe mencionar que la velocidad de craqueo de diferentes productos primarios de la reacción de HDS de DBT (BF, CHB y DCH) es diferente, siendo esta velocidad mayor para los compuestos hidrogenados (CHB y DCH) que para el bifenilo.

Por lo tanto los rendimientos de los productos principales de la HDS de DBT presentados en la tabla 12 para los catalizadores que contienen la zeolita se ven afectadas por toda una serie de reacciones secundarias del rompimiento de los productos de desulfuración (BF, CHB y DCH) sobre los sitios ácidos de la zeolita. En el catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ (figura 37.a), se tiene un comportamiento en la formación de productos diferente a lo observado en el catalizador $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El ciclohexilbenceno se forma a partir del intermediario hidrogenado tetrahidrodibenzotiofeno y a partir de 20 % de Conversión de DBT se observa que el CHB se rompe, incrementándose de esta manera la proporción de ciclohexano, benceno y productos ligeros en los productos de reacción. Cabe mencionar que con el catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}(20)\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene una menor proporción de los productos de rompimiento (benceno y ciclohexano) que con el catalizador soportado en zeolita pura (NiMo/HNaY), por lo tanto, en este caso se puede proponer el siguiente esquema para la HDS de DBT en un catalizador bifuncional ($\text{NiMo}/\text{HNaY}(x\%)\text{-Al}_2\text{O}_3$):

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema de reacción de HDS de DBT para los sistemas Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃.

Para evaluar en una forma más adecuada la relación de rutas de la HDS de DBT, en el presente trabajo se propone presentar la actividad del catalizador expresando la velocidad inicial de la formación de los productos característicos para cada ruta (DSD, HYD y alquilación). Tomando en cuenta que los diferentes catalizadores tienen diferente número de sitios activos metálicos (CUS) y sitios ácidos de Brönsted, estas velocidades se calcularon por 1 sitio activo para compararlas entre los diferentes catalizadores.

Para realizar estos cálculos se tomaron en cuenta los siguientes puntos:

- 1) La formación de los productos primarios de la HDS de DBT, resulta de la interacción de la molécula de DBT con los sitios metálicos (THDBT, BF) y con los sitios ácidos del tipo Brönsted (P.P.).
- 2) El producto primario de la HYD de la molécula de DBT es el THDBT, de la DSD el BF y de la ALQ de la molécula de DBT

- son los P.P.
- 3) La cantidad de NO quimisorbido por gramo de catalizador representa la cantidad de sitios activos metálicos de MoS₂, y que se adsorbe una molécula de NO por sitio activo (CUS) [27].
 - 4) De la misma manera se considera que la cantidad de Piridina quimisorbida por gramo de catalizador se puede relacionar con la cantidad de sitios ácidos, tomando en cuenta que se adsorbe una molécula de piridina por sitio ácido del tipo Brönsted [26].

De esta manera se puede estimar el "turn over number" que es la velocidad de transformación de la molécula de DBT a cada uno de los productos primarios por sitio activo (tabla 13). Estos datos se calculan dividiendo las velocidades iniciales de formación de cada uno de los productos primarios entre la cantidad de μmoles de NO/g de catalizador o entre las μmoles de Py/g de catalizador, según sea el producto proveniente de la interacción de la molécula con el sitio ácido o con la vacancia del sulfuro metálico y representan la actividad inicial del catalizador hacia cada ruta (DSD, HYD ó ALQ) por sitio activo.

	Sitios Metálicos		Relación THDBT/BF	Sitios ácidos
	Actividad en DSD por sitio ^a	Actividad en HYD por sitio ^a		Actividad en ALQ por sitio ^b
NiMo/Al ₂ O ₃	610	139	0.228	0
NiMo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	640	79	0.123	3.7
NiMo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	950	77	0.081	2.2
NiMo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	780	70	0.090	4.6
NiMo/HNaY	203	71	0.350	8.9

^a expresada como μmol de DBT/ μmol NO lt h

^b expresada como μmol de DBT/ μmol Py lt h

Tabla 13. Velocidades de formación iniciales de los productos principales de cada ruta por sitio activo en la HDS de DBT .

Para la HDS de DBT, la actividad en DSD por sitio se incrementa con el contenido de zeolita pasando por un máximo en el catalizador que contiene 10 % en peso de zeolita HNaY, este efecto se puede asignar a que la molécula de DBT muy probablemente reacciona primero sobre los sitios ácidos de la zeolita, formando productos más pesados que el DBT, como productos de alquilación, de los cuales algunos son más reactivos y al tener la interacción posterior sobre los

sitios coordinativamente insaturados del MoS_2 se desulfuran con mayor rapidez. De la misma manera la actividad en HYD por sitio disminuye en un intervalo de 1.7 a 2 veces con la adición de zeolita independientemente de la cantidad adicionada y esto puede atribuirse a la formación de algunos productos de alquilación sobre los sitios ácidos de la zeolita al inicio de la reacción, lo cual disminuye la concentración de DBT que se puede hidrogenar para formar el THDBT. La actividad en ALQ por sitio permanece casi constante independientemente del contenido de zeolita en el catalizador y esto es debido a que la reactividad en estos sitios no tiene la influencia de los sitios activos del MoS_2 . El catalizador NiMo/HNaY presenta un comportamiento un poco diferente respecto de las formulaciones Ni-Mo-HNaY- Al_2O_3 , en este caso se incrementa la formación de productos pesados disminuyendo la formación de BF y de THDBT.

La relación de THDBT/BF disminuye con la adición de zeolita en la formulación catalítica. Lo que se puede atribuir probablemente a que los productos hidrogenados (THDBT y CHB) sufren un rompimiento sobre los sitios ácidos del catalizador con una mayor velocidad que el BF; sin embargo, cuando las fases metálicas están soportadas en zeolita para esta relación se incrementa, como resultado del incremento de la actividad hidrogenante, debido a la aglomeración de la fase metálica en el catalizador y al incremento en los sitios activos para la HYD (56). Con lo anterior podemos asumir que la adición del componente zeolita al soporte catalítico altera la composición de productos y las rutas de reacción en la HDS de DBT.

Los resultados de la tabla 13 demuestran que la reactividad de los sitios activos (metálicos y ácidos) en todas las formulaciones con diferentes contenidos de zeolita tienen un efecto sinérgico, donde es muy difícil estimar en que tipo de sitio reacciona primero la molécula. Sin embargo, se puede decir que la reactividad de los sitios activos del MoS_2 , es más sensible a la presencia de los sitios ácidos, ya que los sitios ácidos son los que inician una serie de reacciones como la isomerización, alquilación y rompimiento de la molécula de DBT que en ocasiones llevan a obtener moléculas más reactivas que aumentan las actividades de DSD e HYD en los sitios coordinativamente insaturados del MoS_2 y permiten remover el azufre con mayor eficiencia que con el uso del catalizador convencional.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

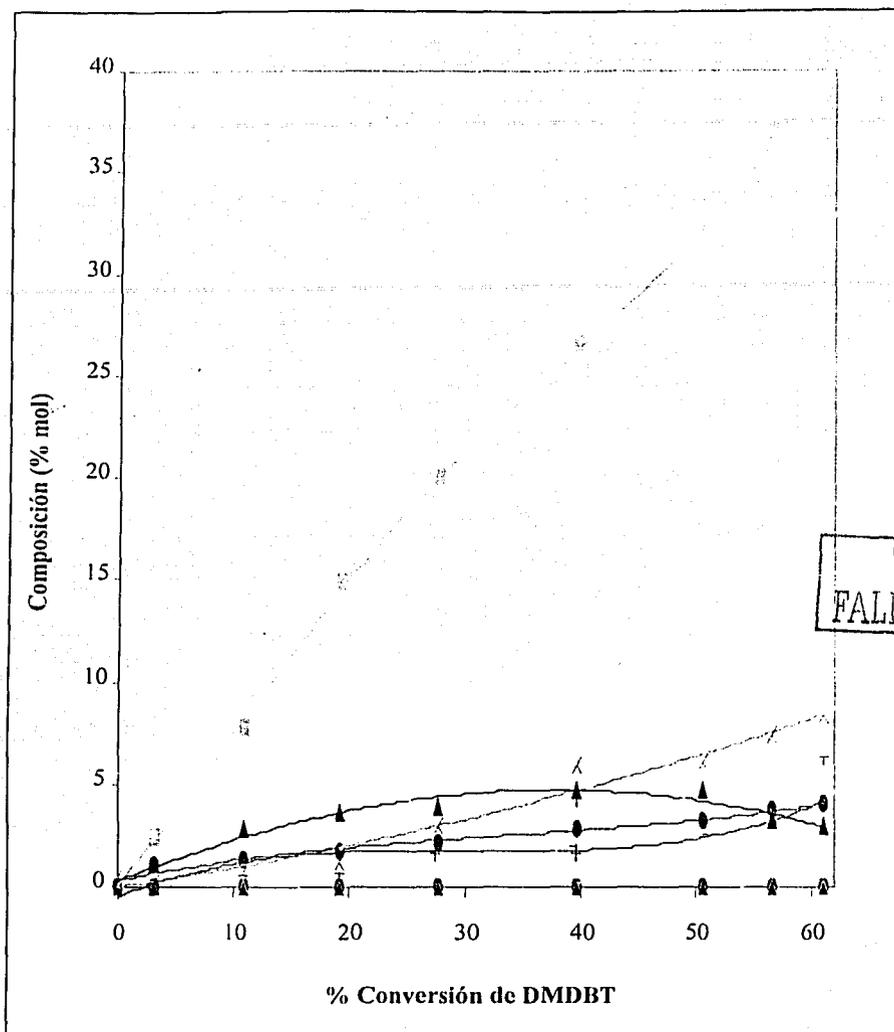
A diferencia de los productos obtenidos en la HDS de DBT (tabla 12), en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se obtiene el MCHT como el producto principal. Esto indica que el cambio en la estructura de la molécula que contiene el S lleva a un cambio en la relación de rutas de DSD e HYD. En el caso de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT la participación de la función ácida de la zeolita es evidenciada por el incremento de la proporción de los productos de craqueo como el tolueno, metil-ciclohexano y de los productos ligeros con el contenido de zeolita en el catalizador. Además se observa la formación de varios isómeros de los productos metilciclohexiltolueno y dimetildiciclohexilo.

Compuesto	Catalizador				
	NiMo/ Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(5) -Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(10) -Al ₂ O ₃	NiMo/HNaY(20)- Al ₂ O ₃	NiMo/ HNaY
THDMDBT	12.4	9.89	8.85	8.42	5.94
HHDMDBT	2.47	2.12	2.60	1.89	0.86
DMBF	7.54	8.07	8.55	7.68	12.54
MCHT	63.49	28.68	28.24	14.26	4.03
DMDCH	14.01	8.04	7.83	4.53	-
TL	-	6.03	6.56	7.59	7.53
MCH	-	3.73	10.45	4.99	7.22
P.P.	-	-	1.14	2.43	21.54
P.L.	-	-	7.55	49.93	28.99
Rendimiento líquido (%)	96.6	96.1	94.3	92.8	83.1

Tabla 14. Rendimiento de Productos obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT con diferentes catalizadores (a 35 % de Conversión de DMDBT) y rendimiento líquido. THDMDBT, tetrahidrodimetildibenzotiofeno; HHDMDBT, hexahidrodimetildibenzotiofeno; DMBF, dimetildifenilo; MCHT, metilciclohexiltolueno; DMDCH, dimetildiciclohexilo; TL, tolueno; MCH, metilciclohexano; PL, productos ligeros (C₄-C₆); P.P. Productos pesados (productos de alquilación de la molécula 4,6-DMDBT)

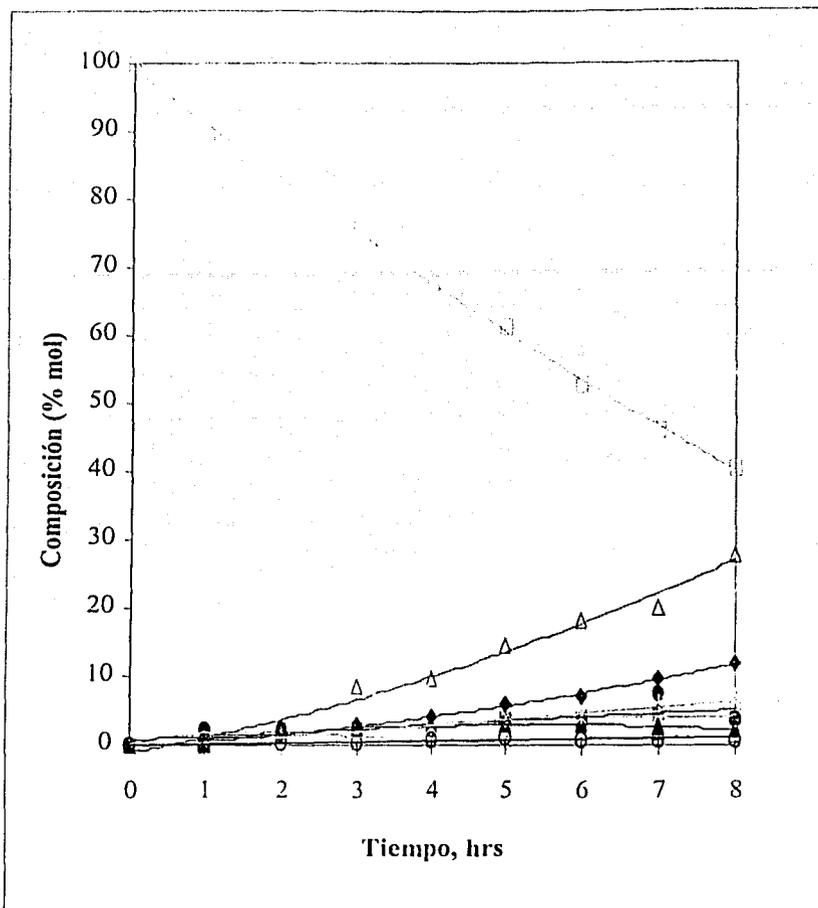
Los datos reportados en la tabla 14, presentan tendencias similares a conversiones menores y mayores al 35 %, sin embargo para conversiones muy bajas (menores al 5 %) se pueden presentar algunas diferencias en la relación de productos, como puede observarse en las figuras 38-40. Esto puede atribuirse a que a estas conversiones, aún no comienza a verse el efecto de las reacciones producidas por los sitios ácidos de la zeolita sobre los productos obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



x DMDCH ■ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
 x MCH ◆ TOL ○ P.P. Δ P.L.

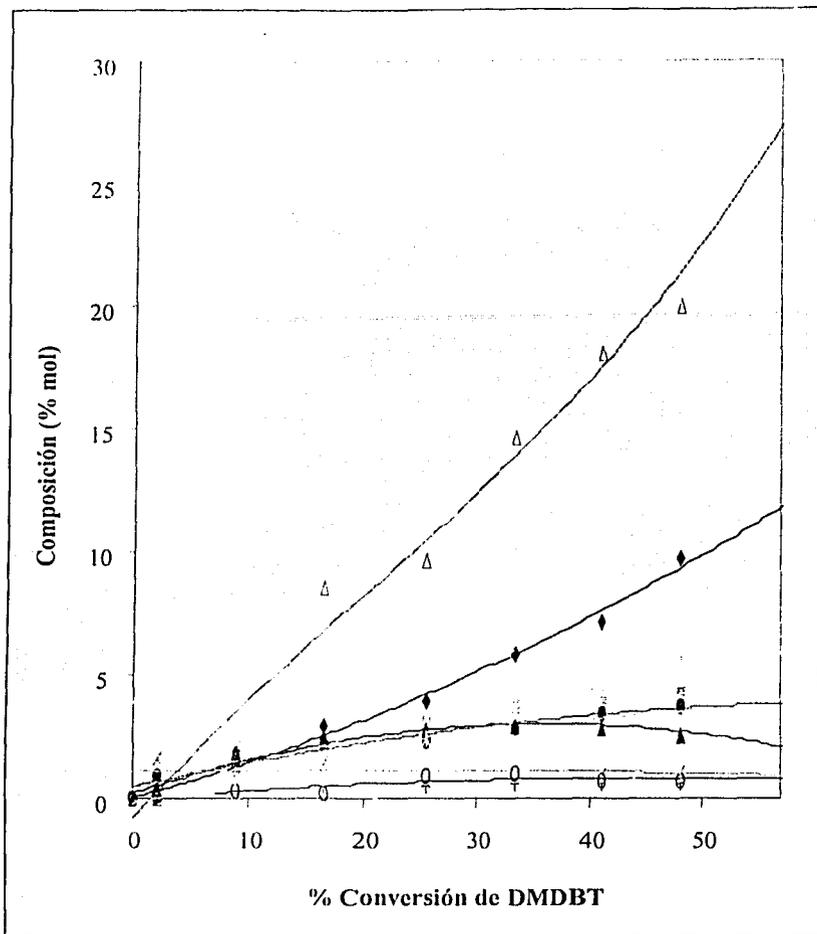
Figura 38 Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/Al₂O₃ (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador) Composición de productos (% mol) vs. Conversión de 4,6-DMDBT.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

\triangleleft DMDCH \blacksquare MCHT \bullet DMBF $+$ HHDMDBT \blacktriangle THDMDBT \square DMDBT
\triangleleft MCH \blacklozenge TOL \circ P.P. \triangle P.L.

