



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

---

---

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN  
INGENIERIA**

FACULTAD DE QUÍMICA

**ANÁLISIS DE HIDRODESULFURACIÓN DE  
4,6-DMDBT EN CATALIZADORES  $\text{NiMoP/SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$   
PREPARADOS CON HETEROPOLICOMPUESTOS**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

**MAESTRO EN INGENIERIA**

INGENIERIA QUÍMICA

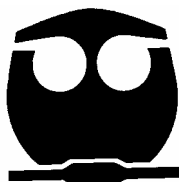
CATÁLISIS E INGENIERÍA DE REACTORES

P R E S E N T A:

**ING. ADOLFO ROMERO GALARZA**

TUTOR:

**DRA. AÍDA GUTIÉRREZ ALEJANDRE**



2007



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.



---

## CONTENIDO

Resumen.....	1
Introducción.....	2

### CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES

1.1 Antecedentes.....	6
1.1.1 Hidrotratamiento .....	6
1.1.1.1 Hidrodesulfuración.....	9
1.1.2 El Fósforo como aditivo.....	12
1.1.3 Heteropolicompuestos .....	16
1.1.4 Diseño de Catalizadores.....	22
1.1.4.1 Soporte Catalítico.....	22
1.1.4.2 Catalizador.....	23

### CAPÍTULO 2 HIPOTESIS Y OBJETIVO

2.1 Objetivo General.....	27
2.1.1 Objetivos Particulares.....	27
2.2 Hipótesis.....	28

### CAPÍTULO 3 SINTESIS

3.1 Síntesis.....	30
3.1.1 Soporte.....	30
3.1.2 Preparación de catalizadores.....	31



---

## CAPÍTULO 4

### CARACTERIZACION

4.1 Microscopia Electrónica.....	38
4.1.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.....	38
4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	39
4.2 Fisisorción de N <sub>2</sub> . Método BET.....	41
4.3 Difracción de rayos X.....	43
4.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).....	45
4.5 Adsorción de Piridina.....	46

## CAPÍTULO 5

### EVALUACION CATALITICA

5.1 Activación del catalizador.....	49
5.2 Evaluación Catalítica.....	49

## CAPÍTULO 6

### RESULTADOS

6.1 Caracterización.....	52
6.1.1 FTIR Grupos Hidroxilos del Soporte.....	52
6.1.2. Propiedades Texturales. Fisisorción de N <sub>2</sub> .....	54
6.1.3 Difracción de Rayos X.....	58
6.1.4 Evaluación Catalítica. HDS de 4,6-DMDBT.....	59
6.1.4.1 Constante de rapidez de reacción.....	61



---

6.1.4.2 Análisis de Productos. Selectividad.....	61
6.1.5 Acidez superficial. Adsorción de piridina.....	66
6.1.6 Microscopia Electrónica de Transmisión. Dispersión.....	70

## CAPÍTULO 7

### CONCLUSIONES

7.1 Conclusiones.....	79
-----------------------	----

BIBLIOGRAFIA .....	82
--------------------	----

APENDICE.....	88
---------------	----



---

## RESUMEN.

En el presente trabajo se estudio el desempeño catalítico en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados mediante la utilización de heteropoliácidos, así como también la descripción de las entidades formadas durante la preparación, es decir en la fase oxidada y activada (sulfurada).

Para realizar dicho estudio se sintetizo catalizadores NiMoP mediante el uso de heteropoliácidos (H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) y sales de heteropoliácidos Ni, Mo y P soportados sobre  $\gamma$ -Alumina modificada superficialmente con SiO<sub>2</sub>, analizándose el efecto del método de incorporación del HPA en el desempeño catalítico.

Los catalizadores fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM), Fisorción de N<sub>2</sub>, Difracción de rayos X, Espectroscopia Infrarroja y Adsorción de piridina.

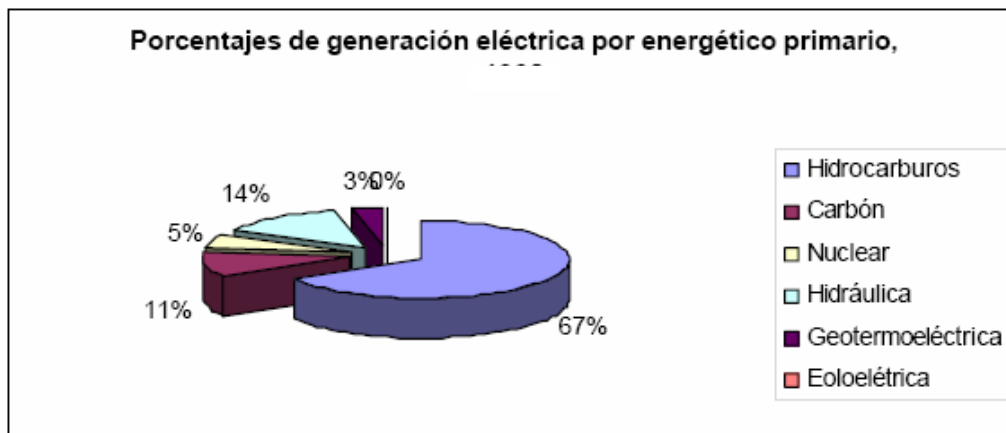
Se encontró que los catalizadores preparados a partir de heteropoliácidos mediante los métodos de coimpregnación [NiMoP (Co-imp)] e impregnación sucesiva [NiMoP (Su)] no presentaron una pérdida de área específica significativa. Por el contrario los preparados a partir del método de coimpregnación a partir de la sal de heteropoliácido obtenido por intercambio iónico mostraron un decremento considerable en el área específica, siendo este mayor para el catalizador NiMoP (In-r). Mayor dispersión de los metales en los catalizadores NiMoP (Su) y NiMoP (Co-imp).

Se comprueba que el método de impregnación influye en la dispersión de los microcristales de la fase activa (Ni)MoS, y el grado de apilamiento de los mismos, influyendo directamente en la actividad y selectividad del catalizador en la HDS de 4,6-DMDBT.



## INTRODUCCION.

La mayor parte de la energía empleada actualmente en el mundo proviene de los combustibles fósiles. Este tipo de combustibles generan en México más del 75% de la electricidad.



Sin embargo el uso extensivo de los mismos en industrias y vehículos automotores genera contaminantes tales como monóxido de carbono (CO), ozono (O<sub>3</sub>), óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxidos de azufre (SO<sub>x</sub>). Estos últimos se consideran principalmente peligrosos ya que el dióxido de azufre en el aire se transforma en ácido sulfúrico que cae como lluvia, nieve o partículas ácidas secas. Produce daños ambientales directos al ser humano, tales como la irritación de ojos y constricción de los conductos respiratorios, causando daño a toda la población, pero especialmente para los asmáticos y otros individuos sensibles. También daña la vegetación, causa decoloración y lesiones en las hojas, siendo especialmente sensibles los líquenes, musgos y retoños de árboles.

Los efectos en los ecosistemas son serios, ya que se alteran los ritmos de erosión y formación de suelos, y el equilibrio de especies en los bosques. Además el dióxido de azufre ha sido asociado con la corrosión del acero, deterioro de materiales de construcción, papel, cuero, monumentos históricos y ciertos textiles.



El problema de la contaminación atmosférica ha sido uno de los temas preocupantes durante los últimos diez años en nuestro país que ha llevado a la necesidad de implementar diversos programas y medidas tendientes a prevenirla y combatirla. En México se ha estado revisando la modificación a la norma NOM-086-SEMARNAT, publicándose el 30 de enero de 2006 las siguientes especificaciones:

Para la gasolina Premium a partir de Octubre del 2006 se propuso un contenido promedio de entre 30 ppm y un máximo de 80 ppm de azufre.

Para la gasolina Magna y Diesel se propuso la misma especificación de la gasolina Premium (30ppm-80ppm de azufre) a partir de enero de 2008 en zona metropolitana y a partir de enero de 2009 para el resto del país.

El proceso utilizado en las refinerías para eliminar el azufre de los cortes de petróleo es el hidrotratamiento (HDT). En este proceso, además de la reacción para eliminar azufre (hidrodesulfuración, HDS) se realizan otras reacciones como hidronitrogenación (HDN), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM), hidrogenación (HYD).

La mayoría de los catalizadores convencionales de HDS utilizan heptamolibdato de amonio (HMA), nitrato de cobalto o níquel como precursores de la fase oxidada del catalizador. Se han realizado numerosos esfuerzos para aumentar la actividad de los catalizadores convencionales CoMo soportados en  $Al_2O_3$  mediante la incorporación de una mayor carga de metales activos y aumentando su dispersión, así como la variación del nivel de acidez del soporte de alúmina. Dentro de los aditivos utilizados boro, flúor y fósforo <sup>[1] [2] [3]</sup> destacan por el aumento en la dispersión de las fases activas y acidez del soporte de alúmina.

Por otro lado, se sabe que la fase activa de los catalizadores de HDS son las fase mixta Mo(W)S por lo que para incrementar la actividad de estos catalizadores son promovidos por cobalto o níquel y así aumentar el número de sitios de esta fase mixta CoMoS. Bajo este contexto, en la preparación de catalizadores existen algunos reportes del uso de sales de heperopoliácidos (HPC's) <sup>[4][5]</sup> que son la asociación de molibdatos o tungstatos con





estructuras como fosfatos los cuales tienen la ventaja de asociar todos los elementos para ser depositados en una misma estructura la cual puede ser usada para la preparación de la solución de impregnación. Es decir que debido a la ausencia de contraiones ( $\text{NH}_4^+$ ;  $\text{NO}_3^-$ ), puede existir una fuerte interacción entre el átomo promotor y el heteropoliácido presentes en la solución de impregnación dando lugar posiblemente a un aumento en el número de especies activas.

Los heteropolicompuestos (HPC's) empleados para la preparación de catalizadores de HDS son HPC's con estructura tipo Anderson<sup>[6]</sup>, teniendo como fórmula general  $(\text{H}_6\text{X}_r\text{Y}_6\text{O}_{24})^{\text{X}-}$ , donde  $\text{Y}=\text{Mo}, \text{W}$ ,  $\text{X}=\text{Co}, \text{Ni}$ . Sin embargo catalizadores preparados por medio de esos compuestos presentan poca actividad debido al bajo contenido de Co o Ni. Para paliar este problema se ha propuesto el uso de HPC's con estructura tipo Keggin<sup>[5]</sup>. Este tipo de estructuras son capaces de incorporar mayor contenido de Co o Ni y por otra parte presentan una mayor estabilidad térmica cuando se soportan en sílice. Los catalizadores preparados a partir de HPC's han sido evaluados catalíticamente en la HDS de tiofeno y benzotiofeno con buenos resultados. Sin embargo, debido a la necesidad de hidropresar cortes más pesados es necesario probar su desempeño utilizando moléculas refractarias a la HDS tales como el 4,6 DMDBT.

Tomando en cuenta lo anterior se establece el objetivo del presente trabajo orientado a la preparación de catalizadores NiMoP mediante el uso de **heteropolicompuestos (HPC)** <sup>[4]</sup> con estructura tipo Keggin soportados sobre alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) modificada superficialmente con sílice ( $\text{SiO}_2$ ) <sup>[7]</sup>. Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de hidrosulfuración de 4,6-DMDBT. Para tratar de explicar los cambios observados en su fase oxidada se caracterizaron mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  (propiedades texturales) y Difracción de rayos X (fases presentes). En estado sulfurado mediante la adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia de FTIR, (acidez) y microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (dispersión).



---

ANTECEDENTES

1



---

## **1.1 ANTECEDENTES.**

### **1.1.1 HIDROTRATAMIENTO.**

Las reacciones de hidrotratamiento son de un interés considerable dentro de la industria petrolera, ya que permiten remover las diferentes fracciones que se obtienen en la destilación atmosférica y al vacío. Todas las reacciones de hidrotratamiento catalítico son efectuadas bajo una corriente de H<sub>2</sub> en un intervalo entre 20-200 atm y temperaturas mayores a 280 °C.

Por otra parte las especificaciones en cuanto al contenido de azufre y otros heteroátomos en nuestros combustibles son cada vez más drásticas. Las especies de azufre en gasolina, diesel, gasóleos de carga a FCC causan varios problemas ambientales. En primer lugar la emisión de SO<sub>x</sub> por la oxidación de especies de azufre provocan la lluvia acida. México (PEMEX) además tiene la necesidad de procesar cantidades cada vez mayores de petróleo pesado para surtir la demanda interna de energéticos. Tomando en cuenta que un poco más del 50% de las reservas en México son del tipo pesado, es decir con un alto contenido de compuestos con azufre, nitrógeno y metales como vanadio y níquel de ahí que el proceso de hidrotratamiento juega un rol importante en el sistema de refinación actual.

Por otra parte Estados Unidos y la Unión Europea han decidido tener niveles de azufre en su gasolina y diesel alrededor de 10-15 ppm en los próximos años. Con este tipo de especificaciones es preciso desulfurar el principal productor de gasolina en una refinería por ejemplo la gasolina proveniente de la Desintegración Catalítica Fluida (FCC). Esta corriente es responsable de alrededor del 80% de azufre en la gasolina total producida en una refinería. Por lo que significa que nuevas tecnologías sean desarrolladas en la desulfuración de esta corriente, ya que los procesos tradicionales producen una inaceptable disminución del número de octanos debido a la hidrogenación de olefinas.

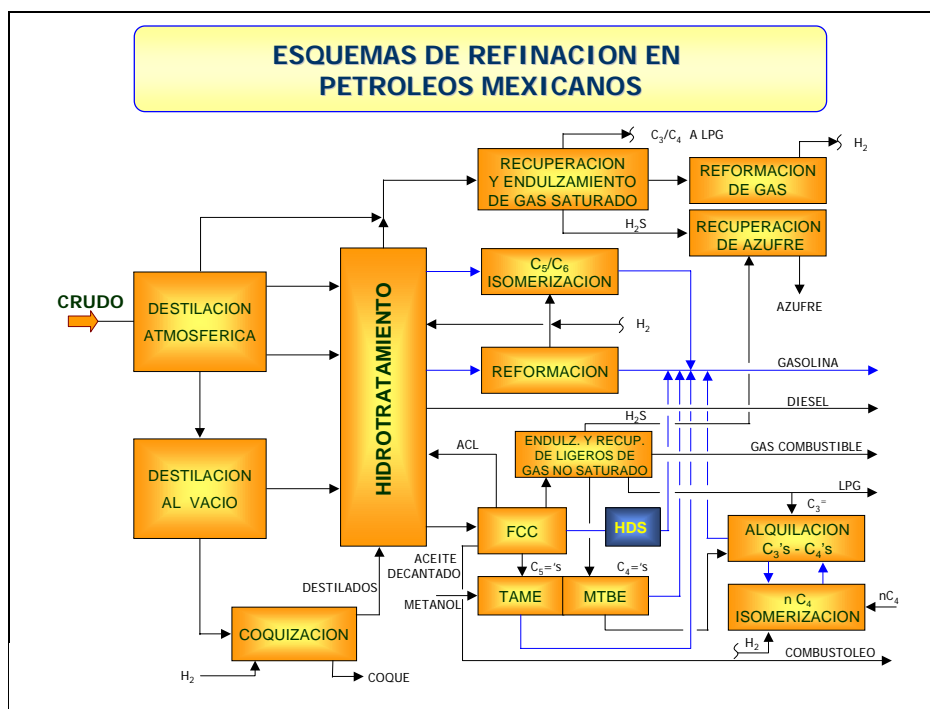


Figura 1.1 Esquema de proceso en un sistema de refinación.

El primer método empleado para remover el azufre de la gasolina es el hidrotratamiento. El hidrotratamiento de la gasolina proveniente de una unidad FCC es un camino directo de remover el azufre a niveles muy bajos, incluso a menores de 1 ppm. Sin embargo existe una gran desventaja, que es la perdida significativa de octanaje.

El segundo camino es remover el azufre de la corriente superior de un hidrotratador (“FCC pretratado”). El pretratamiento de FCC es un proceso que ha sido ampliamente aplicado y tiene una función dual. Una de esas funciones es la remoción máxima de azufre proveniente del hidrotratador y por consecuencia mejorar la corriente que alimenta una unidad de FCC. En un pretratamiento de FCC en condiciones normales los niveles de azufre se reducen de 1000 ppm antes del pretratamiento a un intervalo de 200-300 ppm. Esta claro que para las especificaciones de 10-30 ppm no es suficiente esta remoción de azufre, por lo tanto debe ser empleado un nuevo catalizador en el pretratamiento de FCC, que presente una alta actividad en HDS y que mantenga a la vez una excelente actividad en hidrogenación y desnitrogenación.



El tercer camino para disminuir el azufre de la gasolina de FCC es mediante la remoción desde una unidad de FCC. Desde esta perspectiva se puede diseñar catalizadores o aditivos que disminuyan los niveles de azufre de la gasolina.

Como se sabe el proceso de FCC se basa en la descomposición o rompimiento de moléculas de alto peso molecular. Durante este rompimiento y redistribución a otros productos más ligeros alrededor del 65 % de los compuestos que contienen azufre, este es convertido en  $H_2S$ .

Dos alternativas han sido planteadas para bajar los niveles de azufre en la gasolina de FCC que se encuentra dentro de la unidad del mismo. Uno vendría siendo la desulfuración de la molécula después de la reacción de rompimiento y la otra es la desulfuración de la molécula durante la reacción de rompimiento.

### Desulfuración profunda de diesel.

La problemática que presenta la desulfuración profunda de diesel, es la baja reactividad de moléculas como los alquildibenzotiofenos que se encuentran presentes en el diesel.

Los alquildibenzotiofenos no solo reaccionan lento, sino que también el mecanismo (Figura 1.2) mediante el cual se desulfuran es también diferente. Este involucra un primer paso de hidrogenación al anillo aromático seguido por la desulfuración (en lugar de la vía directa hidrogenolisis).