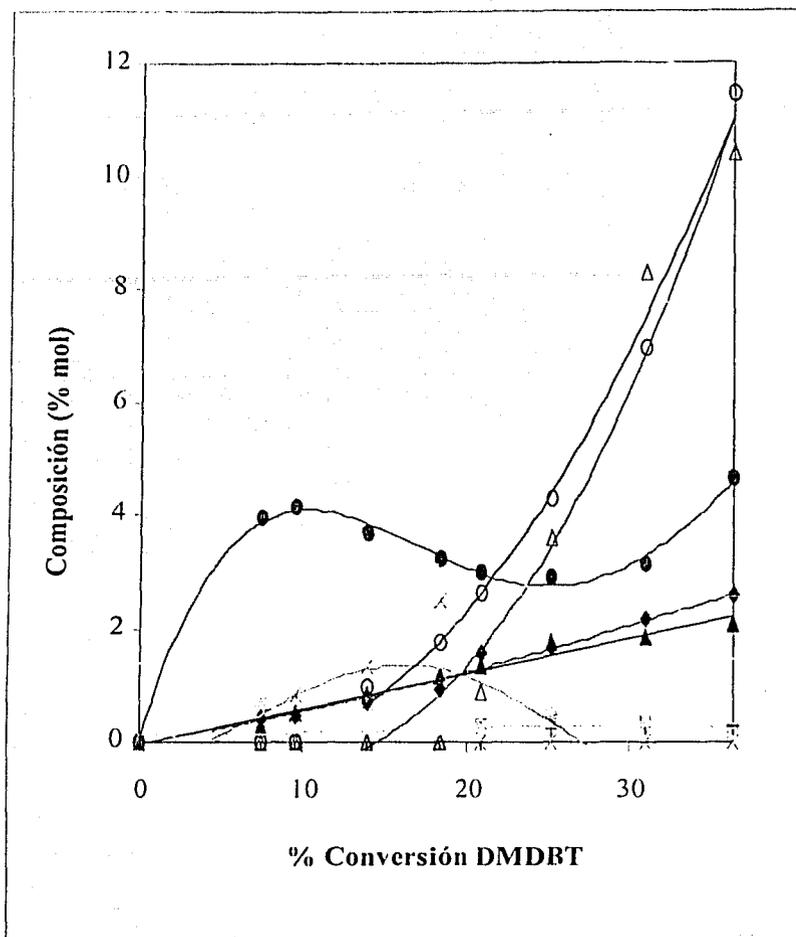
Figura 39.a. Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador) Composición de productos (% mol) respecto al tiempo.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

x DMDCH ■ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
▲ MCH ◆ TOL ○ P.P. Δ P.L.

Figura 39.b. Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador) Composición de productos (% mol) vs. Conversión de 4,6-DMDBT.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

x DMDCH ⊠ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
⊞ MCH ◆ TOL ○ P.P. Δ P.L.

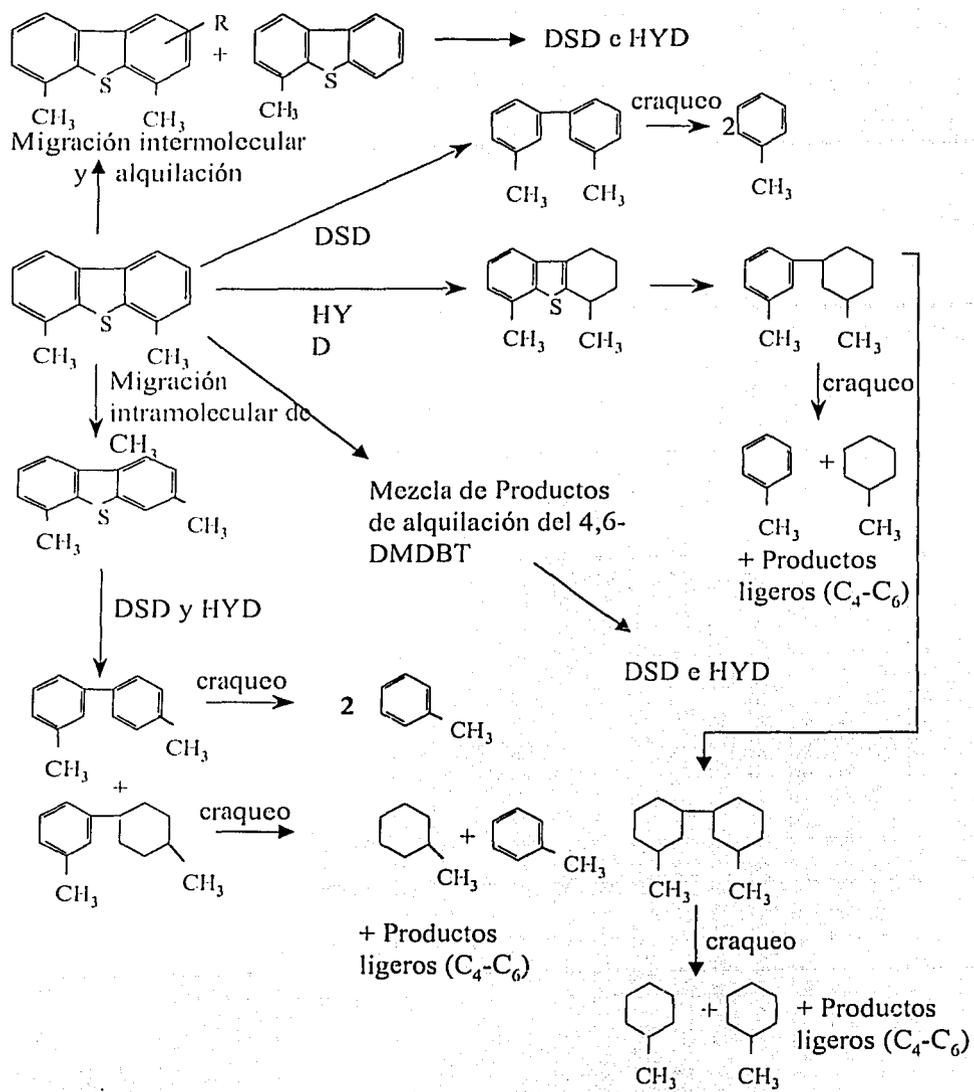
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 40 Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador) Composición de productos (% mol) vs. Conversión de 4,6-DMDBT.

Con base en los datos reportados cuando se usa el catalizador NiMo/Al₂O₃ en la hidrodesulfuración de la molécula de 4,6-dimetildibenzotiofeno, se forma el dimetildifenilo y por la ruta de HYD se forma el metilciclohexiltolueno, siendo esta la ruta más importante, no hay evidencia de la formación de productos de rompimiento, (productos ligeros, tolueno, metil-ciclohexano, benceno, etc.). En el caso del catalizador NiMo/HNaY la formación de metil-ciclohexano, tolueno y productos ligeros se origina principalmente a partir del rompimiento de las moléculas de los productos principales de dimetildifenilo y metilciclohexiltolueno. La cantidad de los productos de rompimiento es mayor cuando se usa este catalizador, adicionalmente en este caso también se observa la formación de algunos productos pesados (productos de alquilación del 4,6-DMDBT).

En el caso de la molécula de 4,6-DMDBT la participación de la función ácida de la zeolita en el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃ es evidenciada por el incremento de los productos de craqueo como el tolueno, metilciclohexano y productos ligeros, donde el tolueno es el producto principal. La formación de metilciclohexiltolueno probablemente está limitada por el rompimiento de esta molécula para formar metil-ciclohexano y tolueno (figura 39.a). De acuerdo con las figuras 38-40, se puede proponer el siguiente esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT usando un catalizador bifuncional NiMo-HNaY(x %)-Al₂O₃:

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Esquema propuesto para la HDS de 4,6-DMDBT para los sistemas Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los cambios observados en la distribución de los productos de reacción se deben a las diferencias en las características de las especies metálicas depositadas sobre los soportes de zeolita-alúmina (estado de coordinación, localización y dispersión, así como la cantidad de especies activas accesibles en la formulación). A partir de estos datos reportados, se puede estimar que para la HDS de esta molécula, la adición de la funcionalidad ácida mejora la actividad catalítica (velocidades iniciales de reacción) en relación a la observada cuando se usa el catalizador convencional (ver tabla 11), ya que los sitios ácidos y metálicos participan simultáneamente en la transformación de la molécula DMDBT.

Para evaluar en una forma más adecuada la relación de las rutas de hidrodesulfuración de la molécula de DMDBT, en el presente trabajo se propone presentar la actividad del catalizador al igual que en la HDS de DBT, mediante el cálculo de las velocidades iniciales de formación de los productos característicos para cada ruta por sitio activo, es decir por sitio metálico o por sitio ácido, tomando en cuenta los siguientes puntos:

- 1) La formación de los productos primarios de la HDS de 4,6-DMDBT, resulta de la interacción de la molécula con los sitios metálicos (THDMDBT, HHDMDBT, DMBF, MCHT) y con los sitios ácidos del tipo Brönsted (P.P., P.L., isómeros de DMBF y MCHT).
- 2) Los productos principales formados se agruparon en DSD, HYD, ISOM y ALQ, donde la HYD de la molécula 4,6-DMDBT agrupa al THDMDBT, HHDMDBT y MCHT, la DSD el DMBF, la ALQ los productos más pesados que el DMDBT, y la ISOM suma la formación de los isómeros del DMBF y MCHT.
- 3) La cantidad de NO quimisorbido por gramo de catalizador representa la cantidad de sitios activos metálicos de MoS_2 , y que se adsorbe una molécula de NO por sitio activo (CUS) [27].
- 4) De la misma manera se considera que la cantidad de Piridina quimisorbida por gramo de catalizador se puede relacionar con la cantidad de sitios ácidos, tomando en cuenta que se adsorbe una molécula de piridina por sitio ácido del tipo Brönsted [26].

De esta manera se puede estimar el "turn over number" que es la velocidad de transformación de la molécula de 4,6-DMDBT de acuerdo a cada una de las rutas mencionadas anteriormente por sitio activo (tabla 15). Estos datos se calculan dividiendo las velocidades iniciales de formación de los productos de HYD, DSD, ALQ e ISOM entre la cantidad de μmoles de NO/g de catalizador o entre las μmoles de Py/g de catalizador, según sea el producto proveniente de la interacción de la molécula con el sitio ácido o con la vacancia del sulfuro

metálico y representa la actividad del catalizador en cada una de las reacciones (HYD, DSD, ISOM ó ALQ) por sitio activo.

	Sitios metálicos		Relación HYD/HDS	Sitios ácidos	
	TON DSD ^a	TON HYD ^a		TON ISOM ^b	TON ALQ ^b
NiMo/Al ₂ O ₃	21	59	2.81	0	0
NiMo/HNaY(5)-Al ₂ O ₃	71	113	1.59	1.38	0.69
NiMo/HNaY(10)-Al ₂ O ₃	118	144	1.22	0.92	0.58
NiMo/HNaY(20)-Al ₂ O ₃	217	142	0.65	0.23	0.50
NiMo/HNaY	616	133	0.22	0.07	0.22

^a expresada como μmol de 4,6-DMDBT/ μmol NO lt h

^b expresada como μmol de 4,6-DMDBT/ μmol Py lt h

Tabla 15. Actividades de los productos principales por sitio activo en la HDS de 4,6-DMDBT.

En la HDS de 4,6-DMDBT, se tomaron en cuenta las reacciones principales, donde la actividad en alquilación por sitio ácido se incrementa al adicionar zeolita y se mantiene muy similar para las diferentes cantidades de zeolita. La actividad en isomerización por sitio ácido disminuye con la cantidad de zeolita. La cantidad de isómeros presentes en la mezcla reaccionante disminuye con el contenido de zeolita, probablemente, como resultado de el craqueo más rápido de los isómeros formados que de los productos principales tales como, 3,3'-DMBF y MCHT. La actividad en DSD por sitio metálico se incrementa con el contenido de zeolita en el catalizador; la actividad en HYD por sitio metálico se incrementa en 1.9 - 2.4 veces con la adición de zeolita. La variación de la cantidad de zeolita prácticamente no afecta las velocidades de formación de los productos de hidrogenación por sitio activo muy posiblemente debido a que en todos los casos ocurre primero la transformación de la molécula en los sitios ácidos de la zeolita formando isómeros, con los grupos alquilo localizados en tales posiciones donde la reactividad de la molécula es mayor que en el caso de las posiciones 4 y 6 que al tener interacción con los sitios activos del MoS₂ se hidrogenan y desulfuran con mayor facilidad. La relación de actividades de HYD/DSD disminuye con el contenido de zeolita debido a que el incremento en las actividades por sitio activo es mayor para la DSD que para la HYD. Esto se esperaba desde el punto de vista de la molécula con un problema estérico que se transforma en los sitios ácidos del tipo Brønsted en otra molécula donde el problema estérico se elimina y que esta reacciona con mayor facilidad sobre los sitios activos del MoS₂, como una consecuencia del efecto sinérgico de ambos tipos de sitios sobre el comportamiento catalítico del catalizador.

Parte 2. Efecto del método de incorporación de la zeolita

Para evaluar el efecto que el método de incorporación de zeolita en el catalizador tiene sobre el comportamiento catalítico de las formulaciones Ni-Mo- Al_2O_3 -zeolita, se prepararon 3 catalizadores NiMo-HNaY-alúmina manteniendo una cantidad similar de zeolita de 20% en peso. Estos catalizadores se prepararon por diferentes métodos, como se describe a continuación:

- 1) mezclado mecánico de la zeolita HNaY con un catalizador convencional NiMo/ Al_2O_3 (catalizador (NiMo/ Al_2O_3)+HNaY(MM))
- 2) mediante el uso de un binder de γ -alúmina por medio del cual se unen la zeolita HNaY y el catalizador NiMo/ Al_2O_3 (catalizador (NiMo/ Al_2O_3)+HNaY(B)) y
- 3) por impregnación de Mo y Ni sobre los soportes compuestos por zeolita-alúmina preparados por el método de peptización (catalizador NiMo/HNaY- Al_2O_3 (P)) [19].

Se encontró que el método de preparación del catalizador cambia las características de las especies metálicas depositadas así como las propiedades ácidas de la zeolita. Estos cambios afectan el comportamiento catalítico en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

6.6. Caracterización de los catalizadores preparados por diferentes métodos

6.6.1. Propiedades texturales

En la tabla 16 se presentan los resultados de la caracterización textural de los catalizadores preparados. Se puede observar que el área microporosa tiene una variación significativa en función del método utilizado para la preparación del catalizador. En particular se observa una disminución importante en las áreas microporosas cuando se hace uso de un binder durante la preparación del

catalizador (tabla 16), probablemente el binder de alúmina bloquea los microporos de la zeolita. También es posible que el procedimiento de peptización tenga un efecto destructivo sobre la estructura cristalina de la zeolita. Este efecto no fue observado en el catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM) preparado por mezclado mecánico.

Muestra	Area Superficial (m ² /g)		Volumen de Poro (cm ³ /g)		Diámetro promedio de poro (Å)
	S _{BET}	S _{microporos}	V _{total}	V _{microporos}	
NiMo/HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	186	48	0.30	0.022	60
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(B)	199	45	0.36	0.020	68
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(MM)	238	102	0.34	0.046	70

Tabla 16. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo y el soporte de HNaY

6.6.2. Estructura cristalina

La difracción de rayos X de polvos de los catalizadores NiMo (figura 41) revela la presencia de la fase cristalina faujasita en todos los casos. Sin embargo, la intensidad de las reflexiones características de la faujasita es significativamente mayor en el difractograma del catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM) que en los otros catalizadores preparados con el uso del binder, lo que permite suponer que en ambos catalizadores preparados con binder tiene lugar la destrucción parcial de la estructura cristalina de la zeolita.

Una comparación de difractogramas del catalizador NiMo/HNaY-Al₂O₃(P) con el de la mezcla mecánica del soporte peptizado HNaY-Al₂O₃(P) con 12% en peso de MoO₃ (curvas c y d, figura 41), muestra que las reflexiones características de la faujasita en el soporte peptizado disminuyen su intensidad como resultado de la impregnación de las especies metálicas Mo y Ni y las subsecuentes calcinaciones. Por lo tanto se puede concluir que la interacción con las especies metálicas impregnadas y el tratamiento térmico de los catalizadores son responsables de la pérdida de cristalinidad en la fase faujasita. Como ya fue mencionado anteriormente la destrucción parcial de la estructura en las zeolitas NaY y HNaY se ha observado como resultado de la impregnación de Mo [34]. Se ha notado además que la pérdida de la cristalinidad en la zeolita HNaY se incrementa con el incremento en el contenido de Mo. Es posible que este deterioro de la estructura de la zeolita es debido a la penetración de las especies de Mo en el interior de la zeolita durante la preparación del catalizador, y posteriormente a su interacción con átomos de aluminio, lo que se acompaña por la desaluminización de la red de la zeolita.

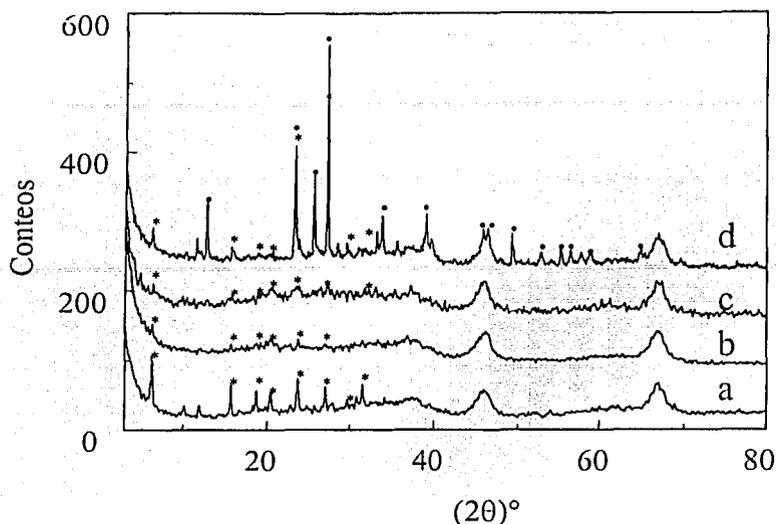


Figura 41. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores: (a) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM})$, (b) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$, (c) $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$, y (d) mezcla mecánica de 12 % en peso de MoO_3 el soporte peptizado $\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ (* faujasita, • molibdita).

6.6.3. Relación Si/Al

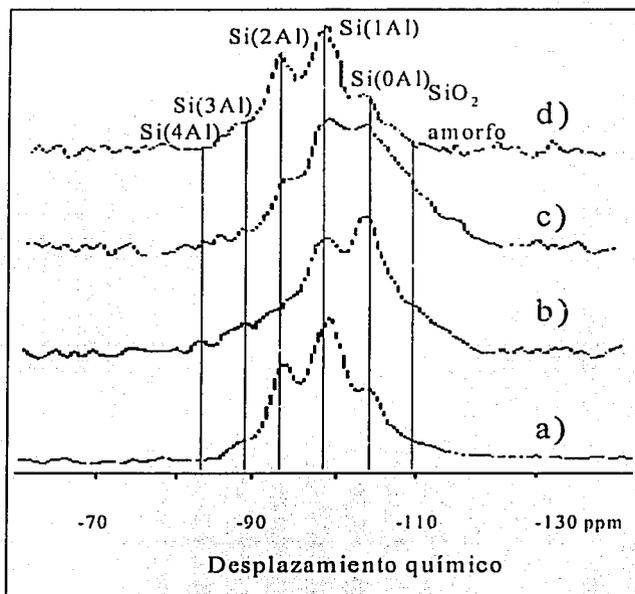
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Los catalizadores preparados por diferentes métodos fueron caracterizados por resonancia nuclear ^{29}Si MAS NMR en el estado sólido. El objetivo de este estudio fué determinar si hay algunos cambios en la red de la zeolita inducidos por el método de preparación utilizado. Se observó (figura 42) que las características de especies de Si de la zeolita cambian dependiendo del método de preparación usado. En la figura 42, se observa que la proporción de especies de silicio enlazadas a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos de aluminio cambia con el método de preparación del catalizador. El pico de $\text{Si}(0\text{Al})$ localizado en -105 ppm se incrementa en el caso del catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$. En el caso del catalizador $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$ se incrementa la proporción de especies de $\text{Si}(0$ y $1\text{Al})$ localizados a -105 y -100 ppm respectivamente. En la tabla 17 se observa que cuando la zeolita HnaY se incorpora al catalizador por mezclado mecánico la relación Si/Al se mantiene prácticamente constante. Sin embargo, la incorporación de la zeolita en los catalizadores $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ y $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$, cambia la relación Si/Al, que se incrementa a 5.9 y 4.7, lo que nos indica que la red de la zeolita HNaY se desaluminizó durante la

peptización. La impregnación de los metales (Ni y Mo) también puede producir la desaluminización, sin embargo, en este caso, el cambio en la relación Si/Al no es tan drástico. Por ejemplo, cuando la zeolita pura es impregnada; donde la relación Si/Al se incrementa de 3.7 (HNaY) a 3.8 (catalizador NiMo/HNaY).

Catalizador	Relación Si/Al
HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	5.8
NiMo/HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	5.9
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(B)	4.7
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(MM)	3.6
NiMo/HNaY	3.8
HNaY	3.7

Tabla 17. Relación Si/Al de los catalizadores preparados por diferentes métodos determinada a partir de ²⁹Si MAS NMR.



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 42. Espectros de ²⁹Si MAS NMR de a) zeolita HNaY b) NiMo/HNaY-Al₂O₃(P) c) (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B) d) (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM)

6.6.4. Acidez Superficial

La acidez superficial fué evaluada mediante TPD de NH_3 . Los resultados indican que el número total de sitios ácidos crece con el área accesible de zeolita (tablas 16 y 18). La misma tendencia fué encontrada también para los sitios ácidos de Brönsted cuantificados mediante FT-IR de Py. Este resultado se ve lógico, debido a que los sitios ácidos del tipo Brönsted se encuentran solamente en la zeolita.

Muestra	Acidez total*		Acidez de Brönsted ** (mmol Py/g)		
	$\mu\text{mol NH}_3/\text{m}^2$	$\mu\text{mol NH}_3/\text{g}$	150°C	250°C	350°C
NiMo/ Al_2O_3	25.71	5142	0	0	0
NiMo/HNaY- Al_2O_3 (P)	38.45	7268	4.6	2.9	2.3
(NiMo/ Al_2O_3)+HNaY(B)	34.92	6932	3.4	2.7	1.8
(NiMo/ Al_2O_3)+HNaY(MM)	46.31	11031	7.1	6.0	5.1
NiMo/HNaY	64.74	15409	8.3	7.1	5.4

Tabla 18. Acidez de los catalizadores NiMo preparados por diferentes métodos

* Número total de sitios ácidos determinado por TPD de NH_3

** La cantidad de piridina adsorbida sobre los sitios ácidos de Brönsted por gramo de catalizador determinado por FT-IR a diferentes temperaturas de desorción de piridina [51].

6.6.5. Tipo de especies metálicas (TPR)

A manera de evaluar el efecto que el método de preparación del catalizador tiene sobre el tipo de especies metálicas de Mo y Ni presentes en el precursor del catalizador y su reducibilidad, fueron desarrollados los experimentos de TPR con todas las muestras en su forma oxidada. La figura 43 muestra los perfiles de TPR, donde en el caso del catalizador soportado sobre alúmina pura, se obtiene un perfil típico, que presenta dos picos de reducción principales, asignados a la reducción de especies de Mo octaédricas dispersas (pico a 400 °C), y especies de Mo tetraédricas en interacción fuerte con el soporte de alúmina (pico a 770°C) [52]. También se observó la presencia de 2 hombros a 517 °C y 600 °C, debido a la reducción de especies de Mo octaédrico con diferentes grados de polimerización. Cuando la zeolita HNaY se incorpora en el catalizador, por diferentes métodos, ocurren algunos cambios en la proporción de diferentes especies de Mo.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

En el termograma del catalizador NiMo/HNaY-Al₂O₃(P), se observó claramente un nuevo pico a 480 °C. La posición de este pico corresponde bien con la reducción de las especies de Mo octaédrico poliméricas como las soportadas en HNaY. En este caso la aglomeración de las especies de Mo toma lugar durante la impregnación con heptamolibdato de amonio [27]. Esto puede explicarse en términos de la carga superficial, ya que la superficie de la zeolita en medio acuoso a pH ≈ 5.5 (pH de impregnación) tiene la carga negativa, y los aniones de molibdeno también tienen carga negativa, entonces, la repulsión de las cargas del mismo tipo resulta en que las especies de Mo no pueden acercarse a la superficie del soporte (zeolita) y por lo tanto no se enlazan a ella. La evaporación posterior del solvente produce la aglomeración de las especies de molibdeno oxidadas formando grandes cadenas poliméricas. El catalizador peptizado NiMo/HNaY-Al₂O₃(P) presenta la más alta proporción de especies de Mo octaédricas aglomeradas.

En contraste, en el catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B) se observa un incremento en la intensidad del pico de reducción a alta temperatura correspondiente a especies de Mo tetraédricas, (curva c, figura 43). Esta proporción incrementada de especies de Mo tetraédricas es característica para catalizadores MoO₃/Al₂O₃ con carga de Mo baja. Este resultado apunta a que en el catalizador se tiene una migración de especies de Mo hacia la superficie de alúmina que se usó como binder. En el caso del catalizador preparado mediante mezclado mecánico, la proporción de especies de Mo octaédricas respecto a las tetraédricas es casi la misma como en el catalizador NiMo/Al₂O₃ inicial. En este caso no hay cambios significativos en las características de las especies de Mo y de Ni.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

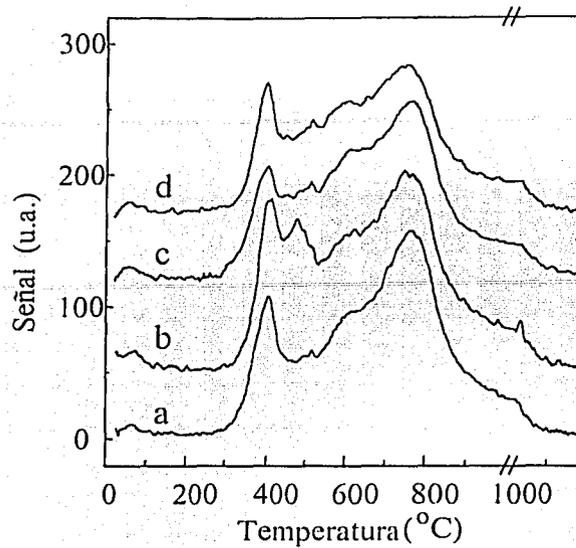


Figura 43. Los perfiles de TPR de los catalizadores: (a) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$, (c) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$ y (d) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM})$. Periodo isotérmico (1000°C), después del corte de los ejes.

6.6.6. Localización y distribución de especies metálicas (SEM-EDX)

Con el análisis se SEM-EDX se observa que en los catalizadores preparados mediante mezclado mecánico $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM})$ (figura 44.a) y donde la zeolita se une al catalizador convencional mediante el uso de un binder $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$ (figura 44.b) los metales (molibdeno y níquel) siguen el perfil de concentración del aluminio.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

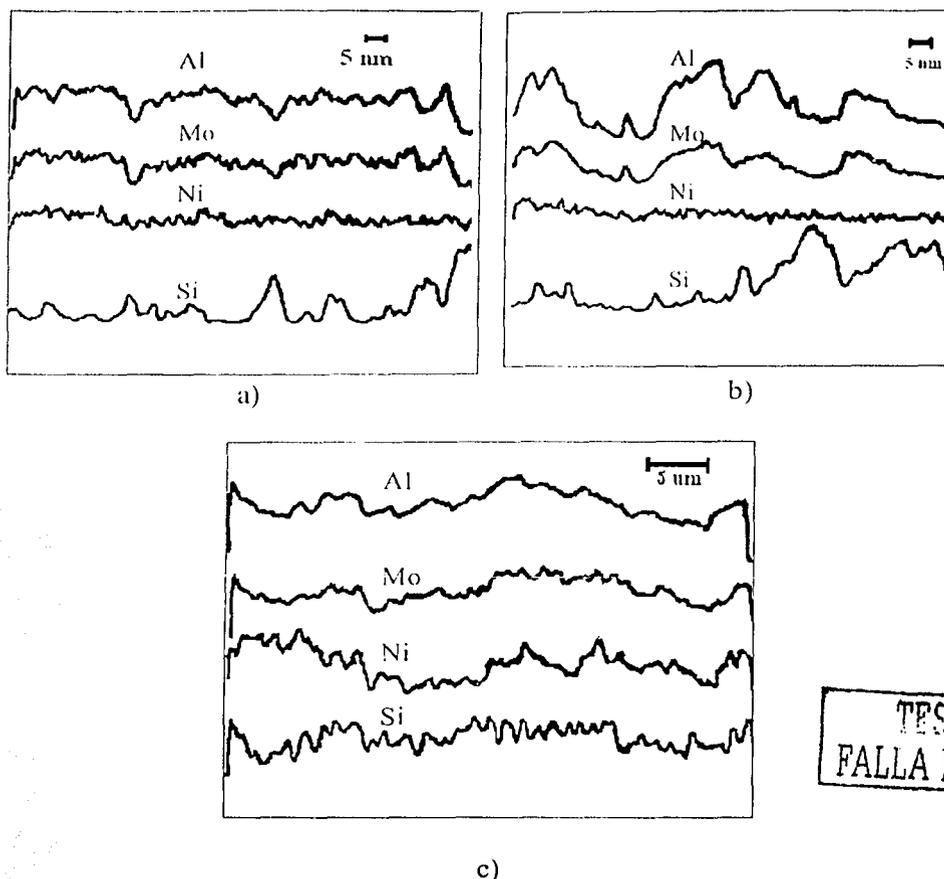


Figura 44. Perfiles de concentración de diferentes elementos obtenidos por SEM-EDX para los catalizadores a) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM})$, b) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$ y c) $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$.

En el catalizador peptizado (figura 44.c) se observa que el molibdeno sigue bastante bien el perfil del aluminio, principalmente. En cuanto al perfil del níquel se observa una tendencia mixta, lo que hace suponer que el Ni está distribuido entre ambas partes del soporte: alúmina y zeolita.

6.6.7. Caracterización de los catalizadores sulfurados

Quimisorción dinámica de NO

Los cambios en las características de especies metálicas oxidadas en el catalizador, inducidas por las diferencias en el procedimiento de preparación del catalizador, pueden alterar la morfología y dispersión de la fase activa MoS_2 , y también la cantidad de sitios activos catalíticamente.

La quimisorción de NO fue usada para cuantificar los CUS (sitios de Mo coordinativamente insaturados) que se consideran como los sitios activos en los catalizadores de hidrotreamiento [27,52-55]. Los resultados de quimisorción de NO (tabla 20) indican que la cantidad de NO adsorbida sobre los 3 catalizadores preparados es intermedia entre la adsorbida por los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y NiMo/HNaY . Además en el caso del catalizador $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY(B)}$, el número de sitios activos MoS_2 accesibles es menor, lo que puede atribuirse principalmente a:

- 1) la más alta proporción de especies de Mo en coordinación tetraédrica en interacción fuerte con el soporte de alúmina, las cuales son difíciles de sulfurar y
- 2) la cobertura parcial de especies de Mo y Ni por el binder de alúmina, lo que resulta en que no todas las especies metálicas tienen el contacto con H_2 y pueden ser reducidas y sulfuradas.

El catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$, preparado por la impregnación de especies de Ni y Mo sobre el soporte peptizado $\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$, muestra una cantidad más alta de NO quimisorbido entre las muestras soportadas en alúmina-zeolita. Este resultado puede estar relacionado con que este catalizador mostró la más alta proporción de especies de Mo octaédrico más fáciles de sulfurar, tal como se observó mediante el TPR.

NO quimisorbido (FT-IR)

TRIPS CON
FALLA DE ORIGEN

Como se mencionó anteriormente, la molécula de NO se adsorbe sobre los sitios coordinativamente insaturados (CUS) de los catalizadores, observándose principalmente 3 bandas, la primera de ellas localizada a 1836 cm^{-1} y que corresponde a NO adsorbido sobre especies de Ni^{2+} en estado sulfurado y la segunda y tercera localizadas a 1792 y 1693 cm^{-1} y que se asignan a NO adsorbido (vibraciones simétrica y antisimétrica) sobre especies de Mo^{4+} en el estado sulfurado. En el catalizador $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$ también se observan dos hombros a 1710 y 1870 cm^{-1} , el hombro localizado a 1710 cm^{-1} muy probablemente se debe a la adsorción de moléculas de NO sobre especies de molibdeno parcialmente sulfurado y el hombro a 1870 cm^{-1} se ha asignado a las moléculas de NO adsorbido sobre Ni^{2+} en estado oxidado, lo que nos da una idea de que en este caso las especies de Ni^{2+} depositadas no logran sulfurarse completamente.

La cantidad de los sitios coordinativamente insaturados (CUS) se vió notablemente influenciada por el método de preparación del catalizador, observándose que en general parece que hay menor número de moléculas de NO adsorbidas en los catalizadores $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY}(\text{MM})$ y $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY}(\text{B})$, donde hay menor cantidad de especies metálicas depositadas que en el catalizador convencional $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (figura 45.a). Estos resultados concuerdan con la determinación del número de sitios activos mediante la quimisorción dinámica de NO.

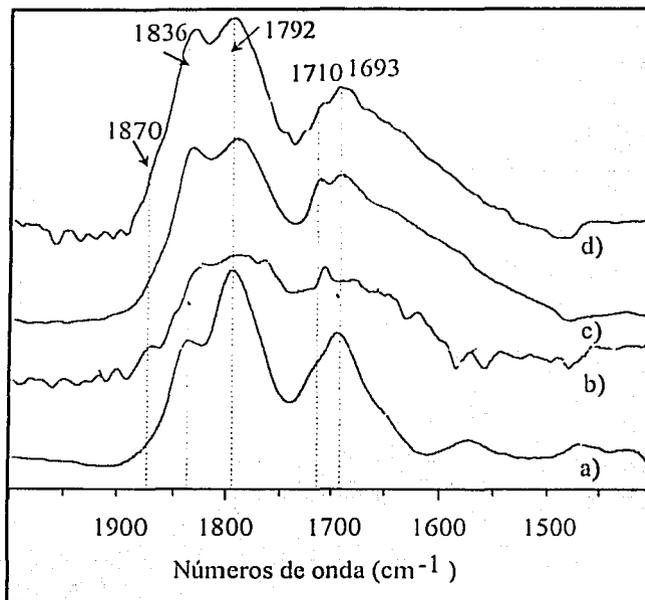


Figura 45. FT-IR de NO fisisorbido en a) $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, b) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY}(\text{MM})$, c) $(\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY}(\text{B})$ y d) $\text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P})$.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

6.7. Evaluación de la actividad catalítica y distribución de productos

En la tabla 19 se presentan las velocidades iniciales de reacción (r_0) y conversiones a 4 h de reacción. Las velocidades iniciales se calcularon con las pendientes al tiempo cero en las gráficas de concentración de DBT ó 4,6-DMDBT respecto al tiempo. Se observa que la actividad catalítica en la HDS de DBT varía en el siguiente orden: $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{NiMo}/\text{HNaY} > \text{NiMo}/\text{HNaY}-\text{Al}_2\text{O}_3(\text{P}) > (\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{MM}) > (\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3)+\text{HNaY}(\text{B})$. Este orden de actividad corresponde bien con la cantidad de los sitios activos de MoS_2 determinada

mediante la quimisorción de NO, excepto para el catalizador NiMo/HNaY. Adicionalmente se observa que todas las formulaciones que contienen zeolita, presentan velocidades iniciales de reacción menores que la obtenida para el catalizador convencional NiMo/Al₂O₃.