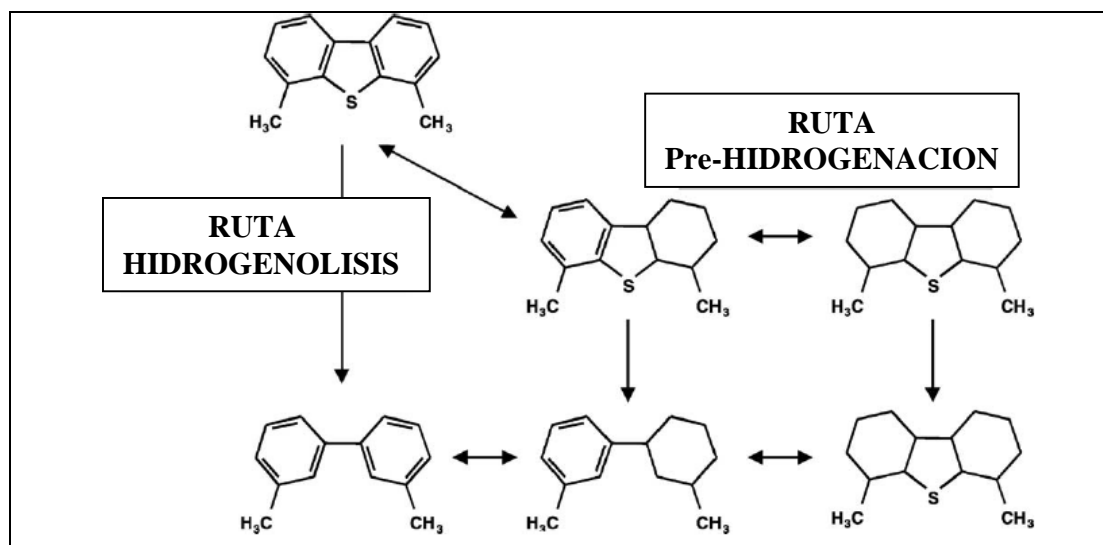


Figura 1.2 Rutas de reacción para el 4,6 DMDBT<sup>[9]</sup>.



---

Tradicionalmente catalizadores CoMo son usados, pero hoy en día también son empleados catalizadores NiMo.

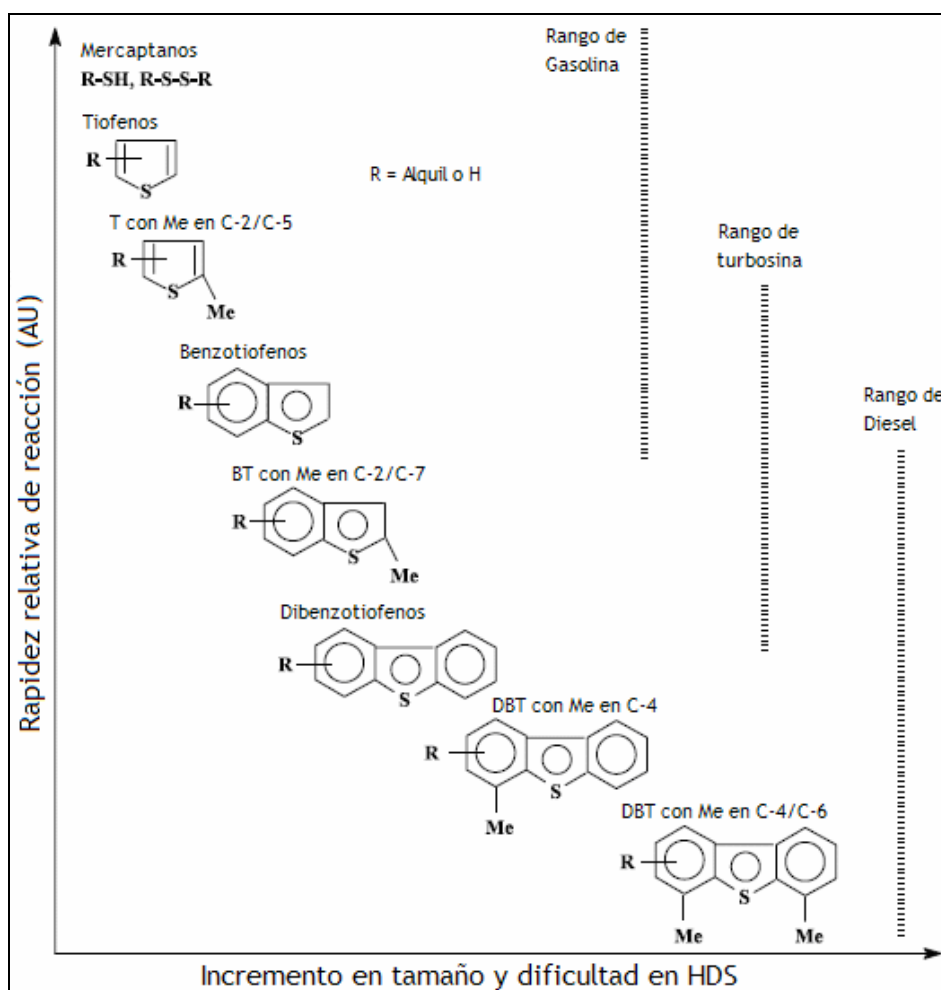
El desarrollo de los catalizadores tradicionales de hidroproceso, la nueva generación “STARS technology” y NEBULA<sup>[8][9]</sup>. Este último presenta una gran actividad, alrededor de cuatro veces la actividad de los catalizadores convencionales.

Por tal razón el presente trabajo busca el desarrollo de nuevos catalizadores que presente una alta actividad de la hidrosulfuración de moléculas tan refractarias como es el 4,6-DMDBT.

#### **1.1.1.1 HIDRODESULFURACION.**

La hidrosulfuración (HDS) es una de las reacciones del proceso de hidrotratamiento y el objetivo es eliminar el azufre que contienen las corrientes provenientes de la planta de destilación atmosférica y de vacío.

Se sabe que para cada tipo de combustible, las moléculas que contienen azufre son distintas y se ha visto que en el caso de diesel predominan los dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. El orden de reactividad de estos compuestos de azufre en HDS se muestra en la Figura 1.3



Debido a lo anterior en la presente investigación se ha seleccionado el 4,6-DMDBT como molécula modelo para evaluar la actividad de los catalizadores sintetizados, ya que es considerada una de las más refractarias a la hidrosulfuración.

Partiendo de la literatura<sup>[10]</sup> en la Figura 1.4 se muestra un esquema general para la HDS del 4,6-DMDBT. Las rutas que se producen tomadas en el sentido de las manecillas del reloj son:

1. Desulfuración directa (DDS). Se presenta mediante la remoción directa del átomo de azufre (hidrogenólisis), obteniéndose el 3,3'-dimetil-bifenilo.



2. Hidrogenación (HYD). Se presenta en primer lugar mediante la hidrogenación de un anillo aromático, seguida de la remoción del átomo de azufre. En esta ruta se pueden obtener varios productos, entre ellos el 1-Metil-3(3-metil-ciclohexil)-benceno.
3. Isomerización (ISOM). Se obtiene una molécula mas reactiva, la cual puede seguir la ruta de desulfuración directa o la ruta de hidrogenación.

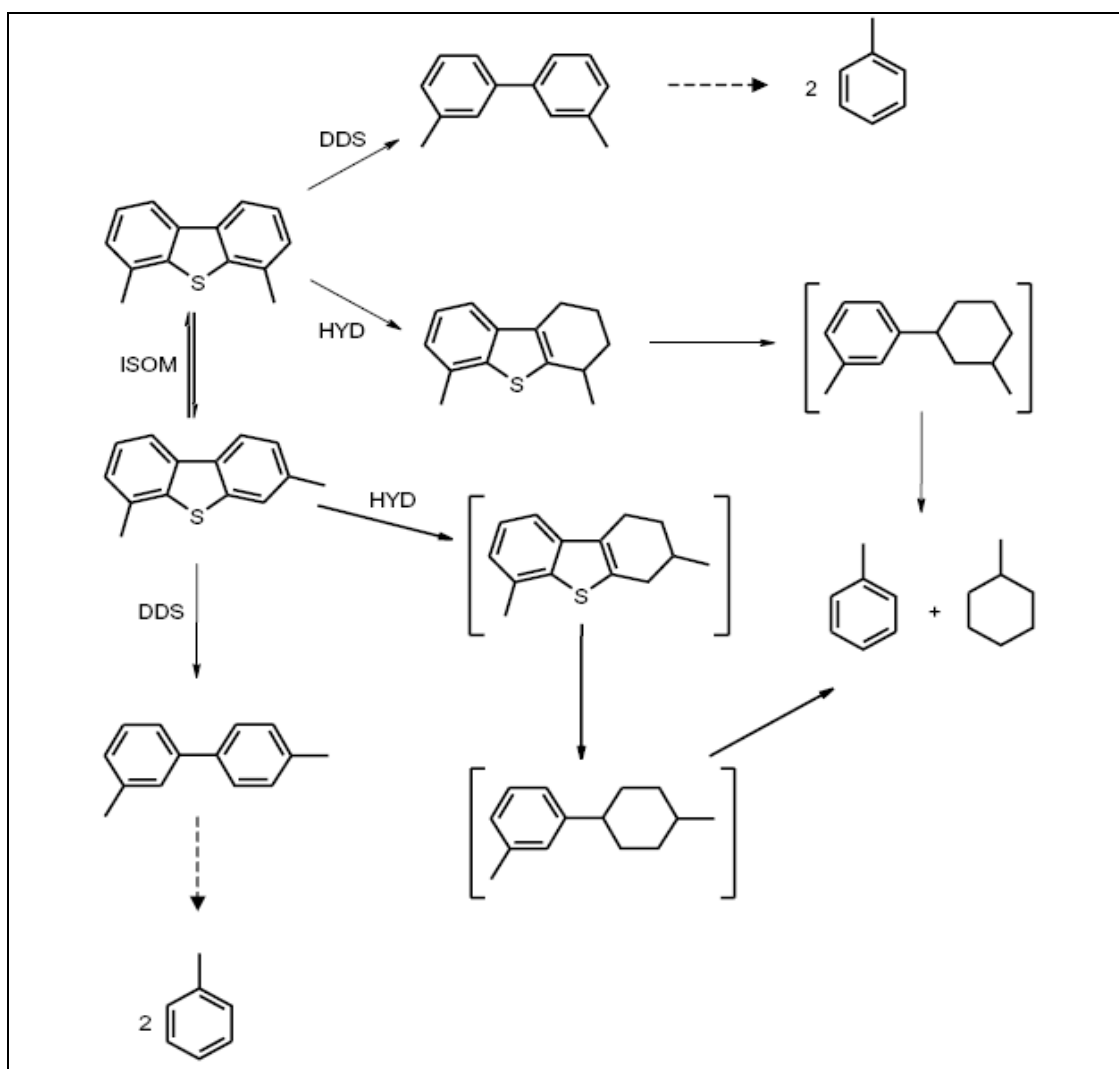


Figura 1.4 Esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT<sup>[10]</sup>.





### 1.1.2 El Fósforo como aditivo.

Los catalizadores industriales para la hidrodesulfuración a menudo son sintetizados de una combinación de óxidos soportados en alúmina de Co-Mo, Ni-Mo o Ni-W que posteriormente son sometidos a un proceso de activación (en corriente  $H_2/H_2S$ ) formando las fases activas <sup>[11]</sup>

Para aumentar la actividad y la estabilidad térmica de los catalizadores de hidrotratamiento, un gran número de elementos son usados como aditivos.

Entre todos estos elementos, principalmente el fósforo es usado como un tercer elemento en catalizadores de hidrotratamiento. Varios efectos se han reportado en la literatura con la adición de fósforo en los catalizadores de hidrotratamiento <sup>[12]</sup>.

De acuerdo a lo reportado en la literatura, el fósforo tiene tres principales efectos positivos en el catalizador <sup>[2]</sup>

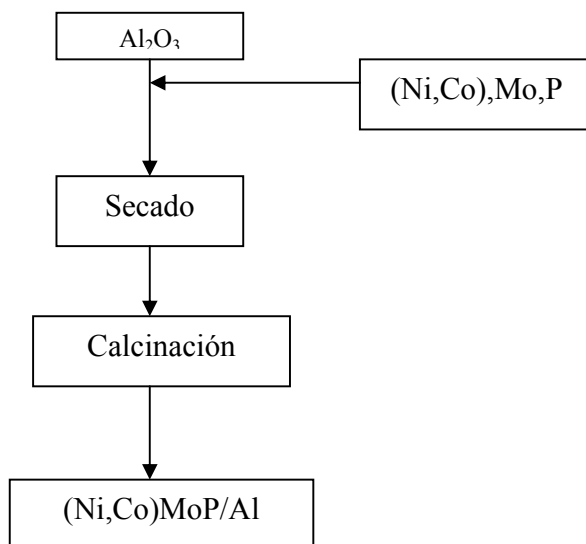
1. La solución que contiene los precursores Mo y Co (Ni) tiende a ser inestable sin el aditivo. En consecuencia la adición de compuestos que contienen fósforo estabiliza la solución impregnante mediante la formación de oxo-especies “Mo-P” o “Ni-P”. Por lo tanto, la presencia de fósforo aumenta la dispersión de la especie metálica activa soportadas.
2. El oxo-compuesto “Mo-P” tiene relativamente baja interacción con la alúmina; dispersándose de tal manera sobre la superficie completa del soporte. El método de coimpregnación con altas relaciones de P/Mo es especialmente útil para obtener una alta dispersión de los componentes en el soporte.
3. En reacciones de hidrotratamiento Spojakina<sup>[2]</sup> propuso que la presencia de fósforo aumenta la dispersión de Mo y previene la pérdida de níquel en la red del soporte.



Los estudios también muestran que P aumenta la dispersión y reducibilidad de las especies de Mo y Co <sup>[2,14]</sup>. El fósforo aumenta el tamaño de los cristales MoS<sub>2</sub> así como el número <sup>[13]</sup> de apilamientos. Sin embargo existen trabajos en donde se reporta una disminución en la longitud de los cristales MoS<sub>2</sub> con la adición de fósforo <sup>[15]</sup>. De lo reportado en la literatura, se concluye que no hay un consenso general sobre el efecto del P en el aumento de la dispersión de las fases soportadas ya que depende mucho del método de incorporación del mismo.

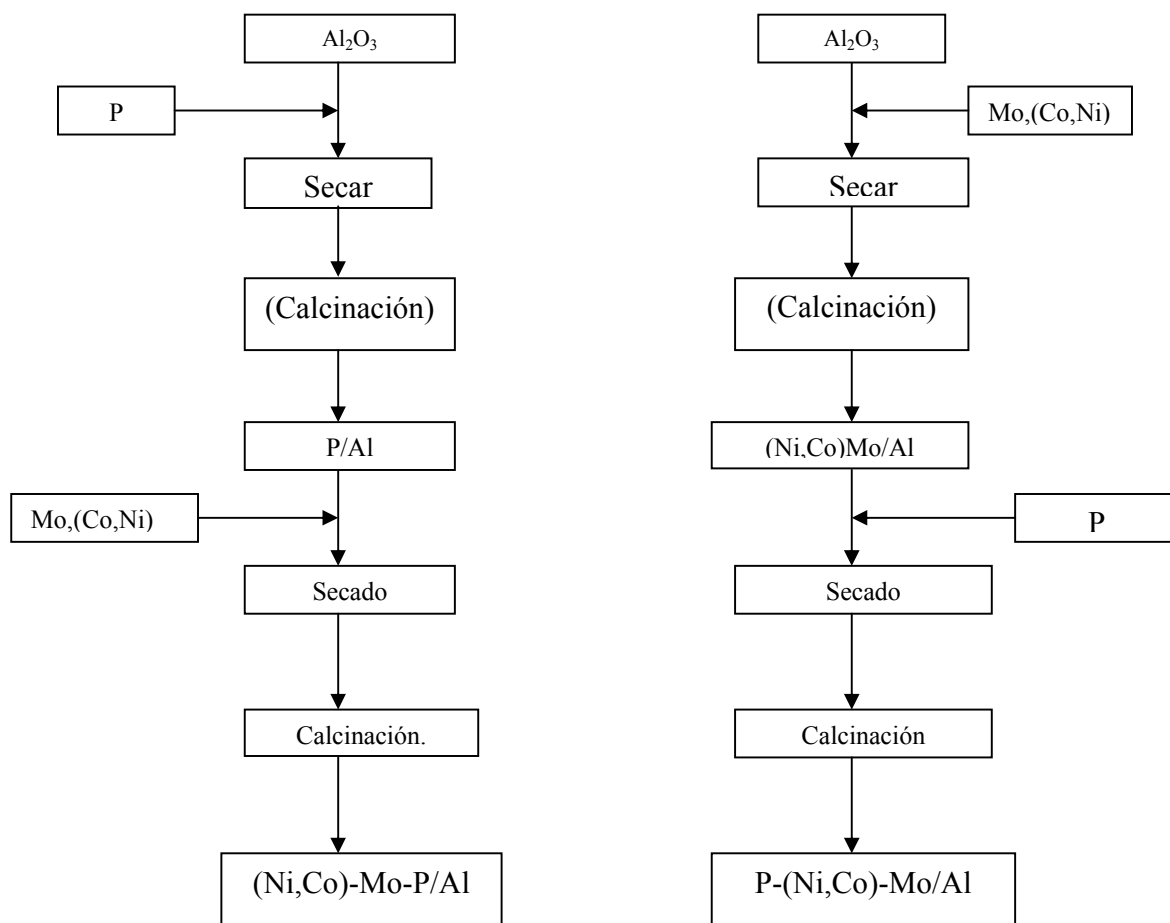
Cabe mencionar que hay diferentes maneras de incorporar el fósforo al soporte, a continuación se muestra un diagrama (Figura 1.5) de los procedimientos para la preparación de catalizadores de hidrotratamiento que contienen fósforo, molibdeno, cobalto o níquel soportados en alumina de los cuales en el presente trabajo se emplearon los procedimientos por coimpregnación (a) e impregnación sucesiva (b).