Catalizador	Quimisorción de NO ($\mu\text{mol NO/g}$)	DBT		DMDBT	
		$r_0^a \cdot 10^2$ ($\text{mol/l} \cdot$ $\text{h} \cdot \text{g cat.}$)	Conversión (%) 4 h ^b	$r_0^a \cdot 10^2$ ($\text{mol/l} \cdot$ $\text{h} \cdot \text{g cat.}$)	Conversión (%) 4 h ^b
NiMo/Al ₂ O ₃	130.5	9.61	57.5	1.28	27.7
NiMo/HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	51.1	7.82	57.0	2.27	26.4
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(B)	45.8	5.28	45.6	1.70	43.7
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(MM)	49.6	6.73	56.6	1.70	38.7
NiMo/HNaY	25.5	8.00	25.0	4.10	18.3

^a velocidades de reacción iniciales, ^b Tiempo de reacción

Tabla 19. Quimisorción de NO y actividad catalítica de los catalizadores NiMo en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT

Para obtener más información sobre la participación de ambos tipos de sitios activos (metálicos y ácidos) en la reacción se analizó la distribución de los productos obtenidos con diferentes catalizadores a la misma conversión de DBT (35%). En la tabla 20 se presentan los rendimientos de los productos obtenidos determinados como la relación entre los moles de producto obtenido y los moles de DBT que ha reaccionado.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

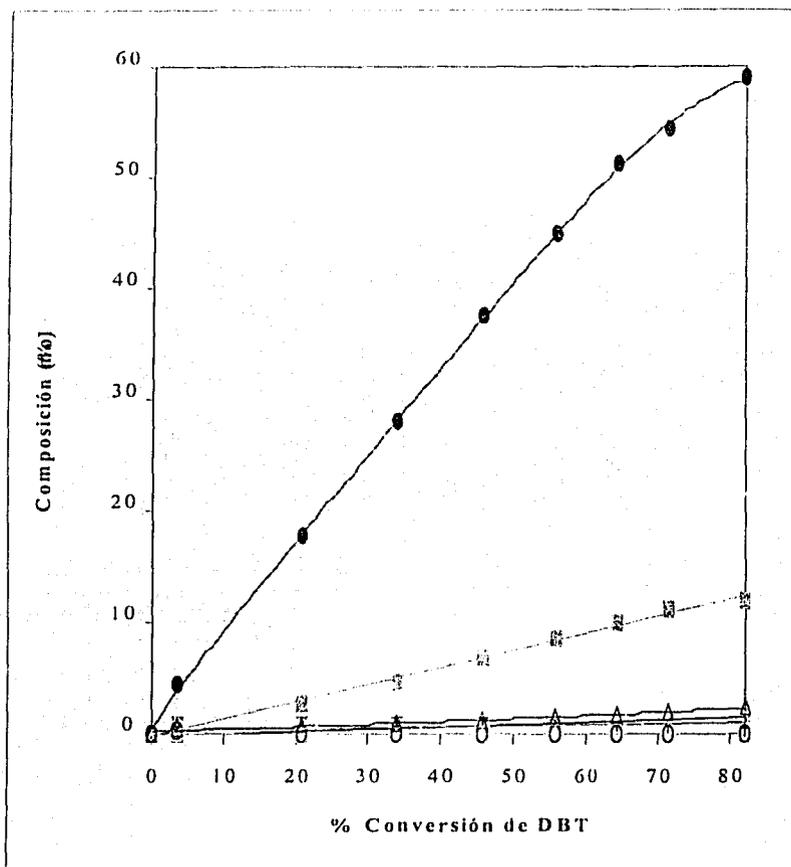
Compuesto	Catalizador				
	NiMo/ Al ₂ O ₃	(NiMo/Al ₂ O ₃) +HNaY(B)	NiMo/HNaY- Al ₂ O ₃ (P)	(NiMo/Al ₂ O ₃) +HNaY(MM)	NiMo/ HNaY
THDBT	3.27	4.07	4.00	3.29	4.86
BF	69.95	80.98	59.03	67.33	14.73
CHB	26.65	13.58	10.06	7.91	3.15
DCH	1.09	2.23	-	1.46	3.52
CH	-	-	1.50	-	1.69
BZ	-	0.96	2.46	2.36	0.53
P.L.	-	2.78	12.0	10.17	23.53
P.P.	-	-	3.33	-	47.97
Rendimiento líquido (%)	100.0	94.3	91.5	89.0	89.0

Tabla 20. Rendimiento de productos obtenidos en la HDS de DBT con diferentes catalizadores (a 35 % de conversión de DBT) y rendimiento líquido. BF, bifenilo; CHB, ciclohexilbenceno; DCH, dicitclohexilo; CH, ciclohexano; BZ; benceno; P.L. productos ligeros (C₄-C₆); P.P. Productos pesados (productos de alquilación de DBT).

En la HDS de DBT con el catalizador convencional NiMo/Al₂O₃, se obtienen principalmente 2 productos, el bifenilo (vía desulfuración directa) y el ciclohexilbenceno (vía hidrogenación), siendo la primera ruta la más importante. No se observan productos ligeros de rompimiento, debido a que este catalizador no tiene sitios ácidos de Brönsted. Por el contrario, el catalizador soportado en zeolita pura NiMo/HNaY presenta gran cantidad de productos ligeros y de rompimiento, en este caso en la distribución de productos que se presenta en la tabla 20 debe considerarse que la cantidad de los productos formados en cada ruta (BF y CHB, respectivamente) varía debido a las transformaciones de estas moléculas sobre los sitios ácidos de la zeolita durante el curso de la reacción. Sin embargo, se observó el incremento en la proporción de tetrahidrodibenzotiofeno y de dicitclohexilo formados. Para la HDS de DBT la incorporación de la zeolita en el catalizador cambia las contribuciones de la ruta de desulfuración directa (DDS), la cual produce compuestos del tipo bifenilo; en tanto que la ruta de desulfuración vía hidrogenación (HYD), dá origen a compuestos del tipo ciclohexilbenceno. Los resultados obtenidos indican que el método usado para la preparación del catalizador lleva a cambios en la naturaleza y en las cantidades de productos

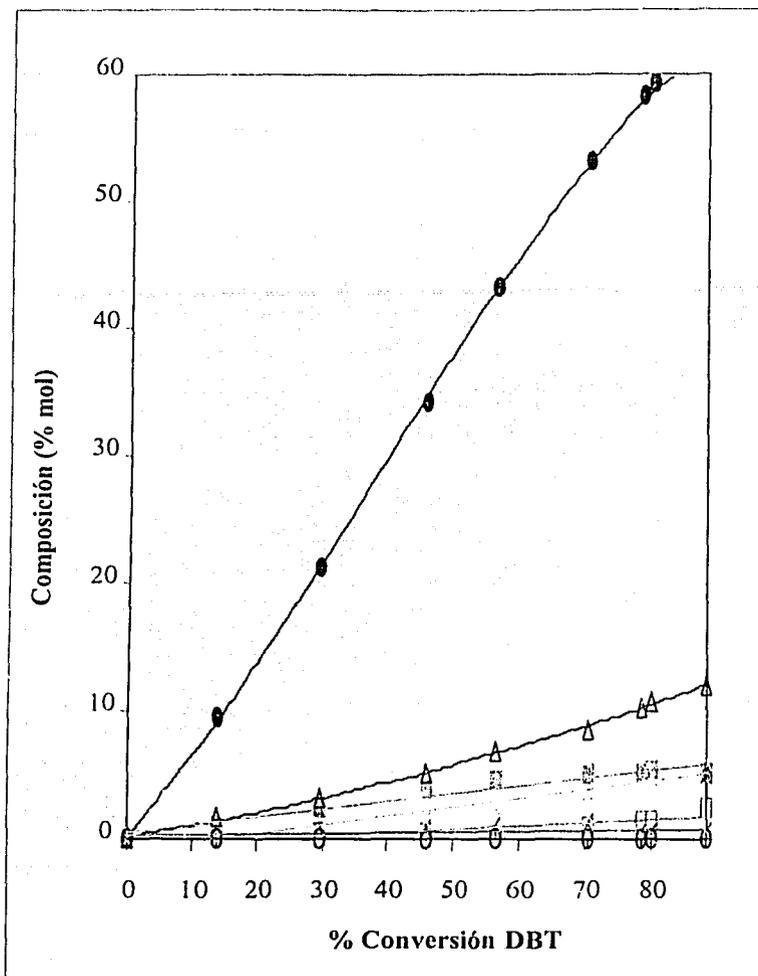
obtenidos en la reacción, ya que la adición del componente ácido disminuye la cantidad de ciclohexilbenceno presente en los productos, incrementando al mismo tiempo la proporción de los productos ligeros, ciclohexano y benceno, que provienen del rompimiento de la molécula de ciclohexilbenceno.

Los datos de los rendimientos de los productos obtenidos en la HDS de DBT presentados en la tabla 20, tienen una tendencia similar a conversiones menores y mayores, lo cual puede observarse en las gráficas de la variación de la concentración de dibenzotiofeno respecto a la conversión (figuras 46-48).



× DCH ■ CHB ● BF + THDBT □ CH × Bz Δ P.L. ○ P.P.

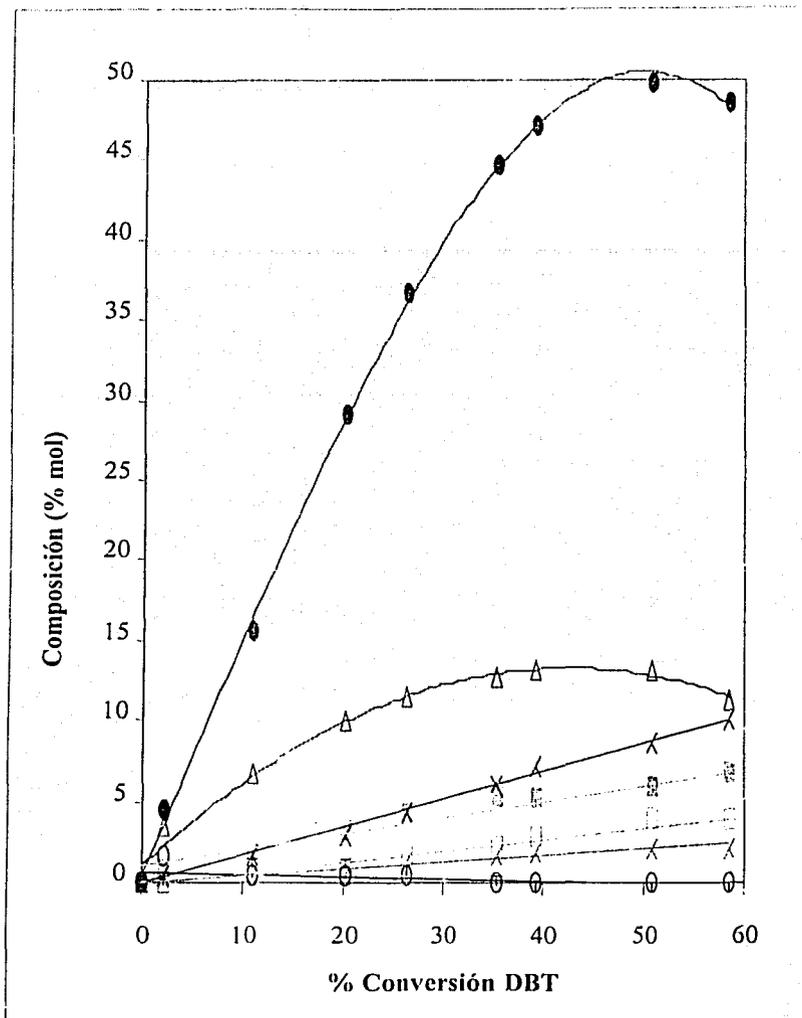
Figura 46. Hidrosulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/Al₂O₃ + HNaY(20) B (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de DBT.



× DCH ■ CHB ● BF + THDBT □ CH × Bz Δ P.L. ○ P.P.

Figura 47. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/Al₂O₃ + HNaY(20) M (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de DBT.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



× DCH □ CHB ● BF + THDBT □ CH × Bz Δ P.L. ○ P.P.

Figura 48. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de DBT.

Para la HDS de DBT se calcularon adicionalmente las actividades de cada catalizador hacia diferentes rutas de reacción. Este cálculo se hizo con base en las velocidades iniciales de formación de los productos característicos para cada ruta, por sitio activo, empleando las consideraciones mencionadas anteriormente en la pag. 106. Los datos obtenidos se muestran en la tabla 21. Las actividades hacia diferentes rutas cambian con el método de preparación, la actividad en ALQ por sitio ácido se incrementa con la fuerza ácida de estos sitios. Anteriormente, fue mencionado que la relación Si/Al de la zeolita varía según el método seleccionado para preparar el catalizador (tabla 17). Así una relación Si/Al mayor se obtiene en el catalizador NiMo/HNaY-Al₂O₃(P), lo que explica una mayor fuerza de los sitios ácidos en este caso. Este catalizador NiMo/HNaY-Al₂O₃(P), presenta una mayor reactividad para la formación de productos de alquilación que los catalizadores (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B) y (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM). La actividad de este catalizador en DSD y en HYD es menor que en las otras formulaciones Ni-Mo-HNaY-Al₂O₃. Esto se debe probablemente a la formación de productos de alquilación más refractarios como resultado de la interacción de la molécula de DBT con los sitios ácidos de la zeolita más fuertes, y posteriormente estos productos pesados son más difíciles de desulfurar e hidrogenar sobre los sitios activos del MoS₂.

Catalizador	Sitios metálicos		Relación HYD/DSD	Sitios ácidos
	Actividad en DSD ^a	Actividad en HYD ^a		Actividad en ALQ ^b
NiMo/Al ₂ O ₃	610	139	0.228	0.0
NiMo/HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	780	70	0.090	4.6
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(B)	940	85	0.090	0.6
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(MM)	930	85	0.091	0.2
NiMo/HNaY	203	71	0.350	8.9

^a expresada como μmol de DBT/ μmol NO lt h

^b expresada como μmol de DBT/ μmol Py lt h

Tabla 21. Velocidades de formación de los productos principales por sitio activo en la HDS de DBT.

En la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, la conversión más alta se obtuvo para el catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B), seguido del catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM), obteniéndose para todas las formulaciones que contienen zeolita velocidades de reacción iniciales más altas que en el catalizador convencional; sin embargo para la HDS de DMDBT no existe una clara correlación entre la velocidad de reacción inicial, la conversión total (4 h de

reacción) y la cantidad de sitios activos MoS_2 determinada por quimisorción de NO o el número de los sitios ácidos accesibles en la zeolita (tabla 19). Esto se atribuye a que en esta reacción ambos tipos de sitios activos, sulfuro metálico y sitios ácidos participan en la transformación de la molécula de DMDBT [6, 7]. Los productos formados en el sitio ácido pueden ser subsecuentemente desulfurados sobre el MoS_2 y al revés, los productos que se forman como resultado de la HDS posteriormente pueden ser isomerizados ó craqueados sobre los sitios ácidos de la zeolita. De esta manera se puede suponer que para la mejor actividad catalítica en la HDS de los derivados alquil-sustituídos, debe existir una relación óptima entre las funciones metálica y ácida. Adicionalmente cabe mencionar que la actividad catalítica inicial en la DSD de DMDBT de las formulaciones que contienen la zeolita es significativamente mayor que del análogo convencional $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Sin embargo, al pasar las 8 h de la reacción se obtienen conversiones de DMDBT similares. Este resultado indica que los catalizadores con zeolita pierden su actividad más rápido (se envenenan) probablemente debido a la formación de coque en los sitios ácidos de Brönsted.

Al igual que en la HDS de DBT un análisis detallado de la distribución de productos permitió obtener información adicional sobre la participación de los sitios metálicos y ácidos en el desarrollo catalítico de los catalizadores. En la tabla 22 se comparan los rendimientos de productos obtenidos en la reacción de 4,6-DMDBT para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, NiMo/HNaY y NiMo con 20 % de zeolita en su formulación. Los datos reportados en las tabla 22 se calcularon con la misma base que en el caso de la molécula de DBT, tomando la relación entre los moles de producto obtenido y los moles de DMDBT que ha reaccionado, expresado en porcentaje para una sola conversión de 4,6-DMDBT (35 %). De acuerdo a las figuras 49-51, estos rendimientos tienen tendencias similares a conversiones más bajas y mayores del 35 %.

En el caso de la HDS de la molécula de 4,6-DMDBT (tabla 22), el catalizador convencional promueve ambas rutas de desulfuración, sin embargo presenta preferencia para producir los productos de reacción vía hidrogenación previa. Se observaron pequeñas cantidades de productos hidrogenados, tales como tetrahidrodimetildibenzotiofeno y hexahidrodimetildibenzotiofeno, no hay evidencia de formación de productos ligeros y de rompimiento, así como no hay pérdida importante en el rendimiento líquido. Por el contrario, para el catalizador soportado en zeolita, se observó la formación de productos ligeros y de rompimiento, así como la pérdida significativa en el rendimiento líquido. La distribución de productos se cambia, como resultado de la participación de los sitios ácidos de Brönsted en la reacción, disminuyendo notablemente la proporción de especies hidrogenadas y la formación del producto metilciclohexiltolueno, el cual tiende a disminuir debido a su rompimiento con la formación de tolueno y metilciclohexano.

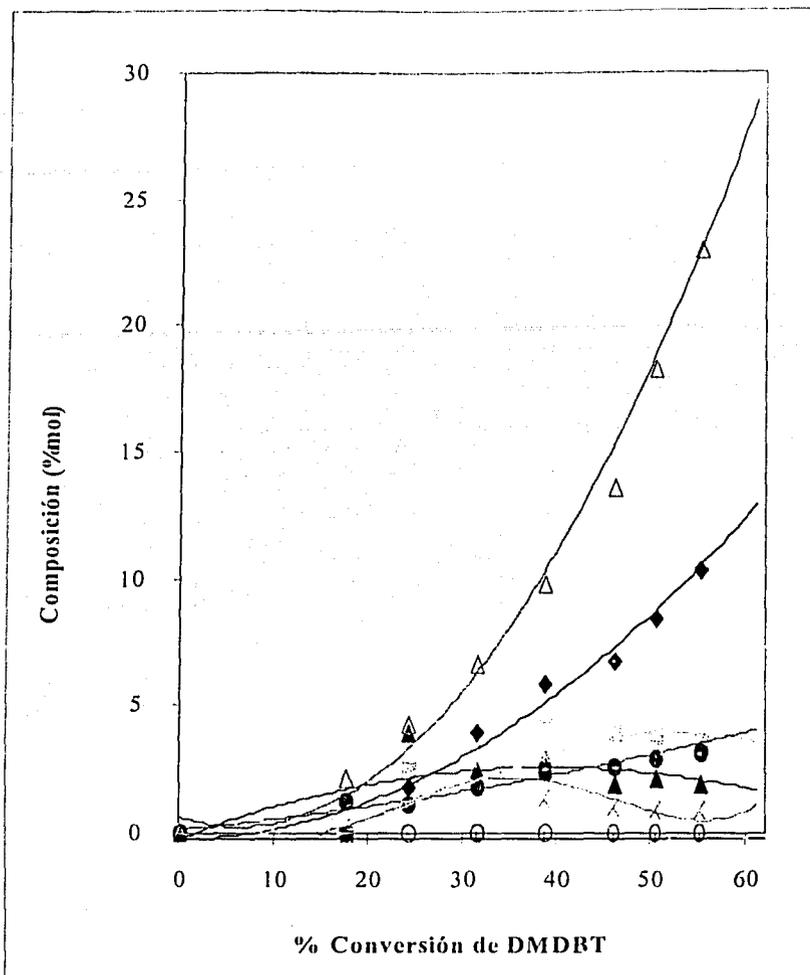
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Compuesto	Catalizador				
	NiMo/ Al ₂ O ₃	NiMo/Al ₂ O ₃ + HNaY(B)	NiMo/HNaY- Al ₂ O ₃ (P)	NiMo/Al ₂ O ₃ + HNaY(MM)	NiMo/ HNaY
THDMDBT	12.4	7.83	8.42	11.33	8.42
HHDMDBT	2.47	-	1.89	-	1.89
DMBF	7.54	15.22	7.68	8.91	7.68
MCHT	63.49	31.40	14.26	16.00	14.26
DMDCH	14.01	4.83	4.53	5.33	4.53
TL	-	-	7.59	22.40	7.59
MCH	-	-	4.99	12.00	4.99
P.L.	-	31.52	2.43	37.47	2.43
P.P.	-	-	49.93	-	49.93
Rendimiento líquido (%)	96.6	94.4	92.8	89.0	92.8

Tabla 22. Rendimiento de productos obtenidos en la HDS de 4,6-DMDBT con diferentes catalizadores (a 35% de conversión de 4,6-DMDBT) y rendimiento líquido. THDMDBT, tetrahidrodimetildibenzotiofeno; HHDMDBT, hexahidrodimetildibenzotiofeno; DMBF, dimetilbifenilo; MCHT, metilciclohexiltolueno; DMDCH, dimetildiciclohexilo; TL, tolueno; MCH, metil-ciclohexano; PL, productos ligeros (C₄-C₆); P.P., productos pesados (productos de alquilación de 4,6-DMDBT)

En este caso la participación de la función ácida de la zeolita es evidenciada por la formación de cantidades importantes de productos de rompimiento, tales como: tolueno, benceno, ciclohexano, productos ligeros y la formación de diferentes isómeros de MCHT y DMDCH.

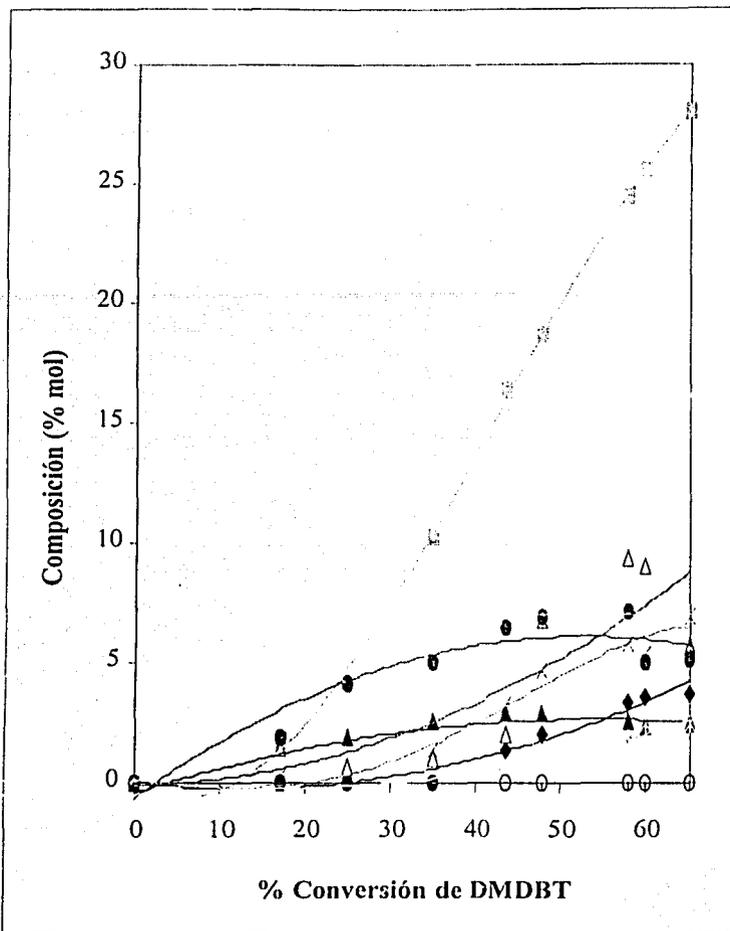
TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



× DMDCH ■ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
 MCH ○ TOL Δ P.L.

Figura 49. Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-M (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de DMDBT.

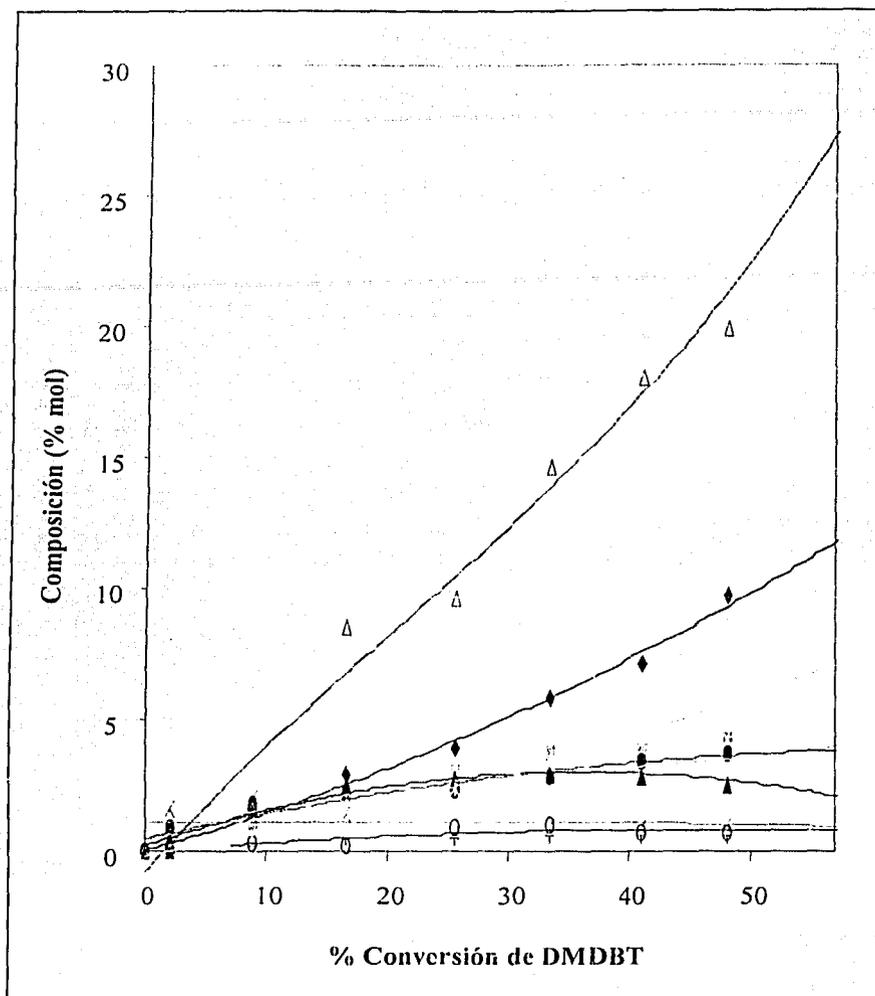
TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN



x DMDCH ■ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
 · MCH ○ TOL △ P.L.

Figura 50. Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-B (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de DMDBT.

TESIS COM
 FALLA DE ORIGEN



X DMDCH ■ MCHT ● DMBF + HHDMDBT ▲ THDMDBT
 x MCH ○ TOL Δ P.L.

Figura 51. Hidrodesulfuración de dimetildibenzotiofeno usando el catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-P (300 °C, 7.3 MPa de presión de H₂, 0.15 g de catalizador). Composición de productos (% mol) respecto a la conversión de 4,6-DMDBT.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

Para la HDS de 4,6-DMDBT también se analizaron las actividades en DSD y en HYD por sitio, observándose que estas son mayores cuando se adiciona la zeolita en la formulación (tabla 23). Solo se incrementa la actividad en ALQ por sitio ácido en el catalizador NiMo/HNaY-Al₂O₃(P), esto puede atribuirse a que en este caso se alquila la molécula por la presencia de sitios ácidos muy fuertes, debido a que en esta formulación la desaluminización de la zeolita lleva a disminuir la cantidad de sitios ácidos del tipo Brönsted, incrementando la fuerza ácida al mismo tiempo. En las formulaciones (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B) y (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM) no se observó la formación de productos pesados como resultado de la alquilación de la molécula de DMDBT, pero se observa que la actividad en ISOM aumenta en la formulación (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B). Estos resultados demuestran que en la reactividad de los sitios activos (metálicos y ácidos) en todas las formulaciones que contienen zeolita se tiene un efecto sinérgico, donde es muy difícil estimar en que tipo de sitio reacciona primero la molécula. Se puede decir que la reactividad de los sitios activos del MoS₂, tiene más influencia de la presencia de los sitios ácidos del tipo Brönsted, ya que estos sitios ácidos, como ya se ha mencionado anteriormente son los que inician las reacciones de isomerización, alquilación y rompimiento de la molécula que llevan a obtener moléculas más reactivas que interaccionan más fácilmente con los sitios coordinativamente insaturados del MoS₂ y permiten remover el azufre con mayor eficiencia que con el catalizador convencional.

Catalizador	Sitios metálicos		Relación HYD/DSD	Sitios ácidos	
	TON DSD ^a	TON HYD ^a		TON ISOM ^b	TON ALQ ^b
NiMo/Al ₂ O ₃	21	59	2.81	0.00	0.00
NiMo/HNaY-Al ₂ O ₃ (P)	217	142	0.65	0.23	0.50
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(B)	172	124	0.72	0.38	0.00
(NiMo/Al ₂ O ₃)+HNaY(MM)	142	157	1.11	0.16	0.00
NiMo/HNaY	616	133	0.22	0.07	0.22

^a expresada como μmol de 4,6-DMDBT/μmol NO It h

^b expresada como μmol de 4,6-DMDBT/μmol Py It h

Tabla 23. Velocidades de formación de los productos principales por sitio activo en la HDS de 4,6-DMDBT.

La relación de HYD/DSD disminuye cuando se adiciona zeolita a la formulación, sin embargo, esta relación es mayor en el caso del catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM), donde la zeolita no se ha desaluminizado y los productos de hidrogenación no han sido afectados por las reacciones de

rompimiento, tal como ha sucedido en el caso de las formulaciones NiMo/HNaY-Al₂O₃(P) y (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B). En las formulaciones mencionadas, la fuerza ácida de la zeolita ha sido afectada por la desaluminización producida por el medio ácido del método de peptización y estos sitios más fuertes realizan mayormente las reacciones de rompimiento de la molécula y sus productos de reacción.

Los cambios observados en la distribución de los productos de reacción se deben a las diferencias en las características de las especies metálicas depositadas (su estado de coordinación, localización y dispersión) y la contribución del componente ácido del catalizador (número de sitios ácidos accesibles y destrucción parcial de la estructura zeolita). A partir de estos resultados se puede decir que en el caso de la HDS de la molécula de DBT, la adición de la zeolita no presenta ventajas sobre el catalizador convencional, por lo que la formulación adecuada en este caso es el catalizador convencional; sin embargo, cuando se trata de desulfurar la molécula de 4,6-DMDBT, es necesario combinar ambas funcionalidades (metálica y ácida), por lo que para este caso, el catalizador adecuado para obtener una desulfuración profunda de las moléculas más refractarias, pero sin perder rendimiento líquido en demasía sería el NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃-B.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

7. DISCUSIÓN GENERAL

El presente trabajo está relacionado con el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de remover el azufre de las moléculas más refractarias, tales como los DBT's con sustituyentes alquilo en las posiciones 4 y 6. Tomando en cuenta que el catalizador convencional no es suficientemente activo en la HDS de DBT's de este tipo, en el presente trabajo se propuso adicionar al catalizador la zeolita Y, obteniendo así un nuevo catalizador bifuncional con funciones metálica y ácida. Ambas funcionalidades catalíticas son de suma importancia en la transformación de las moléculas refractarias, donde la función metálica (MoS_2) realiza reacciones de HDS (vía DSD e HYD), y la función ácida tiene como objetivo remover los grupos alquilo de las posiciones 4 y 6 de DBT (mediante isomerización y/o craqueo), lo que permite hacer la HDS mucho más rápida. Es decir, las moléculas refractarias primero deben modificar su estructura sobre los sitios ácidos del catalizador y posteriormente ser desulfurados sobre los sitios activos de MoS_2 .

Para lograr un buen desempeño de estas formulaciones bifuncionales hay que encontrar una relación óptima entre las características y número de sitios activos de cada tipo. La cantidad de zeolita incorporada, el método de incorporación de la zeolita y el orden de incorporación de la zeolita y de los metales (Ni y Mo), son los factores que afectan la relación de ambas funcionalidades y sus características. Tomando en cuenta esto, se realizó el estudio de los sistemas Ni-Mo-HNaY-alúmina que comprende dos partes principales: en la primera parte se estudió el efecto de la cantidad de zeolita en la formulación (es decir, el efecto de la variación de la relación función ácida/función metálica) sobre el desempeño catalítico y en la segunda parte fue estudiado el efecto que tiene el método de incorporación de la zeolita y el orden

de incorporación de la zeolita y los metales sobre las características de ambos y su funcionamiento.

Los resultados presentados en el capítulo anterior indican que, en las formulaciones preparadas por el método de peptización, donde se cambió el contenido de zeolita en el soporte del catalizador, la incorporación de la zeolita en alúmina produjo la extracción de aluminio de la red de la zeolita, dando como resultado la disminución del número de los sitios ácidos del tipo Brønsted y un incremento de la fuerza ácida de los mismos, (termodesorción de piridina en el infrarrojo). La impregnación acuosa de las fases metálicas (Ni y Mo) produjo también algunos cambios en la estructura de la zeolita, en la que se observó una ligera desaluminización con la deposición de las fases metálicas, así como un ligero bloqueo de la zeolita por los metales.

En esta serie de catalizadores se observó que hay una distribución preferencial de Mo sobre la alúmina y el Ni se deposita en forma homogénea sobre ambos zeolita y alúmina (SEM-EDX y TPR). Esta distribución, lleva a tener especies de níquel en las cavidades de la zeolita Y (Ni^{2+} intercambiado), que no logran tener una sulfuración adecuada, tal como se observó por la quimisorción de la molécula de NO mediante espectroscopia infrarroja (FT-IR NO). Este resultado también se confirma en la información bibliográfica [54].

Con respecto a la dispersión de las fases metálicas de Mo y Ni, el incremento en la cantidad de zeolita en la formulación, lleva a un incremento en la proporción de las especies octaédricas poliméricas de Mo. Probablemente son las especies que se depositan sobre la superficie de la zeolita, como se supuso con base en los resultados de TPR. Este cambio en las características de las especies oxidadas de Mo produce a su vez el incremento en el tamaño de los cristales de MoS_2 , observado mediante microscopia electrónica de alta resolución. Este incremento en el tamaño de las especies sulfuradas con el contenido de zeolita produce en su turno la disminución de la cantidad de sitios coordinativamente insaturados (CUS) accesibles en los catalizadores, los cuales fueron cuantificados mediante la quimisorción dinámica de la molécula de NO.

Los cambios observados en las formulaciones con el incremento en la cantidad de zeolita se reflejan en cambios en la función ácida del catalizador y en la localización y dispersión de la función metálica, que afectan el desarrollo catalítico en la HDS de las moléculas de DBT y 4,6-DMDBT.