a)

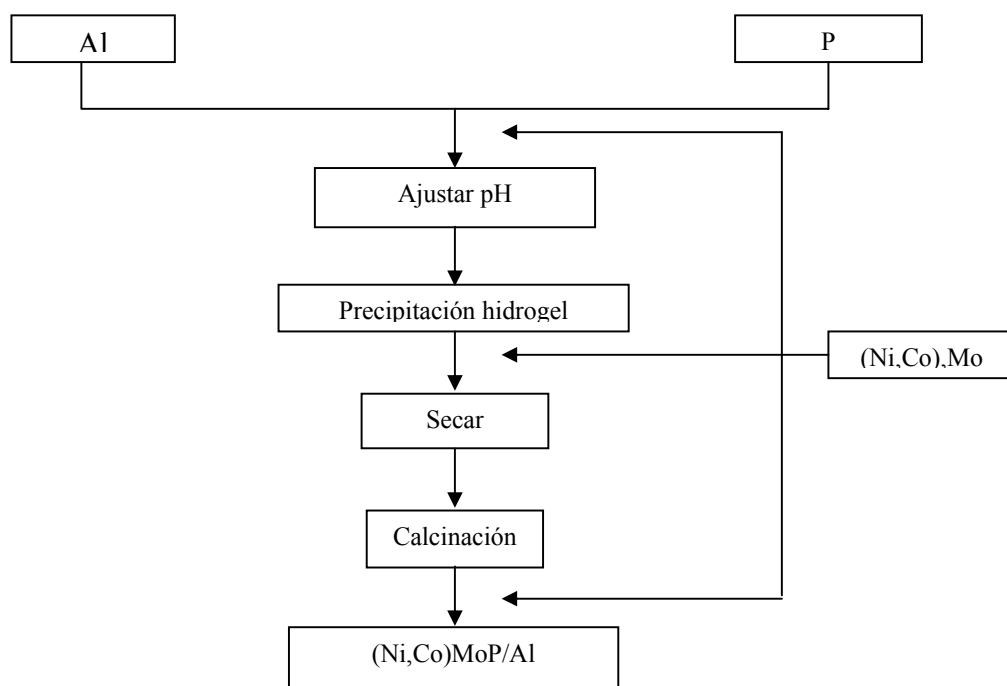




b)



c)





d)

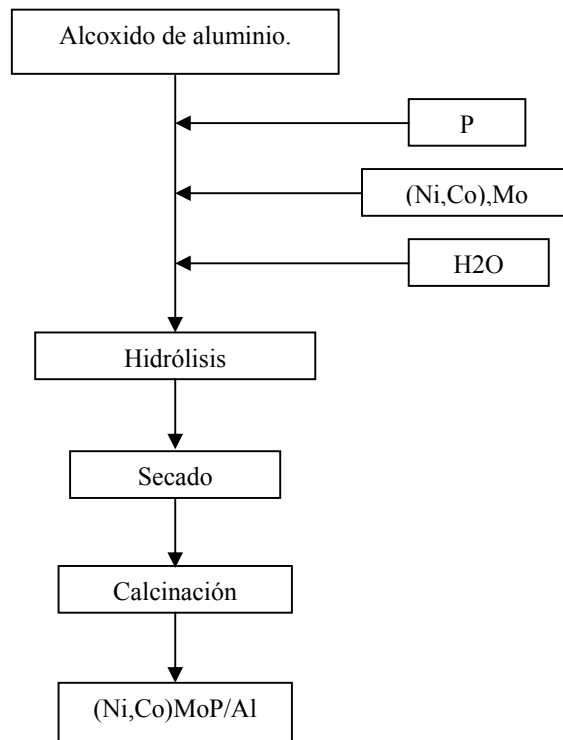


Figura 1.5.- Métodos de incorporar el fósforo: a) Coimpregnación; b) Impregnación sucesiva; c) Precipitación Hidrogel; d) Sol-gel.



### 1.1.3 HETEROPOLICOMPUESTOS.

Los heteropoliácidos (HPA) son moléculas inorgánicas, constituidas por un átomo central X, rodeado por algunos átomos M, o grupos de átomos. En los heteropoliácidos los ligandos son normalmente átomos de oxígenos, aunque algunos derivados como S, F, Br son también conocidos. En general se tiene unidades  $MO_n$ , donde  $n$  indica el número de coordinación de M, usualmente,  $n=6$ , aunque también puede ser 4, 5 o 7.

No existen limitaciones químicas para X y M. Por definición los elementos X son llamados elemento central o heteroátomos. En general cualquier elemento puede participar como X en una estructura de algún heteropoliácido. Por otro lado M son nombrados secundarios o exterior y solo algunos elementos M son encontrados en tales compuestos. Muchos autores aseguran que los heteropoliácidos pueden estar considerados como arreglos repletos de unidades piramidales  $MO_5$  y unidades octaédricas  $MO_6$  (ver figura 1.6). Esas entidades son desde luego fundamentales en tales estructuras y son un poco similares a las unidades  $CH_2$  en química orgánica.

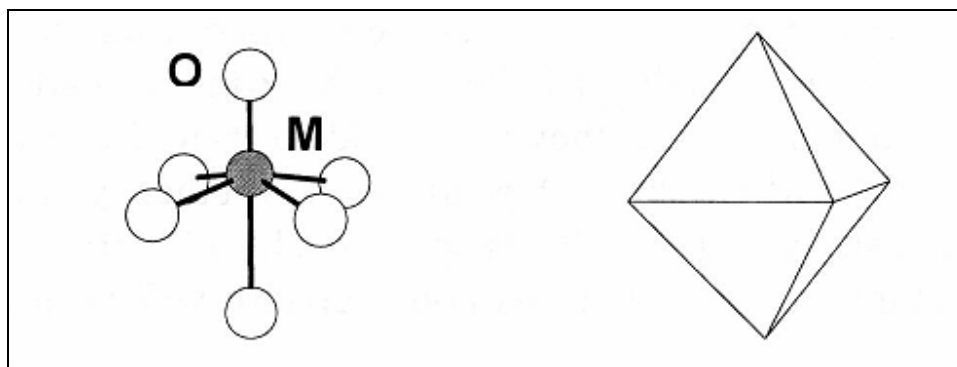


Figura 1.6 Representación de la unidad fundamental  $MO_6$ .

Observando y representando las aglomeraciones de unidades  $MO_6$  e identificándolas, notamos la estructura del heteropoliácido como en su totalidad esta constituido por unidades  $MO_6$  octaédricos unidos por borde y/o esquina-compartida. La figura 1.7 muestra esas uniones.

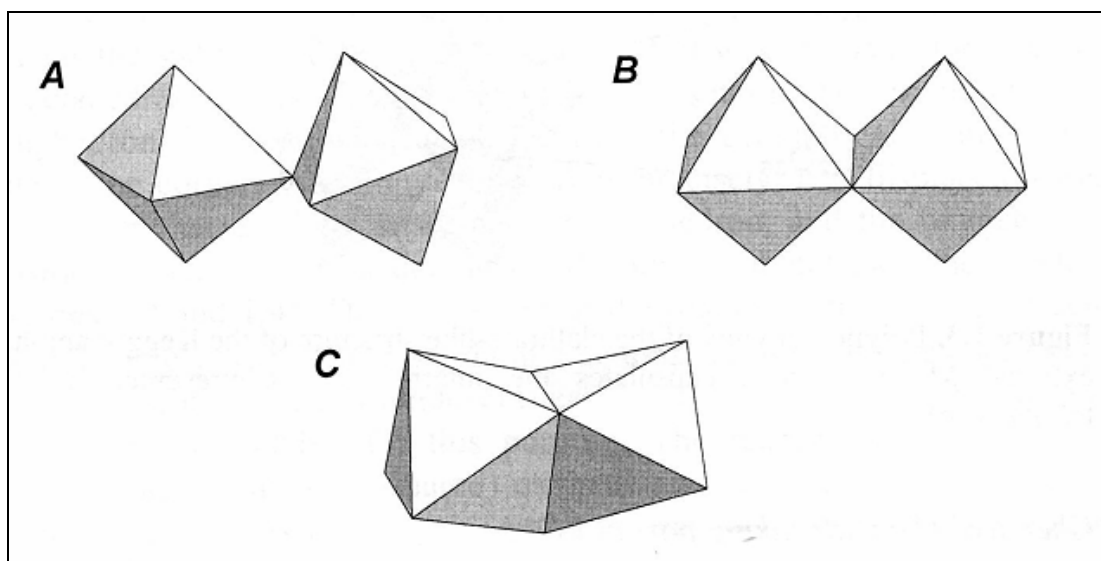


Figura 1.7 Representación de las tres posibles uniones entre dos unidades MO<sub>6</sub> octaédricas.

A) Esquina-compartida, B) Borde-compartido y C) Cara compartida.

Las uniones más estables entre dos octaedros son las uniones de esquina y esquina compartida, en las cuales iones  $M^{n+}$  están lo suficientemente alejados uno del otro, y su repulsión mutua es modesta.

La asociación de molibdatos o tungstatos con estructuras como fosfatos produce una clase de heteropoliácidos de Mo o W, y las sales de estos heteropoliácidos son los llamados **heteropolicompuestos (HPC)** de aquí en adelante se denominarán a estos heteropolicompuestos como “Mo-P” o “W-P”.

En las últimas dos décadas varios nuevos procesos industriales basados en catálisis por heteropolicompuesto (HPC) han sido desarrollados y comercializados <sup>[16][17]</sup>.

Aunque existen diferentes estructuras (ver figura 1.8) de heteropoliácidos (HPA's), dependiendo de la relación P/Mo <sup>[2][18]</sup>, la mayoría de las aplicaciones catalíticas usan HPA's con estructura de Keggin, sobre todo para catálisis ácida.

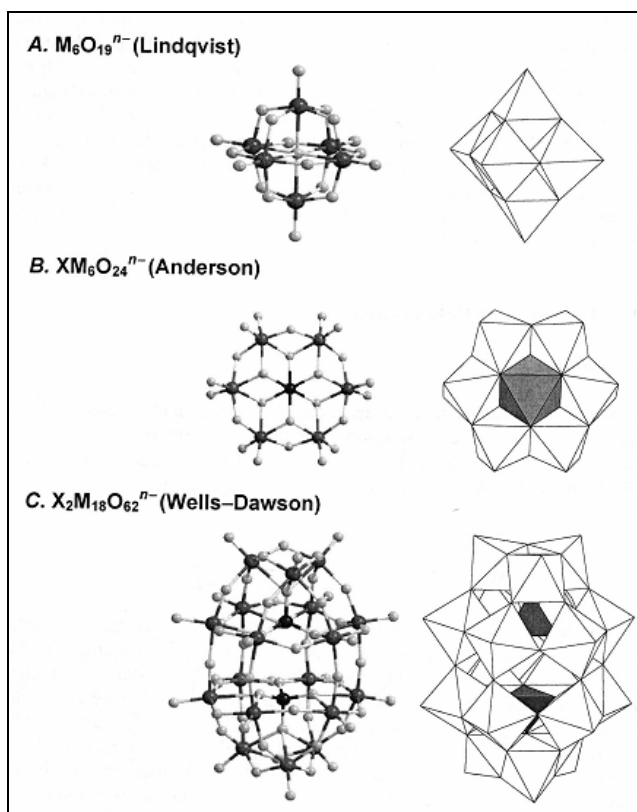


Figura 1.8 Estructuras de heteropolianiones.

En la Tabla 1.1 se muestra una lista de los diferentes heteropoliácidos que pueden ser obtenidos, el “ $Mo_{12}P$ ” es conocido como estructura de Keggin.

Tabla 1.1 Formulación química de algunos heteropolianiones Mo-P.

Tipo	P/Mo	Anion Tipico
" $Mo_{12}P$ "	1/12	$[PMo_{12}O_{40}]^{3-}$
" $Mo_{11}P$ "	1/11	$[PMo_{11}O_{39}]^{7-}$
" $Mo_{10}P$ "	1/10	$[PMo_{10}O_{35}]^{5-}$
" $Mo_{18}P_2$ "	1/9	$[P_2Mo_{18}O_{62}]^{6-}$
" $Mo_9P$ "	1/9	$[PMo_9O_{31}(HO)_3]^{6-}$
" $Mo_6P$ "	1/6	$[P^{III}Mo_6O_{24}H_6]^{3-}$
" $Mo_{17}P_2$ "	2/17	$[P_2Mo_{17}O_{60}]^{8-}$
" $Mo_5P_2$ "	2/5	$[P_2Mo_5O_{23}]^{6-}$



El heteropolianion con estructura Keggin es representado por la fórmula  $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{\text{X}-8}$  donde **X** es el átomo central ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{P}^{5+}$ , etc), **x** el estado de oxidación, y **M** el ion metal ( $\text{Mo}^{6+}$  o  $\text{W}^{6+}$ ). El anion Keggin (Figura 1.9) está compuesto de un tetraedro central  $\text{XO}_4$ , en donde los cuatro átomos de oxígeno del átomo central son compartidos con tres  $\text{MO}_6$  octaédricos, y cuatro de seis átomos de oxígeno en el  $\text{MO}_6$  octaédricos son compartidos con los otros  $\text{MO}_6$ . Después sólo un átomo de oxígeno en cada unidad  $\text{MO}_6$  es individualmente enlazado.

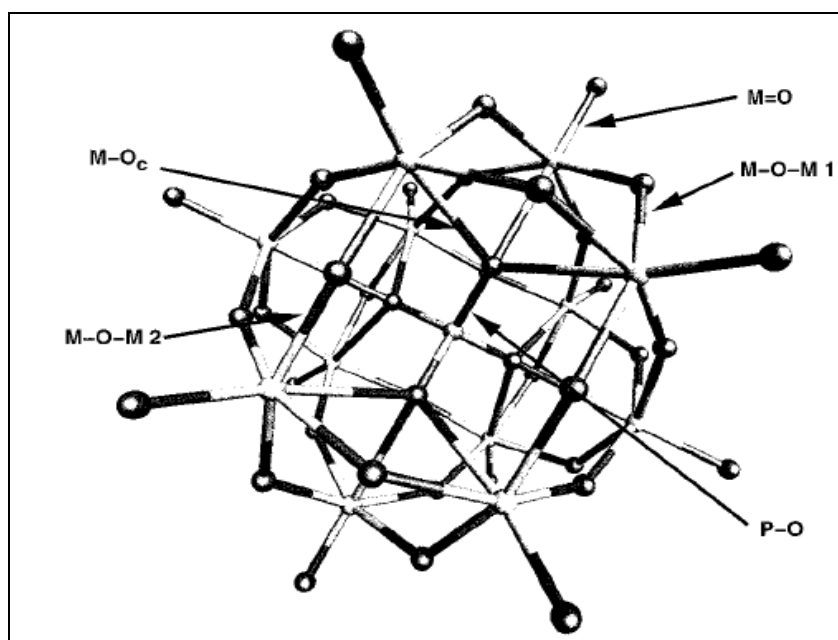


Figura 1.9 Estructura de Keggin. M-Oc es el enlace oxígeno central-metal. P-O es el enlace oxígeno-átomo central. M=O es el enlace oxígeno terminal-metal, M-O-M son los enlaces puente de oxígeno metal <sup>[19]</sup>.

Los heteropolicompuestos (HPC) tienen las siguientes propiedades:

1. Alta solubilidad en agua o en solventes polares tales como alcoholes, éteres y cetonas.
2. Alta estabilidad en soluciones ácidas.
3. Acidez fuerte correspondiente al ácido del metal (ácido molíbdico).
4. Importantes propiedades redox.





En base a esta última propiedad (propiedades redox) los heteropolicompuestos son fuertes agentes oxidantes. Los orbitales d casi vacíos del átomo exterior M, hace que pueda aceptar numerosos electrones sin presentar un cambio considerable en su geometría. Estos extra electrones, localizados en orbitales d del metal, son llamados electrones metálicos o *azules*. Este término tiene su origen que un color azul intenso puede ser observado cuando pocos electrones reducen algún heteropoliácido.

Hasta el momento, hay pocos informes sobre el uso de HPC's en lo que concierne a la reacción de hidrodesulfuración <sup>[5][16]</sup>. La mayoría de estos estudios usan catalizadores basados en HPC's de molibdeno que fueron usados sólo en estudios modelos para investigar la hidrodesulfuración del tiofeno <sup>[5][20]</sup> y dibenzotiofeno <sup>[21][22]</sup>.

Una de las desventajas de estos heteropolicompuestos es su baja estabilidad térmica, ya que el tratamiento térmico conduce a la degradación del heteropolicompuesto. Por ejemplo, el "Mo<sub>12</sub>P" se descompone en P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y MoO<sub>3</sub> a temperaturas mayores de 450°C con una eliminación gradual de agua. Sin embargo, en un estudio desarrollado por Grivobal y col. <sup>[20]</sup> donde sintetizaron catalizadores de HDS soportados en alumina con heteropolicompuestos (Co<sub>3/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Co<sub>5/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>, Co<sub>7/2</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>) encontraron que la reducción parcial del [PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>3-</sup> permite la formación de la sal Co<sub>7/2</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]<sup>[24][25]</sup>, que es más estable cuando se soporta en alúmina después de la etapa de secado que el correspondiente compuesto Co<sub>3/2</sub>[PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub>]. Es decir, los HPC's cuando son soportados presentan mejor estabilidad térmica lo cual los hace viables como precursores de catalizadores de HDS.

Otra de las propiedades reportadas de los HPA's es que presentan acidez fuerte del tipo Brønsted. El anión de Keggin tiene tres tipos de oxígenos externos como potenciales centros de protonación: oxígenos terminales Mo=O y dos tipos de oxígenos puenteados M-O-M, y de borde compartido en la esquina. En HPA's sólidos el protón forma parte en la formación del cristal de HPA, uniendo el heteropolianion vecino. En este caso el oxígeno terminal es el mas accesible a ser protonado. Por lo tanto la estructura del cristal PMo<sub>12</sub> hexahidratado esta formado por embalajes de heteropolianiones en estructura centrada en el cuerpo <sup>[26]</sup>.



El sitio protónico del bulk esta representado como ion diacuahidrogeno  $H_5O^{2+}$  (Figura 1.10) en el cual cada uno une a cuatro heteropolianiones por medio de enlace de hidrógeno con los oxígenos terminales.

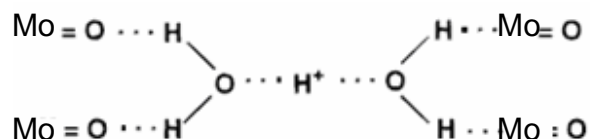


Figura 1.10 Estructura esquemática de sitios protónicos en  $H_3PMo_{12}O_{40} \cdot 6H_2O$ .

Nota <sup>[27]</sup> : El protón no puede ser encontrado directamente por rayos X; su posición esta localizada sobre la base sensible de enlace de hidrógeno y la geometría conocida de la molécula de agua.

La estructura de los sitios protónicos en PMo deshidratada es mostrada en la Figura 1.11.

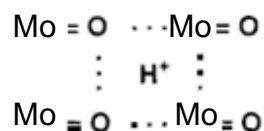


Figura 1.11 Estructura esquemática de sitios protónicos en “PW” deshidratado <sup>[28]</sup>.

Estequiométricamente, cada protón es compartido por el equivalente de cuatro oxígenos terminales, pertenecientes a los cuatros diferentes heteropolianiones, como en PMo hexahidratado. Por lo tanto la estructura del cristal de HPA's depende de la cantidad de agua.

HPA's en fase sólida poseen puramente acidez de Brönsted y son más fuertes que el ácido convencional. La fuerza ácida del HPA <sup>[27]</sup> cristalino disminuye en la serie  $PW > SiW \geq PMo > SiMo$ .



---

En resumen, las ventajas principales que presentan los HPC's son:

- Asociar todos los elementos a depositar en la misma estructura los cuales pueden ser usados para la preparación de la solución impregnante en la síntesis del precursor del catalizador.
- Debido a la ausencia de contraiones ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NO}_3^-$ ), se generaría una fuerte interacción entre el promotor y el HPC en la solución impregnante.
- Propiedades ácidas.

#### **1.1.4. DISEÑO DE CATALIZADORES.**

##### **1.1.4.1 SOPORTE CATALITICO**

La  $\text{Al}_2\text{O}_3$  es un óxido metálico que es utilizado en una gran variedad de sistemas catalíticos, utilizándose como soporte en el diseño de catalizadores de hidrotratamiento.

Una de las alternativas que se tienen para mejorar las propiedades catalíticas es la modificación superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con otro óxido como  $\text{SiO}_2$ . Esta modificación ya fue realizada y estudiada con anterioridad, para el análisis de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en catalizadores  $\text{NiMo}/\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  [19].

La finalidad de recubrir la alúmina superficialmente con sílice es eliminar los grupos hidroxilos enlazados a  $\text{Al}^{3+}$  con coordinación tetraédrica, los cuales tienen una alta reactividad y favorece el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación. La fuerza del enlace  $\text{Mo-O-Al}$  inhibe la formación de enlaces molibdeno-azufre durante la etapa de activación, ya que difícilmente se rompe el enlace  $\text{Mo-O-Al}$  para ser sustituido por átomos de azufre.



Por lo tanto una vez eliminados los grupos hidroxilos en coordinación tetraédrica disminuir la interacción precursor de la fase activa con el soporte, obteniéndose en consecuencia una mejor sulfuración y por consiguiente una mayor actividad.

Algunas de las principales características de este soporte catalítico ( $\text{SiO}_2$  - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) son las siguientes <sup>[29]</sup>.

- Alta estabilidad térmica, ya que se forma un enlace estable Si-O-Al, lo cual hace posible la formación de una capa ultradelgada.
- El área superficial del soporte permanece casi constante con respecto a la de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por lo que no existe bloqueo significativo de poros en el soporte.

#### **1.1.4.2 CATALIZADOR.**

Una vez diseñado el soporte, se establecen los elementos que se habrán de impregnar y que a su vez tendrán funciones tales como precursor de la fase activa, promotor y aditivo (puede existir o no).

#### **FASE ACTIVA.**

En los catalizadores de hidrotratamiento la fase activa puede estar constituida por un óxido metálico, que por lo regular son de molibdeno (Mo) o tungsteno (W). Esta fase oxidada pasa a una fase sulfurada (proceso de activación), generándose de esta manera los sitios activos. Es ampliamente aceptado que hay dos tipos de estructuras Co(Ni)-Mo-S: “Co(Ni)-Mo-S(I)”, que tiene una interacción electrónica fuerte con el soporte (usualmente  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y “Co(Ni)-Mo-S(II)”, que tiene una interacción débil con el soporte. Se ha reportado que esta última estructura es la responsable del aumento de actividad en la HDS de moléculas refractarias del tipo de alquildibenzotiofenos substituidos como el 4,6 DMDBT.

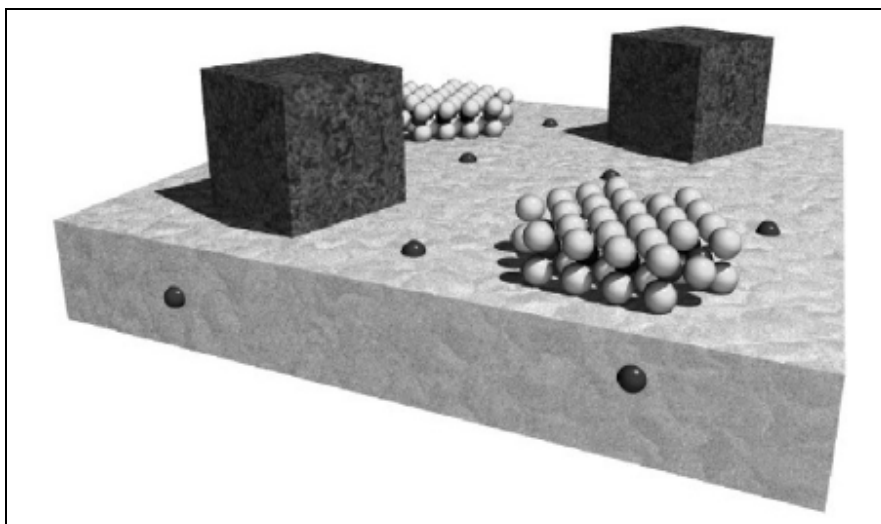


Figura 1.12 Esquema que muestra la fase activa Co(Ni)-Mo-S y otras estructuras de sulfuradas de Co(Ni) sobre la alúmina.

### **PROMOTOR.**

El promotor es una sustancia que generalmente da un efecto significativo al catalizador proporcionando mayor actividad y selectividad. Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan óxidos de cobalto (Co) o níquel (Ni). En ambos casos hay aumento de actividad catalítica. Sin embargo en el caso del catalizador con cobalto se promueve la ruta de desulfuración directa (DDS) en un sistema CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que en caso del catalizador con níquel (Ni) se promueve la ruta de hidrogenación (HYD) en un sistema NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[29]</sup>.

Por otra parte se ha observado mejor conversión en la hidrogenación de aromáticos, al utilizar níquel (Ni) al formar la fase activa NiMoS (II) <sup>[30]</sup> con respecto al catalizador con cobalto (Co) ya que el níquel (Ni) promueve mejor la ruta de hidrogenación (HYD) <sup>[31]</sup>. Debido a que la desulfurización de las moléculas de azufre refractarias se lleva a cabo principalmente mediante la hidrogenación de uno de los anillos bencénicos los catalizadores promovidos con níquel son los elegidos cuando se requiere aumentar la ruta de hidrogenación



---

Tomando en cuenta lo anterior, se establece el siguiente trabajo orientado al diseño de catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir de heteropolicompuesto, que nos permita obtener una buena actividad en HDS en moléculas refractarias como es el caso del 4,6-DMDBT, ya que existe la necesidad en el país de procesar cantidades cada vez mayores de petróleo pesado de ultrabajo contenido de azufre.



---

**HIPOTESIS**

**Y**

**2**

**OBJETIVO**



---

## **2.1 OBJETIVO GENERAL:**

El objetivo del presente trabajo es evaluar el desempeño catalítico en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT de catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados mediante la utilización de heteropoliácidos, así como también la descripción de las entidades formadas durante la preparación, es decir en la fase oxidada y activada (sulfurada).

### **2.1.1 OBJETIVOS PARTICULARES:**

- Sintetizar catalizadores NiMoP mediante el uso de heteropoliácidos y sales de heteropoliácidos Ni, Mo y P soportados sobre  $\gamma$ -Alúmina modificada superficialmente con SiO<sub>2</sub> y analizar el efecto del método de incorporación del HPA en el desempeño catalítico.
- Caracterización de los materiales sintetizados.
- Evaluación catalítica en la reacción de 4,6-DMDBT.





---

## 2.2 HIPOTESIS.

Se espera que en los catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sintetizados con heteropolicompuestos (HPC's) se tenga la ventaja de asociar todos los elementos a ser depositados en el mismo compuesto el cual puede de esta manera utilizarse para la preparación de la solución impregnante. Debido a la ausencia de contraiones (NH<sup>4+</sup>, NO<sup>3-</sup>, presentes en los precursores de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel) debe existir una fuerte interacción entre el metal promotor (Ni), metal base (Mo) y aditivo (P) en la solución impregnante, dando lugar durante la etapa de activación del catalizador (sulfuración) a un mayor número de estructuras de fase mixta NiMoS (fase activa) maximizando de esta manera el número de sitios activos de HDS.

Además de lo anterior, se espera que la presencia de fósforo proporcione la acidez necesaria al sistema catalítico para de este modo lograr la disociación y movilidad del hidrógeno, etapa necesaria durante el proceso catalítico de hidrodesulfuración, en donde los enlaces carbono-azufre de la molécula adsorbida se rompen y se adiciona hidrógeno tanto a la molécula orgánica como al azufre adsorbido.



---

**SINTESIS**

**3**



### 3.1. SINTESIS.

En este capítulo se describirán los procedimientos empleados en la preparación de los soportes y catalizadores, así como los métodos para su caracterización.

#### 3.1.1. SOPORTE.

El soporte fue preparado estableciendo una relación porcentual de 10% en peso de sílice en alúmina (ver apéndice A.1), el procedimiento empleado fue el siguiente:

- Calcinar la boehmita Catapal “B” a 550 °C durante 6 h, utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min, obteniéndose así la fase de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Agregar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en 40 ml de etanol anhidro, el cual es utilizado como medio solvente.  
El etanol anhidro es un solvente que tiene propiedades altamente polares, necesario para romper el enlace OH de la alúmina, y así poder incorporar la sílice.
- Adicionar tetraetilortosilicato (TEOS) (98%, ALDRICH) en la solución anterior, de acuerdo con el porcentaje (10%) en que se desea modificar la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .
- Llevar a cabo la reacción química entre  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y la sal precursora de  $\text{SiO}_2$  (TEOS) a una temperatura de 78°C durante 24 h.
- Filtrar a vacío la mezcla resultante y secar a temperatura ambiente.
- Secar en la estufa a 100°C durante 24h y calcinar a 550°C por 4h, utilizando una rampa de calentamiento de 1°C/min.

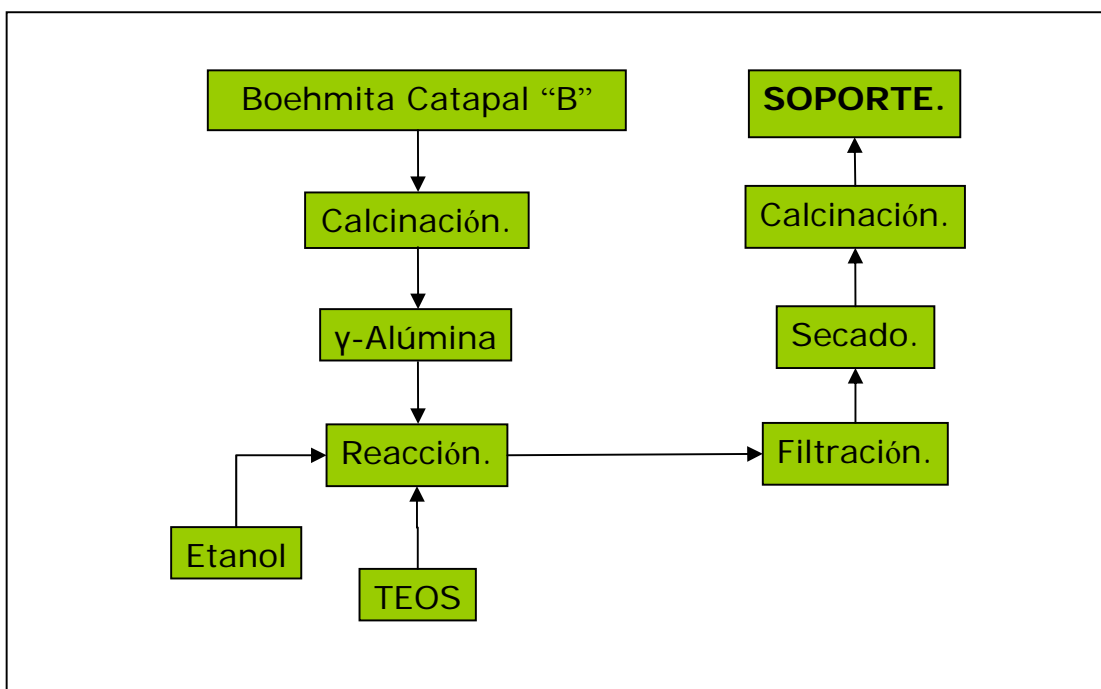


Figura 3.1 Diagrama de flujo para la preparación del soporte.

### 3.1.2 PREPARACION DE CATALIZADORES.

Una vez preparado el soporte, se procedió a impregnarlo con molibdeno (Mo), níquel (Ni) y fósforo (P), estableciéndose una carga de Mo equivalente al 12 % en peso como  $\text{MoO}_3$  en cada uno de los catalizadores. Una relación de Ni con respecto al Mo  $[\text{Ni}/\text{Ni}+\text{Mo}= 0.4]$  y una relación de fósforo con respecto a molibdeno de 1/12.

Para la síntesis de los catalizadores se utilizaron los métodos de impregnación sucesiva y co-impregnación. La diferencia entre ambos métodos es que en impregnación sucesiva se impregna primero el precursor de la fase activa (Mo) junto con el aditivo (P) y posteriormente el promotor (Ni). En el método de co-impregnación, se impregnan simultáneamente el precursor de molibdeno (Mo), níquel (Ni) y fósforo (P).



Se prepararon cuatro catalizadores NiMoP soportados sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  modificada con  $\text{SiO}_2$  de los cuales uno de ellos se preparó por el método de impregnación sucesiva y los demás por el método de co-impregnación.

La nomenclatura empleada de aquí en adelante para los catalizadores obtenidos es la siguiente:

- ✓ **Ni-MoP (Su)**, el obtenido por el método de impregnación sucesiva.
- ✓ **NiMoP (Co-imp)**, el obtenido por el método de co-impregnación.
- ✓ **NiMoP(In-nr)**, el obtenido a partir del heteropolicompuesto  $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , empleando el método de co-impregnación.
- ✓ **NiMoP(In-r)**, obtenido a partir del hetropolicompuesto  $\text{Ni}_{5/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , empleando el método de co-impregnación.

El procedimiento empleado para la preparación del catalizador **Ni-MoP (Su)** fue el siguiente:

- Impregnar al soporte la cantidad adecuada de solución acuosa de heteropoliácido ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Ver apéndice A.2
- Madurar durante 1h a temperatura ambiente, secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y posteriormente calcinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 4h bajo una corriente de oxígeno comprimido (20 mL/min).
- Impregnar la cantidad adecuada de solución acuosa de nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ).
- Madurar durante 1h a temperatura ambiente, secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y calcinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 4h bajo una corriente de oxígeno comprimido (20 mL/min).



El procedimiento empleado para la preparación del catalizador **NiMoP (Co-imp)** fue el siguiente:

- Impregnar al soporte la cantidad adecuada de solución acuosa de heteropoliácido comercial ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , ALDRICH) y nitrato de níquel ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), obteniéndose de esta manera un heteropolicompuesto en solución acuosa. Ver apéndice A.2
- Madurar durante 1h a temperatura ambiente, secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y calcinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 4h bajo una corriente de oxígeno comprimido (20 mL/min).

La síntesis del heteropolicompuesto ( $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) fue a partir del heteropoliácido comercial ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ , ALDRICH), el cual fue neutralizado con hidróxido de bario (98%, ALDRICH) y después se agregó sulfato de níquel (99%, Riedel-de Haën) de manera que se intercambie estequiométricamente el níquel al ion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{3-}$  y finalmente obtener el heteropolicompuesto  $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . En la Figura 3.2 se muestra un diagrama (Figura 3.2) del procedimiento empleado.