En el caso de la HDS de DBT, se observa a una ligera disminución de la conversión total al adicionar una pequeña cantidad de zeolita (5% en peso) al catalizador convencional $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ debido a la aglomeración de los metales sobre la zeolita (observado mediante TPR), lo que disminuye la cantidad de los sitios activos accesibles (CUS) en la superficie del catalizador sulfurado (cuantificados mediante la quimisorción de NO). La conversión de DBT comienza a crecer cuando la cantidad de zeolita adicionada se incrementa (10 y 20 % en peso), como un efecto del incremento en la cantidad de zeolita y de la

funcionalidad ácida, sin embargo esta recuperación no mejora la conversión obtenida para el catalizador convencional, muy probablemente por el coque depositado sobre estos catalizadores es mayor con el tiempo de reacción.

Adicionalmente se calcularon las velocidades iniciales de reacción para todas las formulaciones, que se calcularon trazando las pendientes al tiempo de reacción cero.

En el caso de la HDS de DBT, se observó una disminución en la velocidad inicial de reacción de ~ 34 % cuando se adiciona un poco de zeolita al catalizador y su posterior recuperación (en 16 y 23 %) con el incremento en el contenido de zeolita. Estas velocidades de iniciales reacción sugieren la participación de ambos tipos de sitios activos (metálicos y ácidos), ya que mientras la cantidad de sitios activos MoS_2 disminuye se incrementa la proporción de los sitios ácidos del tipo Brönsted con el incremento en el contenido de zeolita en la formulación (figuras 51 y 52).

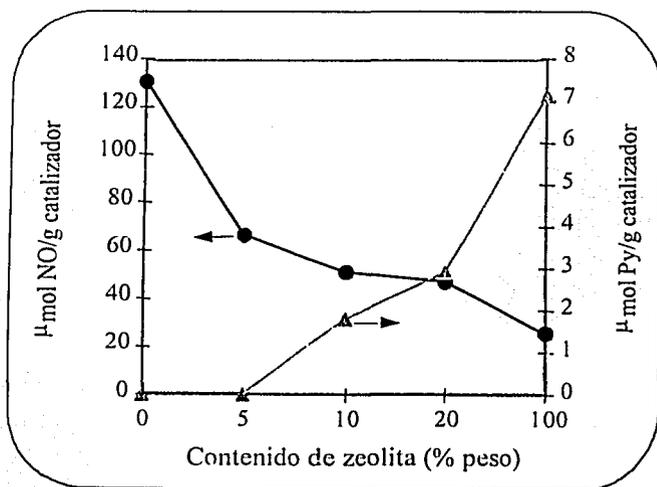
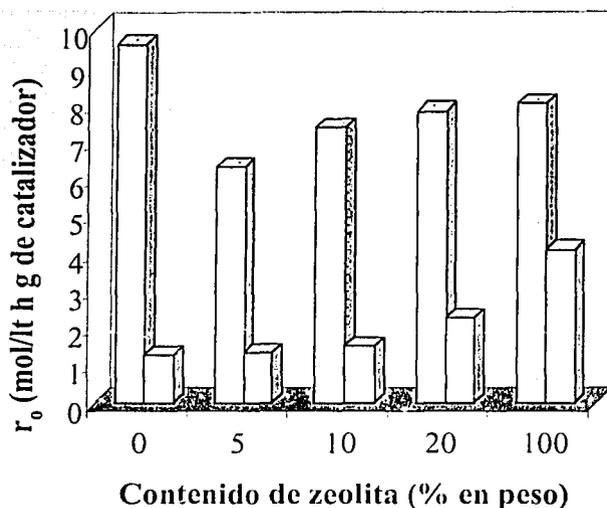


Figura 51. Relación de las funcionalidades metálica y ácida respecto al contenido de zeolita en la formulación.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



□ DBT □ DMDBT

Figura 52. Velocidades iniciales de reacción para la HDS de DBT y DMDBT.

Un análisis detallado del rendimiento de productos obtenido así como del rendimiento líquido muestra que la proporción de los sitios metálicos y ácidos influye en las rutas de reacción. El catalizador convencional $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ realiza la HDS de DBT por medio de 2 rutas: la ruta de desulfuración directa y la ruta de desulfuración vía hidrogenación, siendo en este caso la ruta de desulfuración directa la ruta preferencial. En los catalizadores que contienen zeolita se incrementa la proporción de la ruta de desulfuración vía hidrogenación, con la formación de CHB, y adicionalmente se observa el craqueo de los productos principales de desulfuración de DBT y del solvente (hexadecano), con la formación de benceno, ciclohexano y productos ligeros, con la subsecuente pérdida en el rendimiento líquido. La promoción de la desulfuración vía hidrogenación se debe muy probablemente a la aglomeración de las especies

metálicas sulfuradas (MoS_2), que lleva al incremento del número de sitios activos para la HYD.

Con lo anterior se puede decir que la adición del componente zeolita al soporte catalítico altera la composición de productos y las rutas de reacción en la HDS de DBT. Sin embargo, su adición no presenta una ventaja importante en el incremento de la actividad catalítica para la HDS de DBT, ya que en este caso la adición de diferentes cantidades de la zeolita no mejoran el desarrollo catalítico del catalizador convencional.

En la HDS de DMDBT, las velocidades iniciales de reacción se incrementan con la adición de zeolita al catalizador convencional y este incremento va en aumento con la cantidad de zeolita en la formulación (figura 52). Al parecer en la HDS de DMDBT tienen una mayor importancia el aumento en la cantidad de los sitios ácidos presentes que la disminución de los sitios catalíticamente activos (CUS). Para aclarar en que consiste la participación de los sitios ácidos durante la transformación de DMDBT se realizó un análisis detallado de la distribución de los productos de reacción obtenidos.

En el caso de la HDS de DMDBT usando el catalizador convencional se tienen las rutas de desulfuración directa y de desulfuración vía hidrogenación, pero en este caso predominan los productos de hidrogenación. La adición de zeolita al catalizador convencional, promueve la desulfuración vía hidrogenación, observándose una mayor formación de productos intermedios hidrogenados. Lo que se debe, igual que en el caso de DBT, a la aglomeración de las especies metálicas sulfuradas (MoS_2), que lleva al incremento del número de sitios activos para la HYD. En esta reacción se observa claramente el papel que juega la función ácida de la zeolita; especialmente por la formación de varios isómeros de productos principales (metilciclohexiltolueno y dimetildiciclohexilo), los cuales se forman a partir de los diferentes isómeros de DMDBT's, donde la isomería consiste en las posiciones en las cuales se encuentran los grupos metilo. La isomerización del 4,6-DMDBT en los sitios ácidos de Brönsted de la zeolita HNaY , como era esperado, reduce el impedimento estérico de los grupos metilo adyacentes al átomo de S y facilita la desulfuración posterior de la molécula azufrada, lo cual puede realizarse vía de DSD o mediante la hidrogenación previa. Sin embargo, la participación de la zeolita en la reacción catalítica no se limita a las reacciones de isomerización del 4,6-DMDBT inicial; también ocurren reacciones de rompimiento de productos desulfurados, formándose tolueno, metilciclohexiltolueno y otros productos ligeros, así como la formación del coque sobre el catalizador. Estas reacciones llevan a la pérdida del rendimiento líquido y a la desactivación rápida del catalizador, por bloqueo de los sitios activos por el coque formado.

Los resultados descritos anteriormente permiten concluir que el método de peptización, donde primero se incorpora la zeolita a la alúmina y posteriormente se impregnan Ni y Mo sobre los soportes compuestos, tiene ciertas desventajas.

Por ejemplo, la cantidad de sitios catalíticos accesibles disminuye como resultado del aumento de la proporción de especies de Mo octaédrico polimérico y de la depositación de Ni en las cavidades de la zeolita, este Ni no alcanza a sulfurarse completamente, disminuyendo el efecto de promoción de Ni. Por estos motivos se probaron otras alternativas de preparación del catalizador:

- 1) mezclado mecánico de la zeolita HNaY con un catalizador convencional NiMo/Al₂O₃ (catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(MM))
- 2) mediante el uso de un gel de γ -alúmina (binder) se unen la zeolita HNaY y el catalizador NiMo/Al₂O₃ (catalizador (NiMo/Al₂O₃)+HNaY(B))

Cuando los catalizadores se preparan por distintos métodos, las características y desarrollo catalítico cambian en función de la acidez, y de la localización y dispersión de los metales (Mo y Ni) en la formulación, obteniendo sistemas que llevan a modificar la proporción de los productos formados.

Las propiedades texturales de las formulaciones preparadas cambian. Se observa que cuando el catalizador se prepara con el uso de un binder, se tiene un ligero bloqueo de los microporos de la zeolita, así como la destrucción parcial de la estructura por la desaluminización.

La localización y dispersión de las especies metálicas (Mo y Ni), así como la proporción de las especies de Mo[O]/Mo[T] se cambia con los diferentes métodos de preparación, en el caso del catalizador preparado por peptización, donde los metales se depositan sobre los soportes combinados de zeolita-alúmina, el molibdeno se aglomera sobre la zeolita, observándose el incremento en la proporción de especies de Mo[O]. En el catalizador (NiMo/Al₂O₃) + HNaY(B) se observó lo contrario, ya que hay un ligero incremento en la proporción de especies de Mo[T], debido a que en este catalizador ocurre una redistribución de las especies de Mo sobre la superficie de la alúmina utilizada como binder. En el caso del catalizador preparado a partir de la mezcla mecánica (NiMo/Al₂O₃) + HNaY(M), las fases metálicas (Mo y Ni) se encuentran localizadas y bien dispersas sobre la alúmina. La dispersión de las fases metálicas en este catalizador (NiMo/Al₂O₃) + HNaY(M), nos lleva tener mayor número de sitios activos accesibles (CUS), que mejoran la conversión final obtenida en la HDS de DBT cuando las fases metálicas están aglomeradas, como en el caso del catalizador NiMo/HNaY- Al₂O₃ (P), .

En estas formulaciones preparadas por diferentes métodos la conversión observada en la HDS de DBT tiene correspondencia con la cantidad de sitios activos accesibles determinada mediante la quimisorción de NO. Mientras que en el caso de la HDS de DMDBT, no existe una correlación entre la actividad catalítica observada y la cantidad de sitios activos accesibles. Esto indica que en la HDS del 4,6-DMDBT es importante la combinación de ambas funcionalidades

ácida y metálica del catalizador, tal como se observó en la HDS usando catalizadores con diferentes cantidades de zeolita. La participación de ambos tipos de sitios (metálicos y ácidos) contribuye en el desarrollo catalítico, lo que se observa a partir del análisis de productos obtenidos. En el caso de la reacción de HDS de DBT's, el catalizador convencional presenta dos rutas de reacción características, que son la desulfuración directa y la desulfuración vía hidrogenación, siendo la ruta principal la desulfuración directa para DBT o la ruta de hidrogenación para 4,6-DMDBT. Los resultados obtenidos indican que cuando se incorpora zeolita en los catalizadores, aumenta la proporción de los productos hidrogenados respecto de los de hidrosulfuración directa en la HDS de DBT, mientras que en el caso de la molécula 4,6-DMDBT la participación de la función ácida de la zeolita es evidente por la formación de diferentes isómeros de MCHT y DMDCH. Para ambas moléculas se observó la formación de algunos productos de alquilación de la molécula de DBT y de 4,6 DMDBT.

8. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó un estudio sistemático de los sistemas catalíticos bifuncionales formados por Ni-Mo-HNaY-alúmina, con el objetivo de aclarar los efectos que tienen el contenido de zeolita y el método de preparación del catalizador sobre sus características y su desempeño en la HDS de compuestos refractarios de azufre (DBT y 4,6-DMDBT). La primera serie de catalizadores fué preparada por el método de peptización, incorporando primero la zeolita HNaY en alúmina y posteriormente impregnando las fases metálicas (Ni y Mo) sobre los soportes extrudados.

Se ha observado que la incorporación de diferentes cantidades de zeolita al soporte catalítico permite introducir al catalizador convencional de HDS (NiMo/Al₂O₃) una funcionalidad ácida. El balance entre ambas funcionalidades (metálica y ácida) del catalizador puede modificarse cambiando la cantidad de zeolita incorporada al catalizador. La zeolita HNaY seleccionada (zeolita comercial, relación atómica Si/Al=2.42) puede ser afectada, en función de las condiciones de incorporación en alúmina, al igual que a la impregnación de las fases metálicas y tratamientos térmicos respectivos de ambos procesos. Este efecto se vió reflejado en la disminución del número de sitios ácidos de Brønsted acompañado por un ligero incremento de su fuerza y en una pérdida de la cristalinidad de la zeolita, esto es debido a que el proceso de peptización y en menor grado la impregnación de Ni y Mo, producen una desaluminización parcial de la red cristalina de la zeolita.

La impregnación de las fases metálicas Ni y Mo sobre los soportes HNaY(x)-Al₂O₃ resulta en una distribución prácticamente homogénea de Ni entre alúmina y zeolita. Sin embargo, las especies de Ni²⁺ que se encuentran en las cavidades de la zeolita no se sulfuran adecuadamente quedando en su estado oxidado. Las especies de Mo muestran una ligera preferencia para depositarse sobre la alúmina y en menor grado sobre la zeolita. El incremento en el contenido de zeolita en el soporte peptizado lleva al incremento en la proporción de las especies de Mo octaédrico polimérico y al crecimiento del tamaño promedio de cristales de MoS₂, por lo que el número de sitios activos (CUS) de la fase metálica sulfurada disminuye con el

contenido de zeolita en el soporte.

Se puede concluir que el efecto principal producido por la incorporación de la zeolita en el soporte peptizado consiste en el cambio de la morfología de la fase metálica sulfurada y la disminución del número de sitios activos para la HDS acompañado por el incremento del número de sitios ácidos de Brönsted. Es decir, la composición del soporte induce a un cambio en la relación entre las funcionalidades, metálica y ácida del catalizador lo que se refleja en la actividad y en la distribución de productos obtenidos.

La evaluación de la actividad catalítica en la HDS de las dos moléculas modelo (DBT y 4,6-DMDBT) muestra que la relación óptima entre las funcionalidades metálica y ácida del catalizador depende de la molécula modelo seleccionada. Así la desulfuración de DBT ocurre principalmente sobre los sitios activos de MoS_2 y no requiere de la presencia de los sitios ácidos de la zeolita. Por el contrario, la HDS de 4,6-DMDBT necesita la presencia de ambas funcionalidades en el catalizador, observándose un incremento en la actividad del catalizador con el contenido de zeolita en formulaciones $\text{NiMo/HNaY}(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$. En este caso, la participación de la zeolita consiste, como se esperaba, en la eliminación de 1 ó 2 grupos metilo de las posiciones 4 y 6 de DMDBT debido a las reacciones de isomerización, transalquilación y craqueo, lo que lleva a la formación de productos intermedios, los cuales se desulfuran con una mayor facilidad que el 4,6-DMDBT inicial cuando se elimina el problema estérico de la molécula. Sin embargo, cabe mencionar que la zeolita también favorece otras reacciones secundarias, como la alquilación del 4,6-DMDBT inicial y su rompimiento, sin eliminación de S, así como el rompimiento de los productos obtenidos en la HDS y rompimiento del solvente, lo que lleva a una disminución del rendimiento líquido, formación de coque y envenenamiento del catalizador. Estas tendencias contrarias (aumento de actividad y mayor pérdida de líquido y formación de coque) con el contenido de zeolita, apuntan a un contenido óptimo de la zeolita Y en el catalizador el cual no debe ser mayor de 10 %.

Con respecto a la comparación de diferentes métodos de preparación del catalizador convencional modificado con zeolita se puede concluir lo siguiente:

Las características de las fases metálicas depositadas (Ni y Mo) y el número de los sitios ácidos de Brönsted accesibles depende en una gran medida del método seleccionado para incorporar la zeolita a la formulación. Cuando la zeolita se incorpora primero a la alúmina y posteriormente se depositan los metales ($\text{NiMo/HNaY}(x)\text{-Al}_2\text{O}_3$), se observa que una parte del Ni y Mo se localiza sobre la zeolita, disminuyendo el número de los sitios ácidos de Brönsted debido al taponamiento de los microporos con las especies oxidadas de Mo y al intercambio iónico de los protones ácidos de la zeolita con los cationes de Ni^{2+} .

Una mayor cantidad de sitios ácidos de Brönsted accesibles se obtiene cuando el catalizador se forma con base en la combinación de NiMo ya depositadas sobre Al_2O_3 y de la zeolita pura (formulaciones $(\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3) + \text{HNaY}(M)$ y

(NiMo/Al₂O₃) + HNaY (B)).

Lo anterior indica que el método seleccionado para preparar el catalizador bifuncional tiene un efecto sobre el balance entre ambas funcionalidades en la formulación obtenida, lo que, en su turno, también afecta la actividad del catalizador y la distribución de los productos obtenidos.

Finalmente cabe mencionar, que la adición de zeolita Y al catalizador convencional NiMo/Al₂O₃ resultó en una mayor actividad, en especial en la HDS de 4,6-DMDBT, como fue planteado en la hipótesis del presente trabajo. Sin embargo, los catalizadores que tenían mayor velocidad inicial de reacción resultaron afectados por la desactivación debido a la formación de coque sobre ellos con el tiempo de reacción. Por lo tanto, para su posible aplicación posterior a nivel industrial o planta piloto, es necesario realizar previamente estudios adicionales con el objeto de disminuir el envenenamiento de este tipo de catalizadores ácidos por el coque.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE A

Metodología y Cálculos realizados en la preparación de los soportes HNaY(x)-Al₂O₃

La incorporación de la zeolita Y en matriz de alúmina se realizó de acuerdo con el método de peptización que se basa en la preparación de un gel producido a partir de Pseudo-Boehmita Catapal B [AlOOH] y agua en presencia de ácido fórmico [HCOOH] con concentración de 5% en vol., esta mezcla se agita hasta la disolución de la boehmita y se deja reposar hasta la formación del gel.