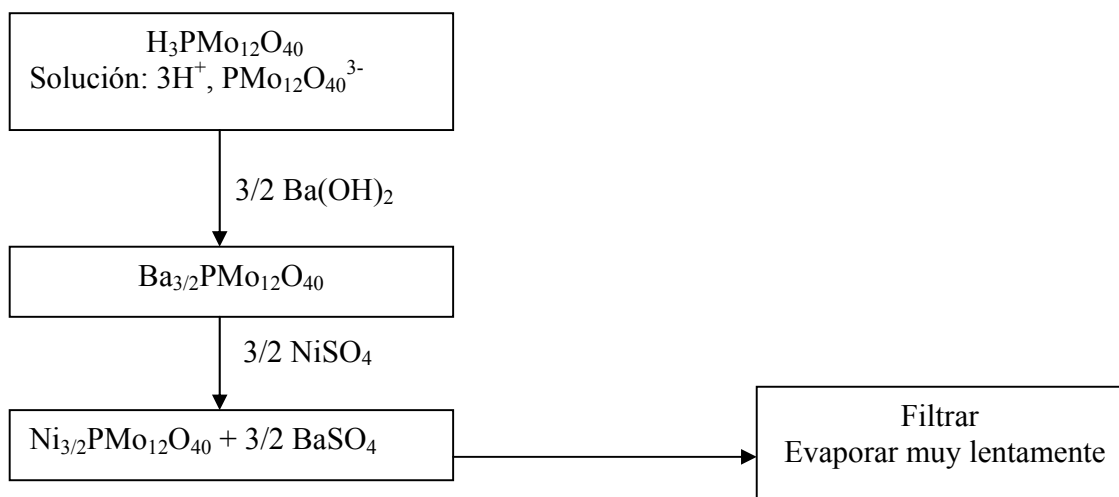


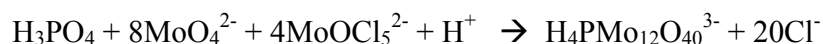
Figura 3.2 Diagrama de preparación de  $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .



El procedimiento empleado para la preparación del catalizador **NiMoP(In-nr)** fue el siguiente:

- Impregnar al soporte la cantidad adecuada de solución acuosa de heteropolicompuesto ( $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Ver apéndice A.3
- Madurar durante 1h a temperatura ambiente, secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y calcinar a  $400^\circ\text{C}$  durante 4h bajo una corriente de oxígeno comprimido (20 mL/min).

La síntesis del heteropolicompuesto reducido ( $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) se hizo en atmósfera inerte mediante la reacción de molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , 99%, FLUKA), ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ , 85.4%, J.T.Baker) y  $\text{MoOCl}_5^{2-}$  (98%, ALDRICH) obtenido por hidrólisis de  $\text{MoCl}_5$  en una solución 3M de HCl (37%, ALDRICH) de acuerdo a la siguiente ecuación:



El procedimiento se detalla en la Figura 3.3

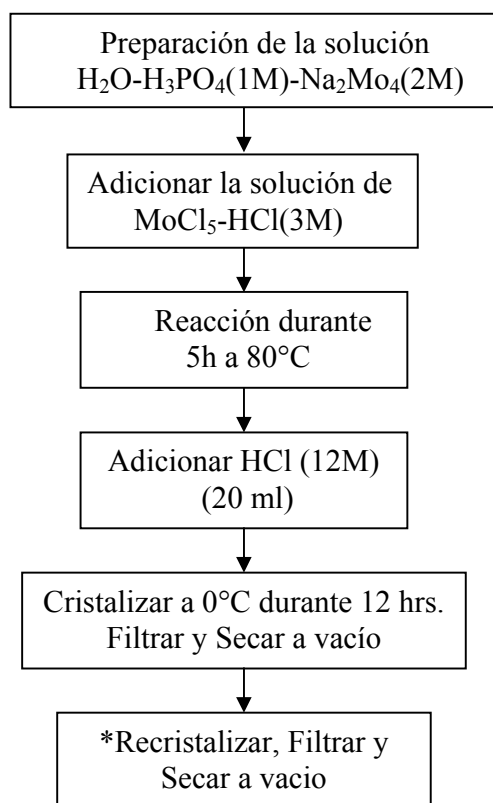


Figura 3.3. Diagrama de preparación del ácido  $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ .



\* Con el objetivo de eliminar el cloro en forma de sal (cloruro de sodio) se llevó a cabo la recristalización, el solvente empleado fue éter etílico, la metodología empleada se describe a continuación:

- Añadir 20 ml de éter etílico a una carga de aproximadamente 5 g de heteropoliácido ( $\text{H}_4\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$ ) y calentar lentamente ( $0.2^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta alcanzar la temperatura de  $31^\circ\text{C}$ .
- Enfriar lentamente ( $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ) hasta alcanzar la temperatura de  $0^\circ\text{C}$ .
- Filtrar (recordar que el producto es el que se obtiene en el kitazato y lo que se queda en el papel filtro es la impureza)
- Secar a vacío.
- Para determinar la pureza del heteropoliácido se hicieron pruebas de EDX y FTIR.

Una vez obtenido el heteropoliácido  $\text{H}_7\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  se procede a neutralizarlo con hidróxido de bario y después se agrega sulfato de níquel, de modo que se **intercambie estequiométricamente** el níquel al ion  $[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]^{5-}$  y así obtener el heteropolio compuesto  $\text{Ni}_{7/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ . La Figura 3.4 muestra el diagrama del procedimiento empleado.

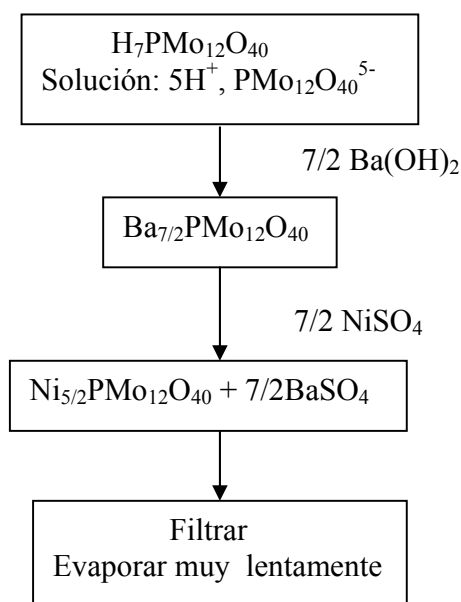


Figura 3.4 Preparación de  $\text{Ni}_{5/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ .





El procedimiento empleado para la preparación del catalizador **NiMoP(In-r)** fue el siguiente:

- Impregnar al soporte la cantidad adecuada de solución acuosa de heteropolicompuento ( $\text{Ni}_{5/2}\text{PMO}_{12}\text{O}_{40}$ ). Ver apéndice A.3
- Madurar durante 1h a temperatura ambiente, secar a  $100^\circ\text{C}$  durante 24h y calcinar durante 4h bajo una corriente de oxígeno comprimido (20 mL/min) .

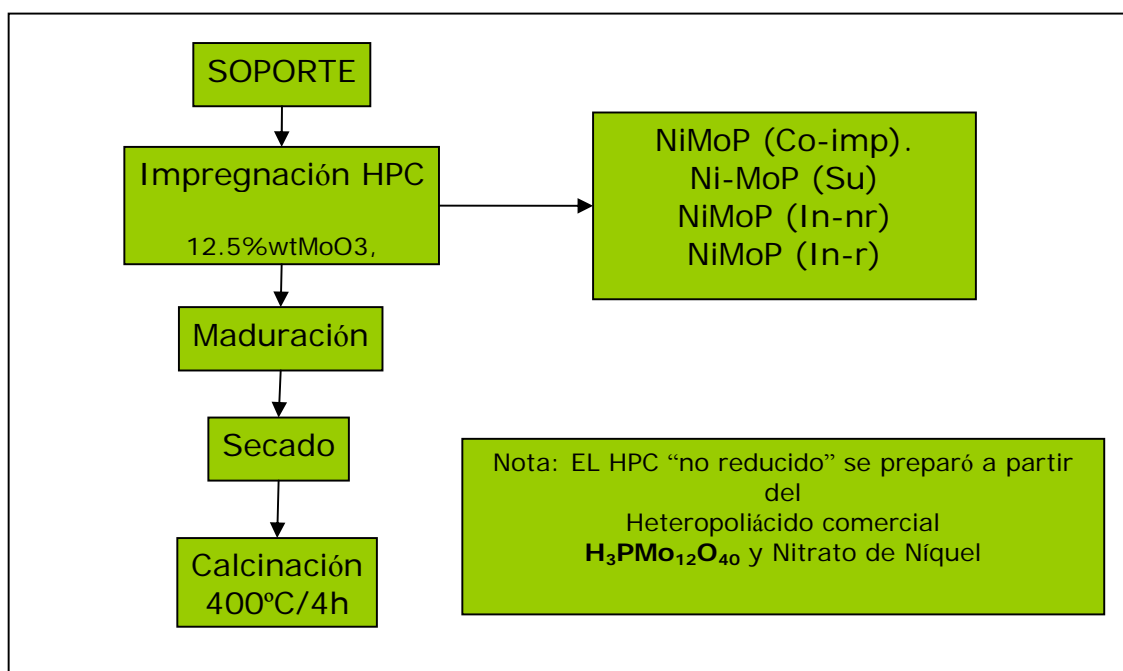


Figura 3.5 Diagrama de flujo para la preparación de los catalizadores.



---

# CARACTERIZACION 4



## **4.1 Microscopia Electrónica**

Dentro de las técnicas de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (SEM). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra. La información que se obtiene por SEM es la morfología y características de la superficie, y por medio del Análisis de Energía Dispersiva (EDS) obtenemos el análisis elemental, mientras que con TEM podemos conocer la morfología y el grado de cristalinidad de los cristales MoS<sub>2</sub>.

### **4.1.1 Microscopia Electrónica de Transmisión.**

El sistema óptico-electrónico del microscopio electrónico de transmisión está constituido por las siguientes partes:

1. Cañón de electrones
2. Sistema de lentes
3. Pantalla fluorescente

Estos componentes están ensamblados en una columna vertical la cual se encuentra en alto vacío.

El cañón de electrones, es la fuente emisora del haz de electrones. Se encuentra ubicado en la parte superior de la columna. Está constituido por un filamento (cátodo), un cilindro con una apertura central, llamado cilindro de Wehnelt que rodea al filamento y tiene un potencial ligeramente más negativo que éste. El ánodo se encuentra por debajo del cilindro de Wehnelt.

El filamento es calentado por el pasaje de corriente (alrededor de 2800 K). Los electrones emitidos por el cátodo son acelerados hacia el ánodo, pasan por la apertura circular central de éste y un haz de alta energía es emitido hacia la columna del microscopio.

El sistema de lentes está formado por lentes condensadores objetivos, intermedios y proyectores. Los lentes condensadores, en los microscopios son dos. La primera, proyecta



---

la imagen punto de entrecruzamiento demagnificada (spot size), mientras que la segunda controla su diámetro, el ángulo de convergencia y limita al haz que incide sobre la muestra.

La lente objetivo forma la primera imagen, localizada debajo del espécimen. Es considerada el componente más importante del microscopio electrónico. Cualquier defecto en ésta, será magnificado y transmitido al resto del sistema óptico. Por lo tanto, de ella dependen, en gran medida, la resolución final y la corrección de las aberraciones.

Las lentes intermedia y proyectora son las encargadas de amplificar la imagen dada por la lente objetivo y proyectarla sobre la pantalla fluorescente.

La pantalla del microscopio electrónico de transmisión está recubierta por una pintura de fluoruros de Zn y Cd, que fluoresce cuando es bombardeada por electrones, generando una imagen en el rango longitud de onda del visible.

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: La muestra (polvo) se coloca en un solvente (alcohol, heptano etc.) y se dispersa de 15 a 30 min. Se deja reposar para que precipite y se toma un poco de la solución con un capilar, de la cual se coloca una gota sobre una rejilla de cobre, que lleva un recubrimiento de formvar y carbón que es donde quedan las partículas. Finalmente se introduce al microscopio.

La resolución del TEM puede acercarse a pocos ángstrom ( $1.9 \text{ \AA}$ ), y puede operar a aumentos que se ajustan fácilmente de  $100 \times 1,500,000x$ .

En el presente trabajo la microscopía electrónica de transmisión será utilizada para evaluar el grado de apilamiento de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$ . Las imágenes de microscopía electrónica de transmisión de los catalizadores en su fase sulfurada fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL, modelo 2010.

#### **4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.**

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es similar al microscopio electrónico de transmisión. Ambos tienen ciertas características comunes tales como un cañón de electrones donde se genera el haz de electrones, lentes condensadoras y objetivo, sistema de



---

vacío. La diferencia principal entre ellos es la manera en que forman y magnifican la imagen. Esto hace que la información que se obtenga de cada uno sea

distinta. Mientras el TEM permite el estudio de la estructura de muestras delgadas, el SEM posibilita conocer la morfología superficial.

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico llega a la muestra. Cuando el haz de electrones choca contra la muestra, ocurren interacciones entre dichos electrones y los átomos que componen la muestra. De allí surgen señales tales como: electrones secundarios, electrones retrodifundidos, rayos x característicos, electrones Auger, catodoluminiscencia. Todas estas señales se producen simultáneamente pero cada una de ellas es captada por detectores diferentes. Uno de los detectores más comunes es el de electrones secundarios. Los mismos son emitidos desde la muestra como consecuencia de las ionizaciones surgidas de las interacciones inelásticas. Por esta razón, poseen baja energía (50 eV). Ellos brindan una imagen de la morfología superficial de la muestra.

Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y las convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). El barrido del haz está sincronizado con el barrido del CRT y produce una relación uno a uno entre puntos de la muestra y puntos en el CRT.

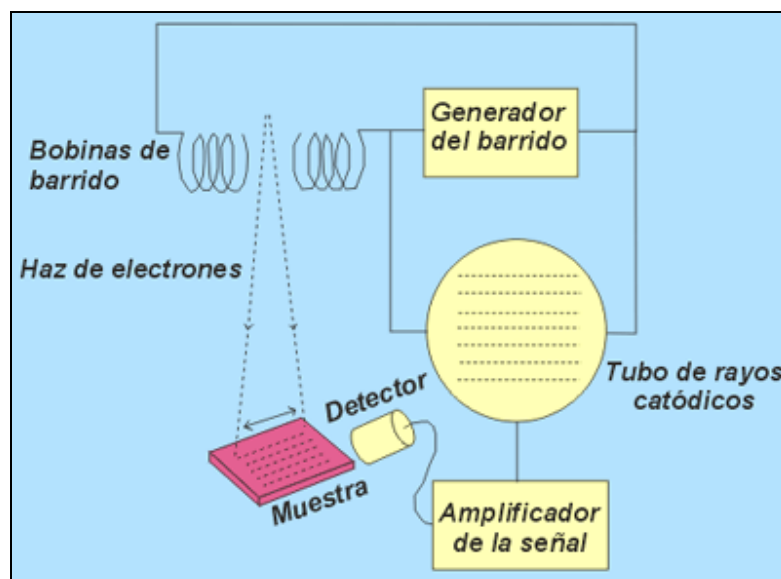


Figura 4.1 Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

Las muestras son preparadas de la siguiente forma: Se utiliza un portamuestras de aluminio en el cual se coloca una película de carbón de 0.5 mm de espesor, encima de esta se coloca la muestra sin aplicar ningún recubrimiento. La resolución del SEM puede acercarse a pocos nanómetros (3.5 nm), y puede operar a aumentos que ajustan a 18x 300,000x.

El análisis elemental por EDS de los soportes y catalizadores fue obtenido mediante un microanálisis realizado con un microscopio electrónico marca OXFORD, modelo ISIS.

#### 4.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>. Método BET

El método más común para la medición de áreas superficiales se basa en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido en equilibrio al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a 1 atm. Para poder determinar el área es necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa monomolecular.

Emmett' ha explicado claramente las etapas históricas del desarrollo del método Brunauer-Emmett-Teller\*. Cabe aclarar que el área superficial medida de esta manera puede no ser la



efectiva para la catálisis. Por ejemplo, sólo algunas partes de la superficie, esto es, los centros activos, pueden ser efectivos para una quimisorción de un reactante, mientras que el nitrógeno puede ser físicamente adsorbido en una extensión superficial mucho mayor.

\*Postulados del modelo BET.

- Todos los sitios de adsorción en la superficie son energéticamente idénticos.
- Sólo se consideran interacciones adsorbato-adsorbente (verticales) y se desprecian las interacciones adsorbato-adsorbato (horizontales).
- Todas las capas segunda y mayores se consideran equivalentes.

El modelo matemático para la adsorción de capas múltiples es la ecuación de Brunauer-Emmett-Teller (BET).

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C_B P}{(P^0 - P) \cdot \left[ 1 + (C_B - 1) \cdot \frac{P}{P^0} \right]}$$

Donde  $P^0$  es la presión de vapor o de saturación y  $C_B$  es una constante para cada temperatura y cada sistema gas-sólido.

De acuerdo con la ecuación anterior, una gráfica de  $p / v(p^0-p)$  en función de  $p/p^0$  es una línea recta, con los valores de la pendiente y de la ordenada al origen se obtiene el valor de  $V_m$ .

El cálculo del área específica de un gramo de sólido es:  $S = n_m a_m N_0$

Donde:

$a_m$  es el área promedio ocupada por molécula.

$n_m$  es el número de moles de una capa de espesor molecular por gramo de adsorbente.

$N_0$  es el número de Avogadro.

$$S = \frac{V_m}{22414} a_m N_0 * 10^{-20}$$

$V_m$  es el volumen de gas de una monocapa por gramo de adsorbente.



El área específica BET, el volumen de poro y el tamaño de poro de los catalizadores fueron obtenidos de la isoterma de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> a 77 K, utilizando un analizador automático Micromeritics TriStar 3000. Previo a las mediciones de fisisorción todas las muestras fueron desgasificadas a 270°C durante 3 horas (micromeritics Vac Prep 061).

#### **4.3 Difracción de Rayos X. DRX**

La difracción de rayos X es el fenómeno físico a través del cual se manifiesta la interacción fundamental de los rayos X con los cristales (materia ordenada), de tal manera que un difractograma de DRX de polvos es una huella digital de un material cristalino que revela información acerca del tamaño y la forma de su celda unidad.

Las aplicaciones dentro de esta técnica espectroscópica son: Identificación de materiales desconocidos, determinación de pureza y refinamiento de parámetros de celda, investigación de diagramas de fase, determinación de tamaños de cristal, refinamiento de estructura, cambios de fase y coeficientes de expansión

##### **Ley de Bragg.**

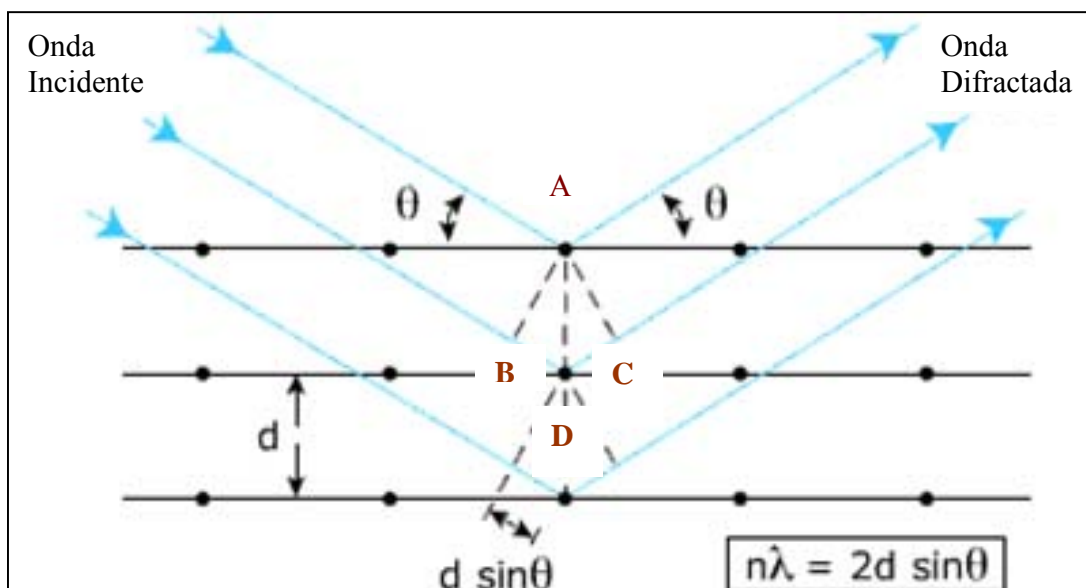
La relación entre la longitud de onda de los rayos X ( $\lambda$ ), la distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ), el ángulo entre el rayo incidente y la superficie del cristal ( $\theta$ ), fue establecido geoméricamente por Bragg:

$$2 d_{hkl} \text{sen } \theta = n \lambda$$

Siendo n un número entero

Esta ecuación de Bragg tiene una interpretación sencilla, y es que cuando en la interacción cristal-radiación se produce una situación de máximo de difracción, el fenómeno es *como si la radiación incidente se estuviera reflejando* en la secuencia de planos cristalinos de índices  $hkl$  y espaciado  $d_{hkl}$ .





Diferencia en la trayectoria

$$BD + DC = 2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Figura 4.2 Difracción de rayos X en planos cristalinos.

Consideraciones en la ley de Bragg.

- La dispersión es elástica (dispersión coherente).
- Los planos son equidistantes y su separación esta dada por  $d_{hkl}$ .
- La diferencia de camino óptico entre el haz incidente y difractado es  $2d \sin \theta$ .
- Una interferencia constructiva se produce sólo cuando la diferencia de camino óptico es un múltiplo entero de  $\lambda$ :
- $2d \sin \theta = n\lambda$  ( $n= 1,2,3,\dots$ )
- Aunque se suponga que cada plano actúa como espejo, sólo para algunos valores de  $\theta$  se suman las reflexiones de todos los planos paralelos para dar un haz reflejado (difractado) suficientemente intenso para producir una señal detectable.
- La ley de Bragg requiere que  $\lambda < 2d$ .

En la presente investigación el análisis de las muestras por esta técnica se realizó en un rango de  $3^\circ \leq 2\theta \leq 90^\circ$  con un difractómetro Phillips PW 1050/25, usando una radiación Cu  $K\alpha$  con Fe filtrado ( $\lambda=1.5418 \text{ \AA}$ ).



#### **4.4 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).**

Esta espectroscopia se fundamenta en la absorción de la radiación IR por las moléculas. Una molécula absorberá la energía de un haz de luz infrarroja cuando dicha energía incidente sea igual a la necesaria para que se de una transición vibracional de la molécula. Es decir, la molécula comienza a vibrar de una determinada manera gracias a la energía que se le suministra mediante luz infrarroja.

Pueden distinguirse dos categorías básicas de vibraciones: de estiramiento y de flexión. Las vibraciones de estiramiento son cambios en la distancia interatómica a lo largo del eje del enlace entre dos átomos. Las vibraciones de flexión están originadas por cambios en el ángulo que forman dos enlaces.

En principio, cada molécula presenta un espectro IR característico, debido a que todas las moléculas (excepto las especies diatómicas homonucleares como por ej.  $O_2$  y  $Br_2$ ) tienen algunas vibraciones que, al activarse, provocan la absorción de una determinada longitud de onda en la zona del espectro electromagnético correspondiente al infrarrojo.

De esta forma, analizando cuales son las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la zona del infrarrojo, podemos obtener información acerca de las moléculas que componen dicha sustancia.

Para que un modo vibracional en una molécula sea activo en IR, debe estar asociado con cambios en el dipolo permanente y la molécula debe ser asimétrica ya que las moléculas totalmente simétricas no presenta absorbancia en esta región.

La espectroscopia infrarroja es una técnica de gran interés para el estudio y diseño de catalizadores. En este proyecto se utilizó en diferentes etapas de su desarrollo:

1. Identificación de grupos hidroxilo localizados sobre la superficie del soporte. Esto con el objetivo de verificar si la carga utilizada de  $SiO_2$  eliminaba los grupos hidroxilos más reactivos de la alúmina. Para este caso la muestra de soporte es pretratada en alto vacío a  $500^\circ C$  durante 1 h.



2. Síntesis de Heteropolicompuesto: Permitió analizar la estructura del heteropolicompuesto (Ver apéndice B.2) obtenido, mediante la identificación de oxígenos externos que son característicos de la estructura de Keggin. Esto con el fin de corroborar que la estructura permanecía después del tratamiento de calcinación y de intercambio iónico con níquel. Para el análisis no se tuvo un tratamiento previo de la muestra solamente se mezcló ésta con bromuro de potasio (KBr).
3. Determinación de Acidez. Mediante la adsorción de una molécula sonda, piridina, se identificaron los sitios ácidos de Lewis y Brønsted. Más adelante se detallará el procedimiento utilizado.

Los espectros fueron obtenidos con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet, utilizando una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  y 100 barridos por espectro.

#### **4.5 ADSORCION DE PIRIDINA.**

Para la determinación de sitios ácidos superficiales en los catalizadores sulfurados por espectroscopia de infrarrojo se utilizó el método de adsorción de una molécula sonda, en este caso piridina.

Los sitios ácidos de Brønsted adsorben la piridina para formar el ion piridinium, dando lugar a una banda dentro del intervalo del infrarrojo medio en  $1545\text{ cm}^{-1}$ . Cuando la piridina se coordina en sitios ácidos de Lewis, genera una banda en  $1450\text{ cm}^{-1}$ . En la región del espectro de  $1400\text{ a }1700\text{ cm}^{-1}$  aparecen otras bandas que son definidas como sitios ácidos conjugados (Brønsted-Lewis).

Para el experimento de adsorción de piridina se hizo primeramente una pastilla con un peso aprox. de  $9\text{ mg/cm}^2$  con los polvos del catalizador. Esta pastilla se coloca en una celda especial y se somete a un tratamiento de sulfuración a las mismas condiciones que para las pruebas de actividad catalítica. El procedimiento que se sigue para la adsorción de piridina se describe a continuación:



- 
1. Tratamiento en vacío a  $T=450\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante dos horas.
  2. Enfriamiento hasta temperatura ambiente
  3. Introducción de pulso de piridina (56 Torr). Registro de espectro IR
  4. Evacuación a  $T=\text{ambiente}$  y a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  registrando los espectros correspondientes.



---

**EVALUACION**

**5**

**CATALITICA**



## 5.1 ACTIVACION DEL CATALIZADOR.

El proceso de activación (sulfuración) se lleva a cabo en un reactor que contiene cuatro líneas independientes de vidrio con un plato poroso en donde se deposita el catalizador, también se cuenta con un sistema de calentamiento (horno) y un controlador de temperatura, así como medidores de flujo de los gases ( $H_2S$ ,  $H_2$ ,  $N_2$ ).

Los catalizadores que se colocan en el reactor en su fase oxidada tiene un tamaño de partícula entre 0.425-0.25 mm (0.2 g aproximadamente). El procedimiento utilizado se describe a continuación:

- Hacer fluir una corriente de  $N_2$  (20 ml/min) por el reactor hasta  $T= 80^\circ C$ .
- Una vez que el reactor alcanza la temperatura de  $80^\circ C$  se cambia el flujo del gas, por una mezcla  $H_2S$  (15% vol)/ $H_2$  con un flujo de 40 ml/min. Se continúa el calentamiento hasta  $T=400^\circ C$ .
- La sulfuración se mantiene a  $400^\circ C$  durante 4 h a presión atmosférica.
- Al término de 4 horas de sulfuración, se procede al enfriamiento del reactor lentamente hasta  $T=80^\circ C$  y después se hace pasar una corriente de  $N_2$  hasta llegar a temperatura ambiente.

## 5.2 EVALUACIÓN CATALITICA.

Los catalizadores se evaluarán en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6 DMDBT. Para esta reacción se utilizó 0.2 g de catalizador activado, una mezcla de reacción compuesta de 0.2 g de 4,6-DMDBT (1000 ppm) y 40 ml de decano como solvente.

La reacción se lleva a cabo en un reactor por lotes (300 ml) marca Parr de acero inoxidable tipo 316 para trabajar a una presión máxima de 3000 psi.



---

Antes de ensamblar el reactor se desplaza la atmósfera de aire con argón y posteriormente se adiciona hidrógeno hasta alcanzar la presión requerida.

La reacción se lleva a las siguientes condiciones: Temperatura de 325°C y presión de 1200 psi durante 6 h, siendo tomada una muestra cada hora. El análisis de los productos de reacción se efectúa en un cromatógrafo HP 6890, con una columna HP-1 de 100 x 0.025 mm y un detector de ionización de flama.



---

# RESULTADOS

Y

6

DISCUSIÓN





## 6.1 CARACTERIZACION.

En este apartado se presentarán los resultados de caracterización del soporte y catalizadores. Esto con el fin de investigar cómo se ven afectadas las propiedades texturales, grupos hidroxilo superficiales y fases presentes cuando alúmina es recubierta con sílice y después de la impregnación de los metales de Mo, Ni y P.

### 6.1.1 FTIR. GRUPOS HIDROXILO DEL SOPORTE

Uno de los objetivos al utilizar la técnica de espectroscopia de infrarrojo es verificar si después de impregnar sílice en el soporte de alúmina los grupos hidroxilo enlazados a  $Al^{3+}$  en coordinación tetraédrica fueron eliminados. En la Figura 4.4 se presenta el espectro FTIR de dos soportes  $SiO_2(x)/Al_2O_3$  donde  $x=9$  y 10%.

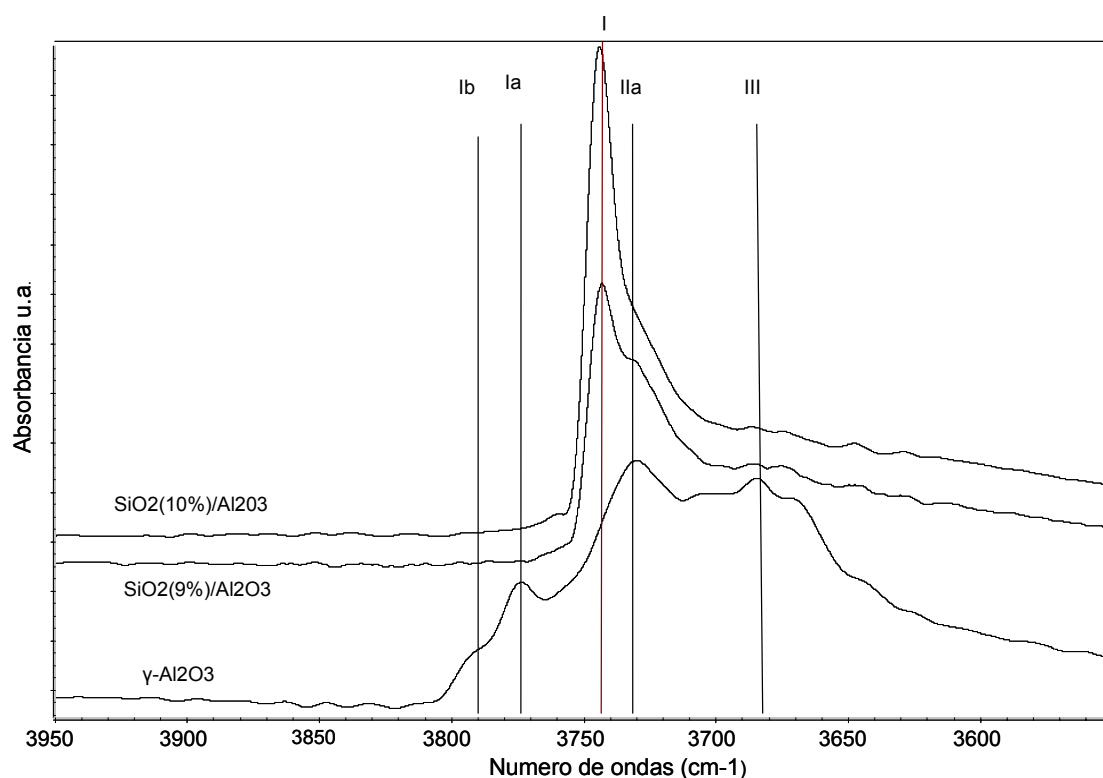
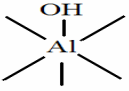
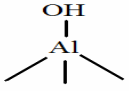
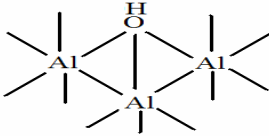
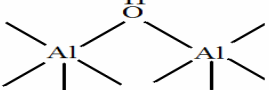
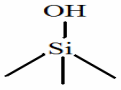


Figura 6.1 Espectro FTIR de soportes  $SiO_2(x)/Al_2O_3$  en la región de OH's



El espectro IR de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presenta bandas en 3790, 3775, 3730 y 3680  $\text{cm}^{-1}$  referentes a los grupos OH superficiales (Esquema 6.1)

Grupo	Coordinación	Esquema
I b	$\text{Al}^{\text{VI}}$	 3790 $\text{cm}^{-1}$
I a	$\text{Al}^{\text{IV}}$	 3775 $\text{cm}^{-1}$
III	$\text{Al}^{\text{VI}}$	 3730 $\text{cm}^{-1}$
II a	$\text{Al}^{\text{IV, VI}}$	 3680 $\text{cm}^{-1}$
I	$\text{Si}^{\text{IV}}$	 3745 $\text{cm}^{-1}$

6.1 Esquema de grupos hidroxilos presente en el soporte<sup>[7]</sup>

La intensidad de las bandas correspondientes a los grupos Ib, Ia, III y IIa disminuyen con el incremento del porcentaje de sílice en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , y sobre todo la banda localizada en 3775  $\text{cm}^{-1}$  asociada a los grupos hidroxilos unidos a aluminio en coordinación tetraédrica (Ia). Por otra parte cuando el contenido de sílice en alúmina es del 10% en peso se observa que se intensifica la banda localizada en 3745  $\text{cm}^{-1}$  (I), asociada a grupos silanoles (Si-OH). Los resultados anteriores muestran que el 10% en peso de sílice en el soporte de alúmina permite la eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos, lo que evitará una fuerte interacción entre Mo, Ni y P y el soporte promoviendo de este modo la formación de la fase sulfurada de Molibdeno.



## MICROANÁLISIS EDS.

Con el objeto de corroborar el % de SiO<sub>2</sub> que eliminaba los grupos hidroxilos más reactivos, se realizó una prueba de análisis elemental por medio de EDS. Los resultados se muestran en la Tabla 6.1.

Tabla 6.1 Análisis elemental del soporte

<b>SOPORTE</b>	
%Peso Elemento	
Al	47.28
Si	4.99
O	47.73
%Peso Compuesto	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89.85
SiO <sub>2</sub>	10.15

### 6.1.2 Propiedades Texturales. Fisisorción de N<sub>2</sub>.

Una vez determinado el contenido de sílice que eliminaba los grupos hidroxilos más reactivos, se procedió a incorporar en los catalizadores NiMoP y a evaluar sus propiedades texturales.

En la Tabla 6.3 se presentan los valores de área específica, tamaño y volumen de poro promedio del soporte y catalizadores.