Se hace una mezcla física de Pseudo-Boehmita Catapal B y de zeolita, las cantidades a adicionar se determinan de acuerdo al porcentaje en peso de zeolita Y deseado.

En este trabajo las cantidades adicionadas se calcularon como se describe a continuación:

Soporte HNaY(0)-Al₂O₃

Preparación del gel: 2.045 g Pseudo-Boehmita + 17 ml de H₂O + 17 ml HCOOH (5% Vol.)
Los extruidos se preparan adicionando 18.409 g de Pseudo-Boehmita al gel formado anteriormente, se mezclan hasta tener una pasta homogénea.

Soporte HNaY(5)-Al₂O₃

Preparación del gel: 2.35 g Pseudo-Boehmita + 19.6 ml H₂O + 19.6 ml HCOOH
Los extruidos se preparan adicionando al gel formado una mezcla física de 20.0 g de Pseudo-Boehmita + 0.9711 g zeolita HNaY saturada de humedad

Soporte HNaY(10)-Al₂O₃

Preparación del gel: 2.46 g Pseudo-Boehmita + 20.5 ml H₂O + 20.5 ml HCOOH
Los extruidos se preparan adicionando al gel formado una mezcla física de 20.07 g de Pseudo-Boehmita + 2.05 g zeolita HNaY saturada de humedad

Soporte HNaY(20)-Al₂O₃

Preparación del gel: 2.71 g Pseudo-Boehmita + 22.62 ml H₂O + 22.62 ml HCOOH
 Los extruidos se preparan adicionando al gel formado una mezcla física de 19.82 g de Pseudo-Boehmita + 4.61 g zeolita HNaY saturada de humedad

Todos los soportes se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente por 12 h, un secado en una estufa WT Binder a 140 °C por 2 horas con velocidad de calentamiento de 1°/min, 50 % de ventilación y 20 % de potencia, posteriormente se someten a un tratamiento térmico a 700 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°/minuto en una mufla marca Jelrus.

TESIS CON
 FALLA DE ORIGEN

APENDICE B

Metodología y Cálculos realizados en la preparación de los catalizadores Mo/HNaY(x)-Al₂O₃

La preparación de estos catalizadores se efectuó mediante la impregnación de los soportes con soluciones acuosas de HMA utilizando la técnica de impregnación por volumen de poro

En este trabajo las cantidades adicionadas se calcularon como se describe a continuación:

Catalizador Mo/HNaY(0)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 12 % en peso de MoO₃

$$1.8 \text{ g MoO}_3 + 13.2 \text{ g HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Mo/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3$$

$$1.8 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.21 \text{ g HMA}$$

$$\frac{2.21 \text{ g HMA}}{13.2 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{1.05 \text{ ml}} \times 20 \text{ ml solución} = 3.2 \text{ g HMA en 20 ml de solución.}$$

Catalizador Mo/HNaY(5)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 12 % en peso de MoO₃

$$1.8 \text{ g MoO}_3 + 13.2 \text{ g HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Mo/HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3$$

$$1.8 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.21 \text{ g HMA}$$

$$\frac{2.21 \text{ g HMA}}{13.2 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{1.05 \text{ ml}} \times 20 \text{ ml solución} = 3.2 \text{ g HMA en 20 ml de solución.}$$

Catalizador Mo/HNaY(10)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 12 % en peso de MoO₃

$$1.8 \text{ g MoO}_3 + 13.2 \text{ g HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Mo/HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3 \text{ en 20 ml de solución.}$$

$$1.8 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.21 \text{ g HMA}$$

$$\frac{2.21 \text{ g HMA}}{13.2 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{1.0 \text{ ml}} \times 20 \text{ ml solución} = 3.3 \text{ g HMA en 20 ml de solución.}$$

Catalizador Mo/HNaY(20)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 12 % en peso de MoO₃

$$1.8 \text{ g MoO}_3 + 13.2 \text{ g HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Mo/HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3$$

$$1.8 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.21 \text{ g HMA}$$

$$\frac{2.21 \text{ g HMA}}{13.2 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{0.95 \text{ ml}} \times 20 \text{ ml solución} = 3.5 \text{ g HMA en 20 ml de solución.}$$

Catalizador Mo/HNaY(100)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 12 % en peso de MoO₃

$$1.8 \text{ g MoO}_3 + 13.2 \text{ g HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Mo/HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3$$

$$1.8 \text{ g MoO}_3 \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{143.94 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol MoO}_3} \times \frac{1235.86 \text{ g}}{1 \text{ mol HMA}} = 2.21 \text{ g HMA}$$

$$\frac{2.21 \text{ g HMA}}{13.2 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{0.95 \text{ ml}} \times 20 \text{ ml solución} = 3.5 \text{ g HMA en 20 ml de solución.}$$

Los sólidos impregnados se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente por 2 h para homogeneizar la penetración de la solución, posteriormente se someten a un

tratamiento térmico a 700 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°/minuto en una mufla marca Jelrus.

DEFECTOS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE C

Metodología y Cálculos realizados en la preparación de los catalizadores Ni/HNaY(x)-Al₂O₃

La preparación de estos catalizadores se efectuó mediante la impregnación acuosa de los soportes utilizando la técnica de impregnación por volumen de poro

En este trabajo las cantidades adicionadas se calcularon como se describe a continuación:

Catalizador Ni/HNaY(0)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Ni/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador Ni/HNaY(5)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Ni/HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} = 2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{1.05 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 3.31 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador Ni/HNaY(10)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO.

$$0.5175 + 14.48 \text{ g HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Ni/HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{1.0 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 3.48 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador Ni/HNaY(20)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO.

$$0.5175 + 14.48 \text{ g HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Ni/HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{0.95 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 3.66 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador Ni/HNaY(100)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO.

$$0.5175 + 14.48 \text{ g HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g Ni/HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g soporte}} \times \frac{1 \text{ g soporte}}{0.80 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 3.66 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Los sólidos impregnados se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente por 2 h para homogeneizar la penetración de la solución, posteriormente se someten a un tratamiento térmico a 700 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°/minuto

LABORATORIO
FALLA DE OXIDACION

en una mufla marca Jelrus.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE D

Metodología y Cálculos realizados en la preparación de los catalizadores NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃

La preparación de estos catalizadores se efectuó mediante la impregnación de Ni sobre los catalizadores de Mo preparados previamente. La carga metálica fue de 12 % en peso de MoO₃ y 3.45 % en peso de NiO.

En este trabajo las cantidades adicionadas se calcularon como se describe a continuación:

Catalizador NiMo/HNaY(0)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g Mo/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g NiMo/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g Mo/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ g Mo/HNaY(0)-Al}_2\text{O}_3}{0.8 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 4.35 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador NiMo/HNaY(5)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g Mo/HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g NiMo/HNaY(5)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3}{0.8 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 4.35 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador NiMo/HNaY(10)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g Mo/HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g NiMo/HNaY(10)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3}{0.8 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 4.35 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador NiMo/HNaY(20)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

$$0.5175 + 14.48 \text{ g Mo/HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g NiMo/HNaY(20)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ g Mo / HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3}{0.8 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 4.35 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Catalizador NiMo/HNaY(100)-Al₂O₃

Los cálculos se realizaron para la obtención de 15 g de catalizador con 3.45 % en peso de NiO

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

$$0.5175 + 14.48 \text{ g Mo/HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3 = 15 \text{ g NiMo/HNaY(100)-Al}_2\text{O}_3$$

$$0.5175 \text{ g NiO} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{74.7 \text{ g NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol NiO}} \times \frac{290.81 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{1 \text{ mol Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}} =$$

$$2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

$$\frac{2.015 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}}{14.48 \text{ g Mo/HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3} \times \frac{1 \text{ g Mo/HNaY(0) - Al}_2\text{O}_3}{0.8 \text{ ml}} \times 25 \text{ ml} = 4.35 \text{ g Ni(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$

Los sólidos impregnados se someten a un proceso de secado a temperatura ambiente por 2 h para homogeneizar la penetración de la solución, posteriormente se someten a un tratamiento térmico a 100 °C por 4 horas para eliminar la solución impregnante en exceso y a 700 °C por 4 horas con una velocidad de calentamiento de 3°/minuto en una mufla marca Jelrus.

TEXTO CON
FALLA DE ORIGEN

APÉNDICE E

Cálculos de adsorción física y química de NO

A continuación se presenta como ejemplo de cálculo la determinación de la cantidad de óxido nítrico adsorbido física y químicamente sobre el catalizador NiMo/Al₂O₃.

El volumen de óxido nítrico adicionado en cada inyección fue de 53 microlitros., se conoce que en ese momento la presión era de 551 mm Hg y la temperatura 23 °C, Así,

$$53 \mu\text{mol NO} \times \frac{1 \times 10^{-6} \text{ lt}}{1 \mu\text{lt}} \times \frac{1 \text{ mol}}{22.4 \text{ lt}} \times \frac{760 \text{ mm Hg}}{551 \text{ mm Hg}} = 3.26 \mu\text{mol NO}$$

La cantidad de catalizador colocada en la celda fue de 0.2 gramos. Los datos de quimisorción de este catalizador se presentan en la siguiente tabla:

Inyección	μmoles inyectados	Lectura
1	3.26	0.001
2	3.26	0.001
3	3.26	0.001
4	3.26	0.006
5	3.26	0.021
6	3.26	0.037
7	3.26	0.054
8	3.26	0.072
9	3.26	0.085
10	3.26	0.092
11	3.26	0.100
12	3.26	0.106
13	3.26	0.108
14	3.26	0.116
15	3.26	0.117
16	3.26	0.116
17	3.26	0.123
18	3.26	0.126
19	3.26	0.128
20	3.26	0.130
21	3.26	0.130

A partir de la inyección 21 la lectura de NO a la salida fue constante. Esto nos dice que ya no existen sitios activos en la superficie del catalizador y por lo tanto la totalidad del NO alimentado esta siendo cuantificado. De aquí podemos definir un factor de calibración k para el conteo de moléculas de óxido nítrico:

$$k = \frac{3.26 \mu\text{moles NO}}{0.130 \text{ conteos}} = \frac{25.08 \mu\text{moles NO}}{\text{conteo}}$$

Los micromoles de NO adsorbidas pueden calcularse por diferencia, bajo la suposición de que el NO o bien fue detectado a la salida o fue adsorbido. Así, el cálculo de las micromoles adsorbidas en cada inyección se realizó como a continuación se ejemplifica con la primera:

$$3.26 \mu\text{moles} - (0.001 \text{ conteos} * 25.08 \mu\text{moles/conteo}) = 3.24 \mu\text{moles adsorbidos}$$

Por medio de la suma del óxido nítrico adsorbido en cada inyección se determina el número total de micromoles adsorbidas tanto física como químicamente. Posteriormente se mantiene un flujo de helio para eliminar de la superficie del catalizador las moléculas fisisorbidas durante media hora. Finalmente se repite el procedimiento de determinación de adsorción solo que en este caso solo existirá el proceso de fisisorción. Por diferencia entre la primera determinación (quimisorción + fisisorción) y la segunda (fisisorción) se puede calcular la cantidad de moléculas quimisorbidas que es igual al número de sitios activos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE F

Cálculo para determinar la cantidad de piridina adsorbida sobre los sitios ácidos del tipo Brönsted y Lewis

C.A. Emeis [26] reportó que, la piridina adsorbida sobre ambos tipos de sitios ácidos (Brönsted y Lewis) dá vibraciones características en el infrarrojo, lo cual nos permite cuantificar estos sitios mediante el uso de dos ecuaciones:

$$\text{Concentración de piridina sobre los sitios Lewis} = 1.42 \times I_A \frac{R^2}{W}$$

$$\text{Concentración de piridina sobre los sitios Brönsted} = 1.88 \times I_A \frac{R^2}{W}$$

Donde I_A = Absorbancia integrada de la banda de Brönsted o Lewis (cm^{-1})

R = radio de la pastilla analizada (cm)

W = peso del disco (mg)

Después de que se han tomado los espectros de FT-IR se procede a obtener la absorbancia integrada del pico a analizar, p. ej., el localizado a 1540 cm^{-1} que corresponde a la piridina protonada (ion piridinio), para este fin se realiza un ajuste de la línea base y calcula la absorbancia integrada con el procesador OMNIC y con este dato tomando en cuenta la fórmula propuesta por C. Emeis [26] para calcular la concentración de piridina adsorbida, se calculan cada una de las concentraciones para los sitios ácidos.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

APENDICE G

Cálculo para cuantificar la cantidad de amoniaco adsorbido sobre los sitios ácidos de los catalizadores

En el capítulo 5 de desarrollo experimental se reportó que la termodesorción de amoniaco es útil para medir la cantidad total de sitios ácidos, para lo cual la señal obtenida en función de la temperatura se debe procesar para obtener μmoles de amoniaco por m^2 .

Una vez que se tiene el registro de señal contra tiempo en forma gráfica, se procede a integrar el área bajo la curva, que en este caso se obtuvo haciendo uso de software ORIGIN, con esta área se puede obtener el número de moles desorbidos haciendo uso de un factor obtenido a base de repetidos experimentos realizados para calibrar el equipo y transformar la señal a μmoles de amoniaco, tal como se muestra en el ejemplo:

Area bajo la curva = 1 727 807.02

$$n\text{NH}_3 = \text{area} \times 2.3735 \times 10^{-10} = 4.1 \times 10^{-4}$$

$$\mu\text{moles NH}_3 = n \text{ NH}_3 \times 1 \times 10^6 = 410.1 \mu\text{moles NH}_3 \text{ por } 50 \text{ mg}$$

$$\text{El área superficial es } 231.82 \text{ m}^2/\text{g} \times 0.050 \text{ g} = 1.59 \text{ m}^2$$

$$410.1 \mu\text{moles} / 11.59 \text{ m}^2 = 35.38 \mu\text{moles NH}_3/\text{m}^2$$

Donde este valor cuantifica la cantidad total de amoniaco adsorbido sobre ambos tipos de sitios ácidos.

APENDICE H

Determinación del parámetro de celda unitaria a_0 y el número de átomos de aluminio en la red de zeolita

Como la zeolita Y posee simetría cúbica ($a=b=c$) las dimensiones de celda unitaria pueden caracterizarse por la constante simple de red a_0 .

Debido a que el enlace Al-O es más grande que el enlace Si-O la constante a_0 aumenta con el contenido de aluminio en la red; por este motivo es importante determinar el parámetro de celda de la zeolita, utilizando la siguiente relación:

$$a^2 = (h^2 + k^2 + l^2) d^2$$

De esta manera haciendo uso de los datos obtenidos mediante difracción de rayos X, p. ej., del plano 5,3,3 cuya reflexión se observa a 3.743 para la zeolita HNaY, nos da un valor de a_0 de 24.54, mismo que se va calculando para este mismo plano cuando la zeolita se pone en matriz de alumina y es de esta manera que se observa claramente la variación existente en el parámetro de celda.

Posteriormente con la ecuación propuesta por Breck-Flanigen $N_{Al} = 1152 (a - 2.4191)$ donde a y a_0 deben estar en nm, se calcula el número de átomos de aluminio en la red [25].

APENDICE I

Determinación de la relación Si/Al en la zeolita Y

Espectroscopia infrarroja

Como se mencionó en el desarrollo experimental existen bandas de IR sensibles a cambios en la estructura cristalina de la zeolita. Haciendo uso de las posiciones de las bandas sensibles a la estructura (estiramiento asimétrico σ_1 y estiramiento simétrico σ_2) y de las ecuaciones propuestas por Flanigen, se puede calcular el N_{Al} :

$$N_{Al} = 0.766 (1086 - \sigma_1) \text{ y}$$

$$N_{Al} = 1.007 (838 - \sigma_2)$$

Solo que este método debe usarse únicamente para calcular el número de átomos de aluminio en la red de la zeolita del tipo Y

^{29}Si MAS-NMR

La aplicación de esta técnica a zeolita resulta en un espectro con diferentes picos de diferentes especies de Si. Para la faujasita todos los átomos-T (Si y Al) son cristalográficamente equivalentes y es posible distinguir hasta 5 picos diferentes que se atribuyen a Si conectados a través de oxígenos a 0, 1, 2, 3 y 4 átomos de aluminio respectivamente. Como la intensidad de los picos es proporcional al número de átomos de Si es posible calcular el número total de átomos de Si por sumatoria de las intensidades de los picos:

$$N_{Si} = C \cdot \sum_{n=0}^4 I(Si - nAl)$$

$$N_{Al} = C \cdot \sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I(Si - nAl)$$

La relación Si/Al se calcula con el cociente de estas dos ecuaciones

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

9. BIBLIOGRAFÍA

1. K.G. Knudsen, B.H. Cooper and H. Topsøe, *Appl. Catal. A: General*, 189 (1999) 205.
2. R. Shafi and G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423.
3. F. Bataille, J.-L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse and S. Kasztelan, *J. Catal.*, 191 (2000) 409.
4. T. Isoda, S. Nagao, X.L. Ma, Y. Korai and Y. Mochida, *Energy Fuels*, 10 (1996) 482.
5. F. Bataille, J.-L. Lemberton, G. Pérot, P. Leyrit, T. Cseri, N. Marchal and S. Kasztelan, *Applied Catalysis A: General*, 220 (2001) 191-205.
6. M.V. Landau, D. Berger and M. Herskowitz, *J. Catal.*, 159 (1996) 236.
7. P. Michaud, J.L. Lemberton and G. Pérot, *Appl. Catal. A: General*, 169 (1998) 343.
8. C. Martin, V. Rives, S. Danyanova and A. Spojakina, *React. Kinet. Catal. Letter*, 54, No. 1, 1995, p. 203-208.
9. D. Duayne Whitehurst, Takkaaki Isoda and Isao Mochida; *Advances in Catalysis*, 42, (1998) 345-471.
10. A.N. Startsev; *Kinetics and Catalysis* 40, 6 (1999) 898-905
11. Y. Okamoto *J. Catal.*, 120, (1989) 29-45
12. Wambeke, A., Jalowiecki, I., Kasztelan, S., Grimblot, J. P., and Bonelle, J. P.; *J. Catal.* 109, 320 (1988).
13. Valérie Meille, Emmanuelle Schulz, Marc Lemaire, y Michel Vrinat; *Journal of Catálisis* 170 (1997) 29-36.
14. Bruce C. Gates; *Catalytic Chemistry*, Wiley Series in Chemical Engineering capitulo 5 (1992) p. 270.
15. Jens Weitkamp; *Solid State Ionics* 131 (2000) 175-188.
16. Edith M. Flanigen. 80(1989) 13-76. *Stud. Surf. Sci. and catalysis*.
17. C. Song, K.M. Reddy; *Applied Catalysis A: General* 176 (1999) 1-10
18. Chan Kwak, Mi Young Kim, Kyungil Choi, Sang Heup Moon; *Applied Catalysis A: General* 185 (1999) 19-27.
19. M. Breyse, V. L. Portefaix and M. Vrinat, *Catal. Today*, 10, 1991, p.484-505.
20. S. Gnecco, V. Caamaño y R. Cid, *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*”, Vol. III, Concepción (Chile) 1994, p. 715-720.
21. Leofanti, M. Padoran, B. Tozzola, B. Venturelli; *Catálisis Today* 41 (1998) 207-219.
22. E.M. Flanigen, H. Khatami and H.A. SZymanski; *Adv. Chem. Ser.*, 10, (1971), 201.
23. Sebastian Storck, Helmut Bretinger, Whilhelm F. Maier; *Applied Catalysis A: General* 174 (1998) 137-146.