Tabla 6.2 Propiedades texturales del soporte y catalizadores

CATALIZADOR	Ni/(Ni+Mo)	P/Mo	Área Específica (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de poro promedio (Å)	Volumen de poro promedio (cm <sup>3</sup> /g)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			242	68	0.51
SiO <sub>2</sub> (10%)/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			207	61	0.38
NiMoP(Co-imp)	0.41	0.10	160	54	0.29
Ni-MoP(Su)	0.44	0.08	168	54	0.30
NiMoP(In-nr)	0.17	0.12	127	58	0.25
NiMoP(In-r)	0.36	0.10	114	82	0.33

La incorporación de SiO<sub>2</sub> (10% en peso) no produce una disminución significativa en el área específica, solamente disminuye alrededor del 14% y el tamaño de poro ~ 9%. Estos resultados nos indican que se tiene una buena dispersión de sílice (SiO<sub>2</sub>) sobre la superficie de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Cuando se impregna molibdeno (Mo), níquel (Ni) y fósforo (P) hay una disminución del área específica, tamaño y volumen de poro. En la Tabla 6.2 se observa que el porcentaje de área que disminuye depende del método de impregnación empleado. Es decir, si se impregna a partir del heteropoliácido comercial y la sal de nitrato de níquel como en Ni-MoP(Su) y NiMoP(Co-imp) la disminución de área es prácticamente la misma en ambos catalizadores (19 y 22 % respectivamente). Sin embargo, cuando los catalizadores se preparan mediante intercambio iónico como en NiMoP(In-r) y NiMoP(In-nr) hay un decremento significativo en el área específica de los mismos. Estos resultados indican que el tamaño de la sal del heteropoliácido empleado para la impregnación del soporte provoca una pérdida significativa del área específica de los catalizadores preparados con este método. Las isothermas de adsorción-desorción (Figura 6.2) son del tipo H1. Este tipo de histéresis corresponden a sólidos mesoporosos, los cuales presentan diferentes tamaños de cuerpo de poro, teniendo así un comportamiento diferente en la adsorción y desorción en los poros casi cilíndricos.

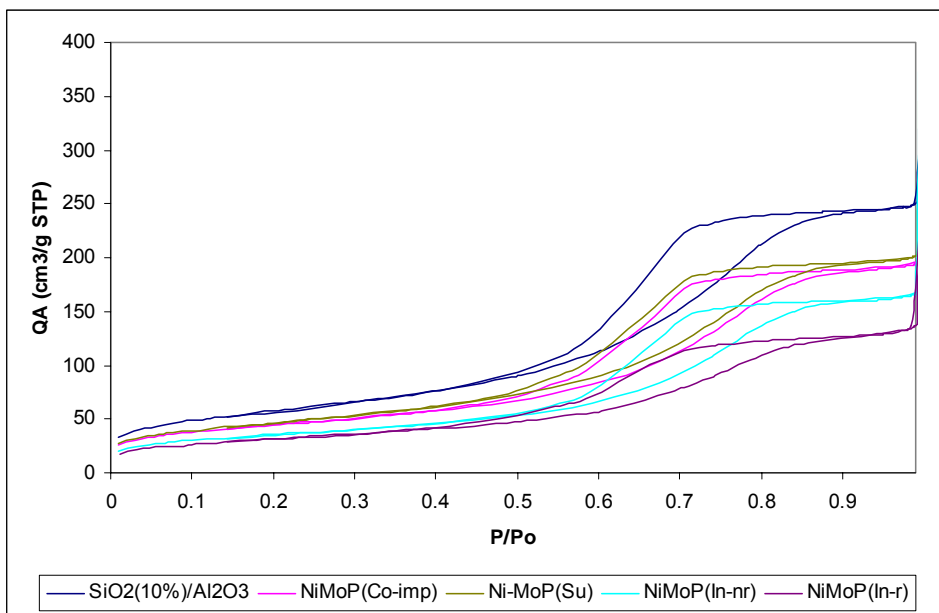


Figura 6.2 Isotherma de adsorción-desorción del soporte y catalizadores.

La distribución del tamaño de poro para el soporte y catalizadores se presenta en la Figura 6.3

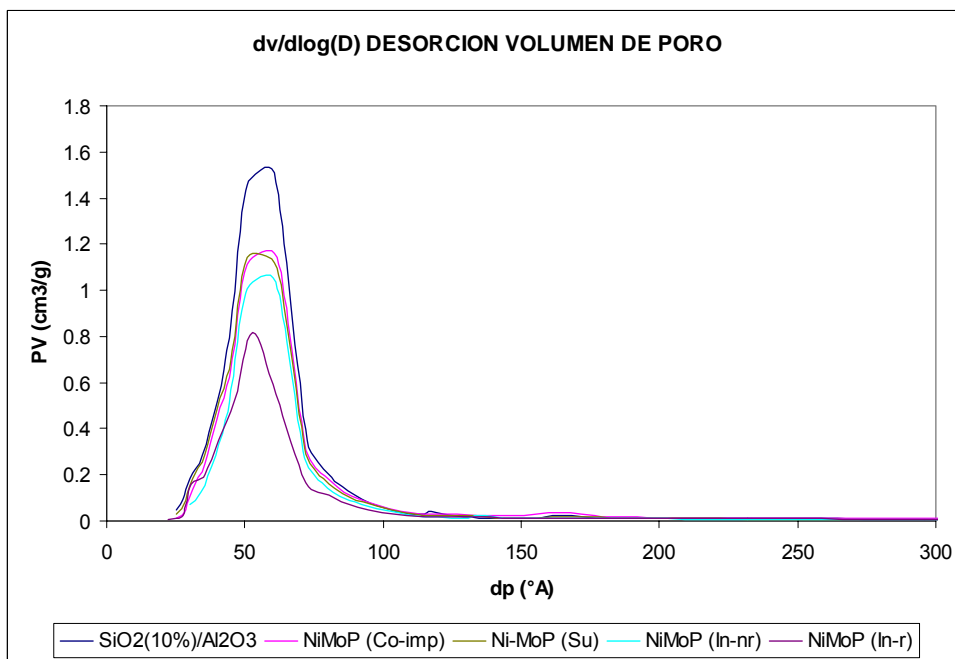


Figura 6.3 Curvas de distribución de tamaño de poro.



---

De la gráfica anterior se observa un ligero desplazamiento en el máximo hacia menor diámetro de poro en los catalizadores preparados por intercambio iónico (NiMoP-(In-nr y r)) y una disminución en el volumen del mismo para todos los casos. Esto indica que una fracción de los poros se tapó debido a la impregnación de los metales de Mo y Ni y del no metal P. Por otra parte se observa que los catalizadores sólo presentan un máximo en la distribución del tamaño de poro, lo que indica que se trata de materiales monomodales.

En resumen, la impregnación de sílice en alúmina no presenta cambios importantes en las propiedades texturales. En cuanto a los catalizadores, solamente se obtienen cambios significativos en los catalizadores preparados por intercambio iónico. Para elucidar si esta pérdida de área se debe a una mala dispersión de los metales impregnados o al taponamiento de poros por el tamaño del heteropolicompuesto se procedió a realizar el análisis de difracción de rayos X. Esta técnica dará información acerca de las fases presentes así como una primera idea acerca de la dispersión de los metales impregnados.



### 6.1.3 Difracción de Rayos X. Fases presentes

Con el objeto de identificar las fases cristalográficas de los catalizadores se realizó el análisis de difracción de rayos X (DRX). La Figura 6.4 presenta los difractogramas de los catalizadores NiMoP.

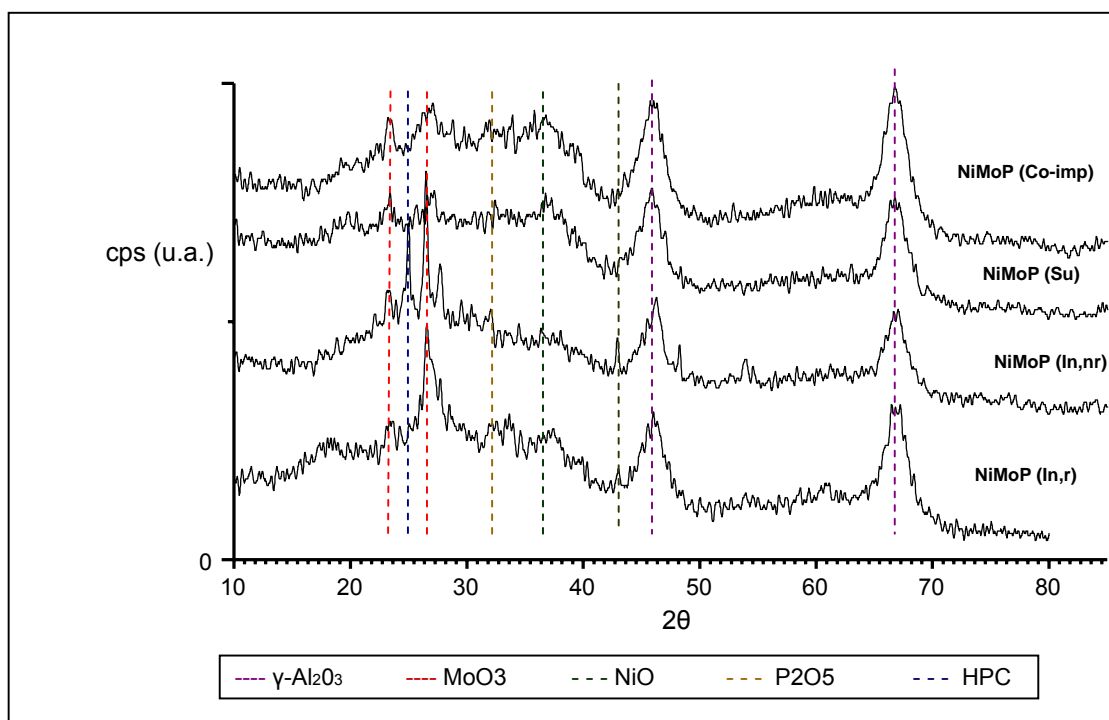


Figura 6.4 Difractogramas de catalizadores NiMoP.

Todas las muestras de catalizadores presentan los picos característicos de la fase cristalina de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $2\theta = 37^\circ, 46^\circ, 67^\circ$ ), sin llegar a observarse la presencia de  $\text{SiO}_2$  ( $2\theta = 21^\circ$ ), lo que indica que la sílice se encuentra dispersa y amorfa sobre la superficie de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

De acuerdo a lo reportado en la literatura<sup>[4]</sup>, los picos característicos de la estructura de Keggin del HPC de Ni, Mo y P se encuentran en la región de  $2\theta$  entre  $20\text{-}30^\circ$ , tal y como se observa en el catalizador preparado por intercambio iónico NiMoP(Int,nr). En el caso del catalizador NiMoP(In-r), se puede ver que hay una disminución de la intensidad de algunos de los picos característicos de la estructura de Keggin lo que sugiere que en este catalizador después de la impregnación en el soporte, la estructura puede destruirse parcialmente.



En los catalizadores preparados con HPA comercial y sal de nitrato de níquel (NiMoP (Co-imp) y Ni-MoP(Su) se puede observar que hay picos de baja intensidad en  $2\theta = 23.3$  y  $27.3^\circ$ , que pueden ser asignados a la presencia de  $\text{MoO}_3$  en pequeñas cantidades. Este resultado indica que después del proceso de calcinación la estructura de Keggin fue destruida con la consiguiente formación de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

#### 6.1.4 EVALUACIÓN CATALITICA. HDS DE 4,6-DMDBT.

El desempeño catalítico de las muestras preparadas se evaluó en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a una temperatura de  $325^\circ\text{C}$  y 1200 psi de presión durante 6 horas. La Figura 6.5 muestra la conversión de 4,6 DMDBT después de 3 horas de reacción con respecto al tiempo.

Nota: Las graficas mostradas de conversión de 4,6-DMDBT son hasta la tercera hora ya que a partir de la cuarta hora no se presentan cambios significativos de conversión entre los catalizadores, observándose un traslape de líneas.

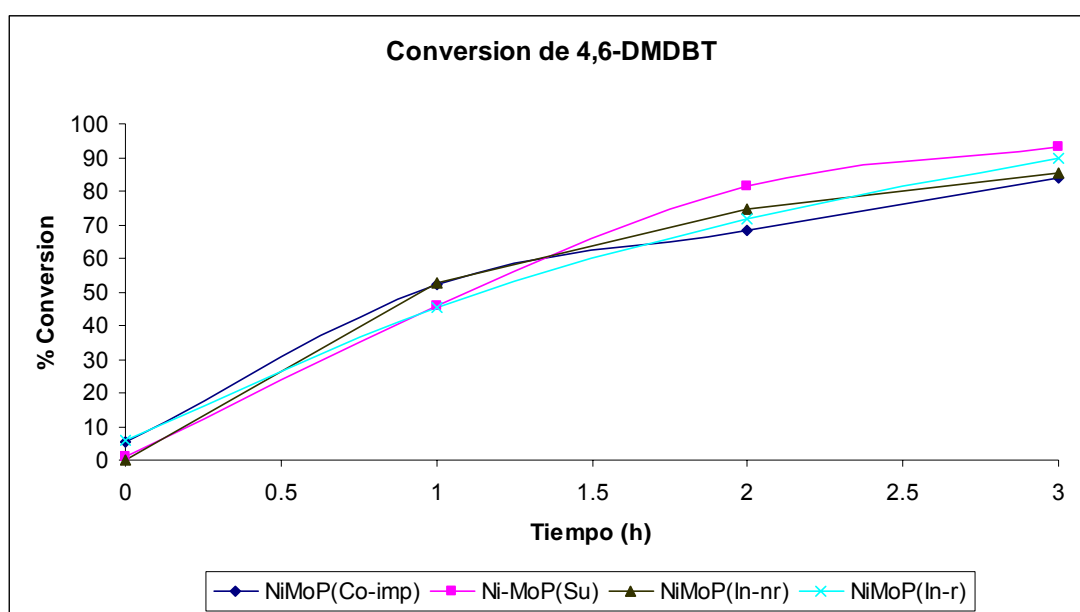


Figura 6.5. Conversión de 4,6-DMDBT con respecto al tiempo.  $T=325^\circ\text{C}$  y 1200 psi.





Los catalizadores que presentan mayor conversión de 4,6 DMDBT al término de tres horas de reacción (Ver Tabla 6.3) son Ni-MoP (Su) y NiMoP (In,r). Sin embargo, a la quinta hora de reacción el catalizador NiMoP (In,r) mejora la conversión de 4,6 DMDBT e incluso al término de la reacción (hora 6) la conversión es ligeramente mayor que la obtenida para el catalizador Ni-MoP(Su) (Ver tabla).

En las Tablas 6.3 y 6.4 se muestran los valores de conversión y las ppm de S después de 3 horas de reacción para cada uno de los catalizadores respectivamente.

Tabla 6.3 Conversión de 4,6-DMDBT ( $\theta=3$  y 6h,  $T=325^{\circ}\text{C}$  y  $P=1200\text{psi}$ )

<b>CATALIZADOR</b>	<b>CONVERSION (%)</b>	
	<b>3 h</b>	<b>6 h</b>
NiMoP (Co-imp)	83	98
Ni-MoP (Su)	92	99
NiMoP (In-nr)	85	99
NiMoP (In-r)	89	100

Tabla 6.4 ppm de S después de 3 h de reacción a  $T=325^{\circ}\text{C}$ , 1200 psi

<b>Catalizador</b>	<b>ppm S</b>	<b>ppm S</b>
	<b>3 h</b>	<b>6 h</b>
NiMoP (Co-imp)	147	14
Ni-MoP (Su)	77	12
NiMoP (In-nr)	167	11
NiMoP (In-r)	102	8

Debido a que los porcentajes de conversión de 4,6 DMDBT son prácticamente los mismos en todos los catalizadores preparados al término de 6 horas de reacción, el análisis de las rutas de reacción se efectuará a la tercera hora dónde se observan cambios en la conversión de 4,6 DMDBT.



#### 6.1.4.1 CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCIÓN

Para el cálculo de las constantes de rapidez de reacción se considerará la reacción de pseudo-primer orden <sup>[7]</sup> Los cálculos se presentan en el Apéndice B.1 En la Tabla 6.5 se muestran los valores obtenidos.

Tabla 6.5 Valores de constante de rapidez de reacción (n = 1).

CATALIZADOR	$k_{HDS} (h^{-1})$
NiMoP (Co-imp)	0.57
Ni-MoP (Su)	0.89
NiMoP (In-nr)	0.63
NiMoP (In-r)	0.72

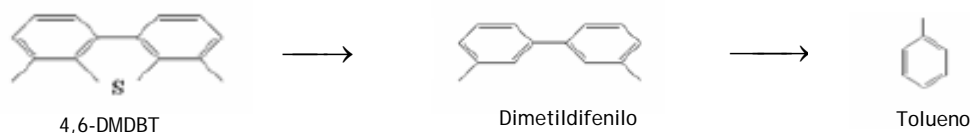
Los valores de la constante de rapidez de reacción muestran la siguiente tendencia:



#### 6.1.4.2. ANALISIS DE PRODUCTOS. SELECTIVIDAD

Los productos principales de la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT se establecen mediante dos rutas de reacción:

1. Desulfuración directa (DDS): Mediante esta ruta se obtiene el dimetildifenilo (DMDFL), el esquema de la reacción <sup>[10]</sup> se muestra a continuación.