24. Petr Schneider; Applied Catálisis 129 (1995) 157-165
25. D. W. Breck and E. M. Flanigen; in "Molecular Sieves", Soc. Chem. Ind.; (1968) 47
26. C.A. Emeis, J. Catal., 141 (1993) 347.
27. L. Portela, P. Grange, and B. Delmon; Catal. Rev.-Sci.-eng. Vol. 37, 4 (1995) 699-731.
- 28.- J. M. Smith; Ingeniería de la Cinética Química (1986) editorial CECSA, ISBN 968-26-0628-4, primera edición en español.
29. Takae Kawai and Kazuo Tsutsumi; Journal of Colloid and Interface Science 212, (1999) 310-316.
30. R. Giudici, H. W. Kouwenhoven, R. Prins; Applied Catalysis A: General 203 (2000) 101-110.
31. M.A. Cambor, A. Corma, S. Valencia; Microporous and mesoporous materials; 25,1 (1998), 59-74.
32. Carmen M. López, Francisco J. Machado, Karina Rodríguez, Bernardo Mendez, Masahisa Hasegawa, Sara Pekerar; Applied Catalysis A: General 173 (1998) 75-85
33. Giovanni Bagnasco; Journal of Catalysis 1559 (1996) 249-22
34. A. Corma Chem. Rev. 95 (1995) 559-614
35. R. López Cordero and A. López Agudo, Appl. Catal. A: General, 202 (2000) 23-35.
36. J. A. Anderson, B. "Pawelec y J.L.G. Fierro; Applied Catalysis A: General 99 (1993) 37-54
37. Clark C. Williams, John G. Ekerdt, Jih-Mirn Jehng, Franklin D. Hardcastle, and Israel E. Wachs; J. Phys. Chem.; 95 (1991) 8791-8797.
38. R. López Cordero, F. J. Gil Llambías, A. López Agudo; Applied Catalysis A: General 74 (1991) 125-139.
39. R. Cid, J. Neira, M. Aillon, J.M. Palacios, J.P. Herin, J.L.G. Fierro, A. López Agudo. XII Simposio Iberoamericano de Catálisis (1992) 122-133.
40. S. Bendejú, R. Cid, J. LL.G. Fierro, A. López Agudo; Applied Catalysis A: General 197 (2000) 47-60
41. R. Cid, P. Atanasova, R. López Cordero, J. M. Palacios y A. López Agudo; Journal o catalysis 182, (1999) 328-338
- 42.
43. Nan-Yu Topsoe J. Catalysis 75, (1982) 354-374.
44. Pawelec and J.L.G. Fierro, J. F. Cambra, P. L. Arias and J. A. Legarreta, G. Vorbeck, J. W. De Haan, V. H. J. De Beer and R. A. Van Santen; zeolitas 18 (1987) 250-259
45. A.N. Startsev; Kinetics and Catálisis 36, 4 (1995) 471-478
46. Carberry; Chemical Engeneering reactions. Edicion 1994.
- 47.- Mojie Cheng, Fumio Kumata, Takeshi Saito, Takayuki Komatsu, Tatsuaki Yashima; Applied Catálisis A: General 183 (1999) 199-208.

48. J. A. Anderson, B. Pawelec y J.L.G. Fierro; *Applied Catalysis A: General* 99 (1993) 55-70
49. R. Cid, F.J. Gil Llambías, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, and J. Villaseñor; *J. Catálisis* 89 (1984) 478-488.
50. S. Benecu, A. López Agudo, J. Godoy, R. Cid, *Actas XIV Simposio Iberoamericano de Catálisis*, Vol. 3, Concepción (Chile), 1994, p. 1453-1459.
51. A. Lopez Agudo, R. Cid, F. Orellana, J.L.G. Fierro, *Polyhedron*, 5 (1986) 187.
52. Y. Okamoto, *Catal. Today*, 39 (1997) 45.
53. T. Isoda, S. Nagao, X.L.Ma, Y. Korai, I. Mochida, *energy fuels* 10 (1996) 487.
54. T. Isoda, S. Nagao, X.L.Ma, Y. Korai, I. Mochida, *energy fuels* 10 (1996) 1078.
55. T. Isoda, S. Nagao, X.L.Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Applied Catálisis A*, 150 (1997) 1.
56. F. E. Massot, G. Muralidhar, and Joseph Shabtai; *Journal of Catalysis*, 85 (1984) 53-62.

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

NiMo/HNaY(x)-Al₂O₃ catalysts for hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: effect of the preparation method

T. Klimova^{a,*}, D. Solís^a, J. Ramírez^a and A. López-Agudo^b

^aUNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Cd. Universitaria, Coyoacán, 04510 México D.F., México
Fax: +52+55+56225366, e-mail: klimova@servidor.unam.mx

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

Three NiMo-HNaY-alumina catalysts with similar composition were prepared by different methods and tested in the hydrodesulfurization of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyl-DBT. It was found that the catalyst preparation method induces some changes of the characteristics of the deposited metallic species as well as of the acidic properties of the zeolite component. These changes affect the catalytic behavior in the hydrodesulfurization of DBT and 4,6-DMDBT. Acidic properties of the catalyst seem to be more important for the conversion of alkyl-substituted DBT.

1. INTRODUCTION

In recent years, the interest in new efficient HDS catalysts is growing due to more severe environmental legislation with respect to sulfur level in fuels and the need to process increasing amounts of high sulfur containing crude oil. To achieve the necessary efficiency, the work should be directed towards the development of catalysts with high desulfurization activity with respect to strongly hindered sulfur containing molecules, such as dibenzothiophene (DBT) and its alkyl-substituted derivatives: 4-methyldibenzothiophene (4-MDBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT) [1]. The latter compounds particularly resilient with respect to HDS cannot be completely removed using current catalyst formulations, like NiMo or CoMo on γ -Al₂O₃ [2, 3]. The extremely low reactivity of 4-MDBT and 4,6-DMDBT was ascribed to steric hindrance that occurs between the methyl groups of the dibenzothiophene molecule and the active sites of the catalyst. It was shown that hydrogenation of methyl-substituted DBT's prior to sulfur removal is able to alleviate this steric hindrance and, therefore, facilitate the HDS reaction [4]. Another possibility to increase desulfurization of 4,6-DMDBT is to use zeolite containing HDS catalysts [5, 6]. In this case desulfurization can take place more easily after cracking or inter and intramolecular migration of the methyl groups on the dibenzothiophene structure. However, there are no reports about the best method that can be used to prepare NiMo/ γ -alumina catalysts modified with zeolite and about the effect that the method of preparation

Preparation and characterization of HNaY-alumina supports and their impregnated Mo catalysts

T. Klimova^a, D. Solís^a, J. Ramírez^a and A. López Agudo^b

^aUNICAT, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México D.F. 04510, México.

^bInstituto de Catálisis y Petroleoquímica, C.S.I.C., Serrano 119, 28006 Madrid, Spain

Abstract

A series of HNaY-Al₂O₃ supports with different amounts of HNaY zeolite was prepared by peptization method. It was found that the process of zeolite incorporation, as well as the procedure of aqueous impregnation of molybdenum species cause some dealuminization of HNaY zeolite framework and loss of its crystallinity as a result of Al₂(MoO₄)₃ formation.

1. INTRODUCTION

Hydrotreatment catalysts supported on zeolites is a subject of recent interest due to the need of less contaminant fuels. It has been found that the zeolite acid centers are capable of hydrodesulfurize thiophene and that the presence of acid centers helps the dispersion of metals [1]. Recently, it has been found that the combination of zeolite with conventional catalysts is a promising route to hidrodesulfurization of the most refractory compounds to HDS, substituted DBT's, [2, 3]. In the case of HDS catalysts, the zeolite must be incorporated into a matrix, normally alumina, to achieve the necessary mechanical strength. However, this process alters the properties of the support in a manner which has not been clearly studied. It is the object of the present study to contribute to the understanding of the performance of Mo HDS catalysts supported on zeolite-alumina composites, by characterizing the changes in textural and chemical properties, that occur when different amounts of HNaY zeolite are incorporated into an alumina matrix and when Mo is deposited on such support

2. EXPERIMENTAL

Zeolite-alumina supports with 0, 5, 10, 20 and 100 wt. % HNaY zeolite were prepared using as a starting materials a NaY commercial zeolite (Si/Al ratio = 2.42) and pseudo-boehmite Catapal B. Before use, the zeolite NaY was 58 % interchanged with an ammonium acetate solution to obtain HNaY. The impregnation of Mo to the supports was made by the pore volume method using aqueous solutions of ammonium heptamolybdate (pH = 5.5) to obtain 12 wt. % MoO₃ loading. Impregnated catalysts were dried (373 K, 24 h) and calcined (773 K, 4 h). Supports were characterized by the surface area, pore diameter and pore volume (N₂ physisorption), crystalline structure (XRD), FT-IR, framework Si/Al ratio (²⁹Si MAS NMR) and surface acidity (Py FT-IR). The Mo catalysts were characterized by textural properties, XRD, temperature-programmed reduction (TPR), UV-visible (DRS) and infrared (FT-IR) spectroscopy. Hereafter the supports and

CARACTERIZACION DE SOPORTES A BASE DE ZEOLITA Y EN MATRIZ DE ALUMINA

T. Klimova*, D. Solís, J. Ramírez

UNICAT, Facultad de Química, UNAM, Lab 225 Conjunto E, Depto. de Ingeniería Química. Cd.

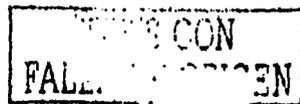
Universitaria, México D.F. 04510 Fax: (525) 622-53-66; klimova@servidor.unam.mx

En este trabajo se estudiaron los cambios que ocurren en las propiedades fisicoquímicas de la zeolita HNaY al incorporarse en una matriz de alúmina por el método de peptización. El intercambio de la zeolita NaY a la forma HNaY así como al incorporar esta última en la matriz de alúmina produce el incremento en la relación Si/Al de la red de la zeolita (FT-IR y ^{29}Si MAS NMR) y la contracción en la estructura cristalina de la zeolita (DRX) originado posiblemente por el proceso de desaluminización. El incremento en la relación Si/Al lleva a una disminución en la cantidad de los sitios ácidos presentes en la superficie de estos materiales, los cuales a su vez presentan una mayor fuerza en la acidez (FT-IR de Piridina adsorbida).

On this work we studied the changes on the physicochemical properties of the HNaY zeolite incorporated into an alumina matrix by peptization method. The exchange of NaY to HNaY and its incorporation into an alumina matrix resulted in an increase of the Si/Al ratio of the zeolite framework (FT-IR and ^{29}Si MAS NMR) and the contraction of the zeolite Y crystalline structure (DRX) that was probably due to the dealumination process. The increase on the Si/Al ratio produces a decrease on the acidic sites quantity on the surface and an increase on the acidic strength (FT-IR of adsorbed Py).

PALABRAS CLAVE: zeolita Y, matriz de alúmina, desaluminización, relación Si/Al.

KEY WORDS: zeolite Y, alumina-matrix, dealumination, Si/Al ratio.



INTRODUCCION

En la actualidad, el incremento en la necesidad de eliminar contaminantes de las fracciones pesadas del petróleo ha impulsado el estudio y desarrollo de catalizadores de hidrot ratamiento con mayor funcionalidad ácida (Welters, 1994 y Cid, 1993); por este motivo muchos investigadores han incorporado pequeñas cantidades de zeolita a los catalizadores convencionales (Landau, 1996 y Yumoto, 1997). Sin embargo, actualmente no se conoce claramente qué cambios fisicoquímicos ocurren cuando se incorpora la zeolita en una matriz de alúmina y el efecto que éste proceso ejerce sobre la relación Si/Al en la red de la zeolita y en la fuerza de los sitios ácidos.

Por lo anterior, el presente trabajo analiza los cambios que ocurren en la relación Si/Al en la zeolita y en la fuerza y tipo de acidez cuando diferentes cantidades de zeolita NaY parcialmente intercambiada se incorporan en una matriz de γ -alúmina por el método de peptización. Con el análisis de resultados y su discusión se intenta contribuir al estudio de los

catalizadores de hidrodesulfuración soportados en formulaciones a base de zeolita-alúmina.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Los soportes se prepararon usando como precursores una zeolita sintética tipo faujasita, NaY (Linde LZ-Y52 $\text{Na}_{56}(\text{AlO}_2)_{56}(\text{SiO}_2)_{136}$) con una relación Si/Al=2.42 y pseudo-boehmita Catapal B. Antes de usar la zeolita NaY se intercambió al 59 % con una solución de acetato de amonio para obtener la zeolita HNaY (Cid, 1993) con la que se prepararon los soportes a base de zeolita-alumina con 0, 5, 10, 20 y 100 % en peso de zeolita mediante la peptización de boehmita con una solución de ácido fórmico (Baker) al 5% vol. (Jiratová, 1983). Se determinó la composición elemental de la zeolita HNaY mediante fluorescencia de Rayos X (FRX) mediante un equipo Siemens SRS3000, los soportes a base de zeolita-alúmina se caracterizaron determinando sus propiedades texturales por el método de fisiorción de N_2 (S_{DET}), empleando un equipo ASAP 2000 (Micromeritics), la estructura

Estudio de la desaluminización de la zeolita Y durante la incorporación en matriz de alumina por el método de peptización

Tatiana Klimova, Dora Solís y Jorge Ramírez

UNICAT, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México D. F. 04510 (México).
Fax: (525) 622-53-66; E-mail: klimova@servidor.unam.mx

Abstract

Hydrotreatment catalysts supported on zeolites is a subject of recent interest due to the need to process heavy fuels, it has been found that the combination of zeolite with conventional catalysts is a promising route to HDS of one of the most refractory compounds, 4,6 di-methyl-DBT. In this case the zeolite must be incorporated into an alumina matrix, to achieve the mechanical strength. However, this process alters the properties of the support in a manner which has not been clearly studied. The object of this study is to characterize the changes that occur in the physicochemical properties of zeolite-alumina composites, when different amounts of HNaY zeolite are incorporated into an alumina matrix by a peptization method.

Introducción

Actualmente el estudio de catalizadores de hidrotreamiento soportados en zeolitas ha cobrado interés debido a la necesidad de eliminar contaminantes de fracciones pesadas del petróleo. Se ha encontrado que los centros ácidos de la zeolita son capaces de hidrodeshulfurar el tiofeno y que la presencia de estos centros ácidos afecta a la dispersión de la fase metálica activa [1,2]. Recientemente se ha reportado que la modificación de los catalizadores convencionales con zeolita resulta en un aumento de su actividad hacia la transformación de los compuestos de azufre más difíciles de eliminar, tales como dibenzotiofenos substituidos en posiciones 4 y 6 [3,4]. En el caso de catalizadores industriales de HDS, la zeolita se incorpora en una matriz, en la mayoría de los casos alumina, que provee a la formulación la resistencia mecánica necesaria. Sin embargo, este proceso puede alterar significativamente las propiedades fisicoquímicas de la zeolita incorporada. Actualmente este problema no ha sido estudiado.

El objetivo del presente trabajo es estudiar los cambios que ocurren en las propiedades fisicoquímicas cuando diferentes cantidades de zeolita HNaY se incorporan en una matriz de γ -alumina por el método de peptización, lo que permitirá entender el comportamiento de catalizadores de hidrodeshulfuración soportados en formulaciones compuestas del tipo zeolita-alumina.

Parte experimental

Los soportes se prepararon usando como precursores una zeolita NaY comercial (relación Si/Al=2.42) y pseudo-boehmita Catapal B. Antes de usar la zeolita NaY se intercambió al 59 % con una solución de acetato de amonio para obtener la zeolita HNaY con la que se prepararon soportes zeolita-alumina con 0, 5, 10, 20 y 100 % en peso de zeolita HNaY mediante la peptización de boehmita con ácido fórmico. Los soportes se caracterizaron determinando sus propiedades texturales por el método de fisorción de N₂ (S_{BET}, diámetro y volumen de poro), estructura cristalina (DRX),

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

175