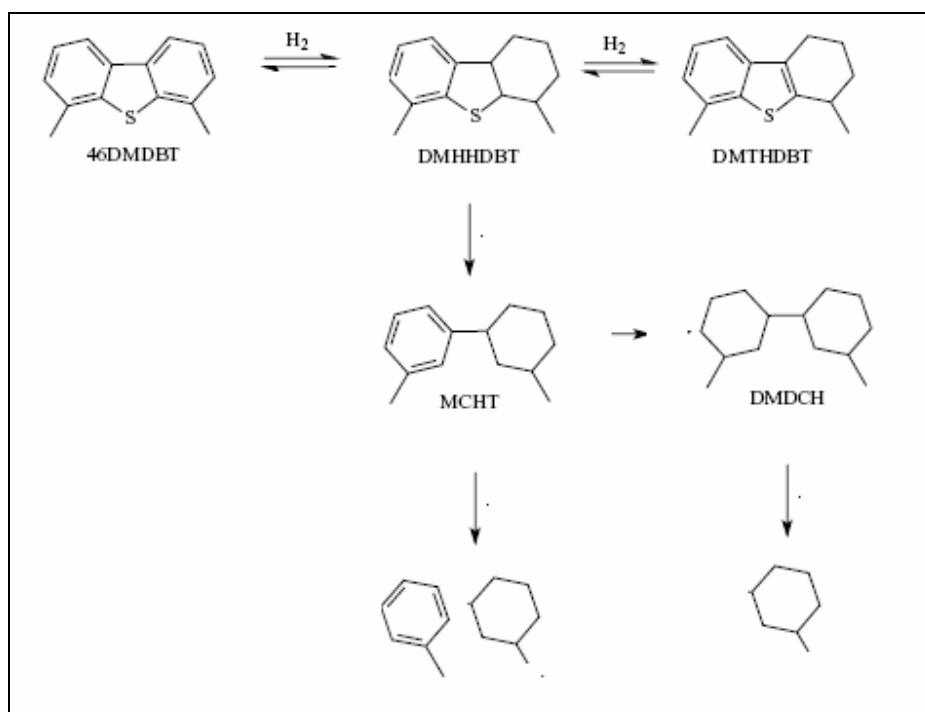




2. Hidrogenación (HYD): Para esta ruta se consideran los siguientes productos:

- Metilciclohexil tolueno (MCHT).
- Tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT).
- Hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT).
- Dimetildiciclohexilo (DMDCH).

El esquema de la reacción <sup>[10]</sup> se muestra a continuación:

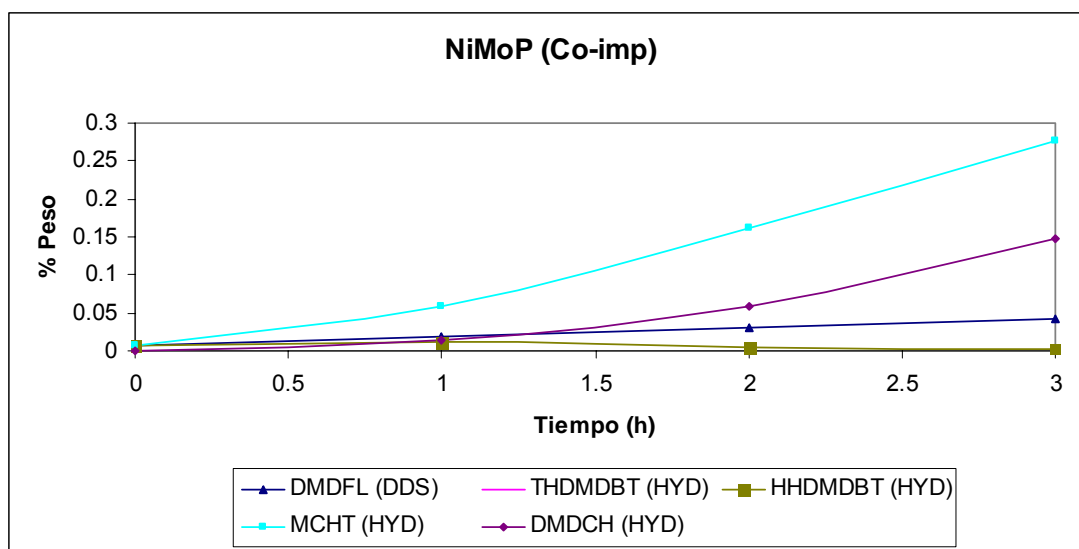


Los productos de reacción obtenidos para cada catalizador tanto de la ruta de desulfuración directa (DDS) como de la ruta de hidrogenación (HYD) con respecto al tiempo se muestran en las Figuras 6.6 a-d.

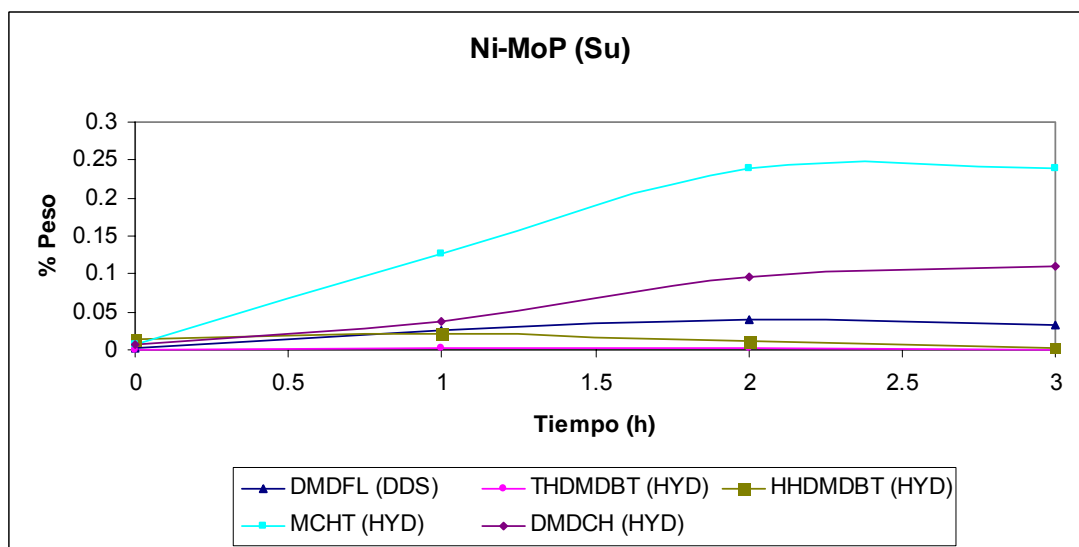
Cabe mencionar que con el propósito de establecer los compuestos presentes en el análisis cromatográfico, se generó un programa que determina el compuesto en función de su tiempo de retención (en algunos casos se utilizó el espectro de masas para identificar algún componente), este programa fue cargado previo al análisis de las muestras obtenidas.



a)

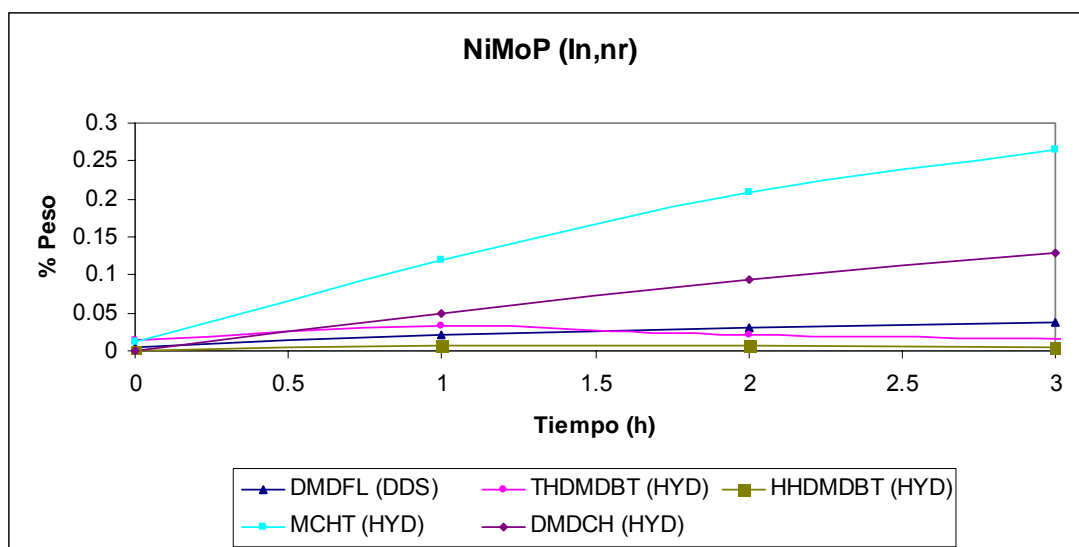


b)





c)



d)

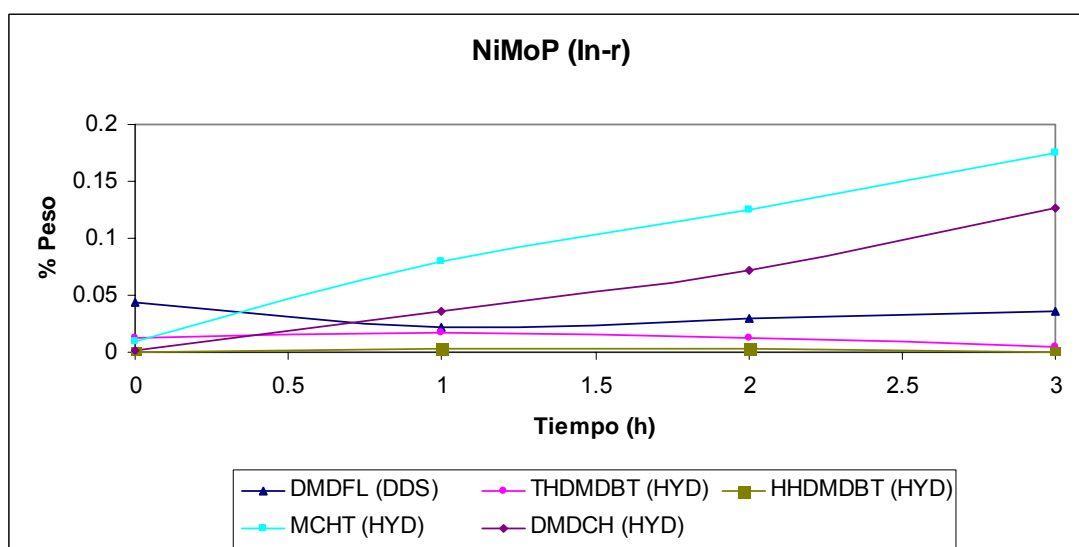


Figura 6.6. % en peso de productos provenientes de las rutas de DDS e HYD en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT a  $T=325^{\circ}\text{C}$  y 1200 psi.

De las Figuras 6.6 a-d se observa que en todos los catalizadores se favorece la formación de productos provenientes de la ruta de hidrogenación tales como MCHT y DMDCH, con mayor rendimiento para MCHT. Sin embargo, el catalizador Ni-MoP (Su) a la segunda hora de reacción presenta un máximo en la producción de MCHT a diferencia del resto de



los catalizadores, lo que indica que la ruta de hidrogenación (HYD) se ve mas favorecida que la ruta de desulfuración directa (DDS) (Ver Tabla 6.5), que a diferencia del resto de los catalizadores aun en la hora tres no se presenta este máximo.

Cabe mencionar, que el catalizador NiMoP (In,r) a la hora 0, cuando se alcanza la temperatura de reacción de 325°C, presenta un máximo en el producto proveniente de la ruta de DDS. Este comportamiento indica que la ruta de DDS se ve favorecida al inicio de la reacción.

Tabla 6.5 % en peso de productos provenientes de las rutas HYD y DDS (325°C, 1200 psi, decano), después de 3 horas de reacción.

CATALIZADOR	HYD (Hora = 3)	DDS (Hora = 3)
NiMoP (Co-imp)	0.298	0.041
NiMoP (Su)	0.350	0.030
NiMoP (In.nr)	0.409	0.036
NiMoP (In-r)	0.307	0.036

El cálculo de la relación HYD/DDS (relación de productos de la ruta de hidrogenación y la ruta de desulfuración directa) para una misma conversión de 4,6-DMDBT (40%) dará información acerca de la ruta que se está favoreciendo en cada catalizador

$$\theta = \frac{HYD_{40\%}}{DDS_{40\%}}$$



Tabla 6.6 Relación de productos provenientes de las rutas de HYD vs DDS al 40% de conversión de 4,6-DMDBT (325°C, 1200 psi, decano).

CATALIZADOR	HYD (40%)	DDS (40%)	$\theta$	Tol/MCH(40%)	Tiempo (40%)
				[%mol]	h
NiMoP (Co-imp)	0.065	0.015	4.2	1.17	0.73
Ni-MoP (Su)	0.166	0.023	7.1	1.42	0.87
NiMoP (In-nr)	0.166	0.018	9.2	1.08	0.75
NiMoP (In-r)	0.120	0.025	4.7	1.46	0.86

El catalizador que favorece notablemente la ruta de hidrogenación (HYD) frente a la desulfuración directa (DDS) es NiMoP (In-nr). Tomando en cuenta lo anterior se tiene que la relación Tol/MCH deberá ser 1, ya que la ruta de hidrogenación produce 1 mol de tolueno y un de metil ciclohexano. Como puede verse en la Tabla 6.6 para este catalizador, la relación Tol/MCH es 1.08 indicando que la HDS de 4,6 DMDBT se lleva a cabo preferencialmente bajo la ruta de hidrogenación.

### 6.1.5 Acidez superficial. Adsorción de piridina

Con objeto de conocer la acidez superficial en los catalizadores NiMoP sulfurados, se hicieron pruebas de adsorción de piridina y su análisis por espectroscopia de infrarrojo. De acuerdo a lo reportado en la literatura <sup>[32]</sup> la interacción de piridina ya sea con el soporte o las especies soportadas da lugar a la aparición de varias bandas debidas a especies de piridina: fisisorbida (PPy), coordinada en sitios ácidos de Lewis (PyL), protonada en sitios ácidos de Brønsted (PyB) y enlazada por puente de hidrógeno (HPy). La posición de las bandas IR antes mencionadas y su asignación se presenta en la Tabla 6.7

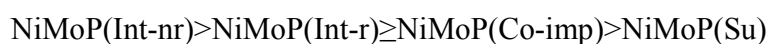


Tabla 6.7 Posición de bandas IR de los modos  $\nu_{19b}$  y  $\nu_{8a}$  de la vibración del anillo ( $\nu$  CCN) de la molécula de piridina.

Especies de Piridina	Vibración CCN del anillo piridina ( $\text{cm}^{-1}$ )	
	$\nu_{19b}$	$\nu_{8a}$
Coordinada (PyL)	1145-1460	1600-1633
Protonada (PyB)	1530-1550	1630-1640
Puente de hidrógeno (HPy)	1440-1447	1580-1600
Fisisorbida (PPy)	1435 y 1445	1585

La Figura 6.7, muestra los espectros IR de los catalizadores después de la adsorción de piridina. Con el objeto de eliminar las especies de piridina fisisorbidas, en esta figura solamente se presentan los espectros obtenidos después de evacuar a  $100^{\circ}\text{C}$ , es decir estarán presentes las especies de piridina quimisorbidas y protonadas.

En la Figura 6.7 para todos los catalizadores se observa la presencia de bandas intensas localizadas en  $1445$  y  $1467\text{ cm}^{-1}$  asignadas al modo  $\nu_{19b}$  y en la región de  $1603$ - $1615\text{ cm}^{-1}$  provenientes del modo  $\nu_{8a}$ . Ambos modos de vibración son característicos de especies de piridina coordinada en sitios ácidos de Lewis. Entre mayor sea la frecuencia del modo  $\nu_{8a}$  mayor será la fuerza del sitio ácido de Lewis. Por lo tanto, la fuerza ácida (cuantificada en área bajo cada pico) de Lewis presente en los catalizadores NiMoP sigue la tendencia:



En lo referente a las especies de piridina protonada (PyB), se observan bandas de baja intensidad en la región de  $1535$ - $1551\text{ cm}^{-1}$  correspondientes al modo de vibración  $19b$  y bandas de mayor intensidad en la región de  $1642$ - $1648\text{ cm}^{-1}$  para el modo de vibración  $8a$ .



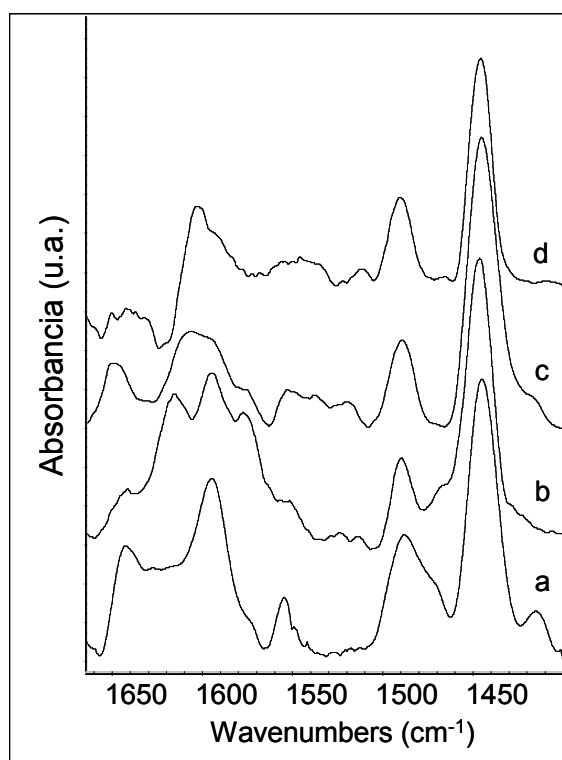


Figura 6.7. Espectros FTIR con piridina adsorbida a T=100 °C ev en catalizadores sulfurados (a) NiMoP (Int-r), (b) NiMoP (Int-nr), (c) NiMoP(Co-imp), (d) NiMoP (Su).

Tabla 6.8 Intensidad de las bandas asociadas a sitios ácidos de Lewis y Brönsted

CATALIZADOR	Sitios Brönsted	Sitios Lewis
	$I_{1545\text{cm}^{-1}}$	$I_{1444\text{cm}^{-1}}$
NiMoP(Co-imp)	0.004	0.028
NiMoP(Su)	0.045	0.230
NiMoP(In-nr)	0.032	0.230
NiMoP(In-r)	0.011	0.084

Al comparar los resultados de la Tabla 6.8 en lo referente a sitios ácidos de Lewis con los obtenidos de los productos de hidrogenación (Tabla 6.6) se observa que existe la misma tendencia.





Con el objeto de analizar si existe un cambio significativo en la acidez superficial después del tratamiento de activación del catalizador (sulfuración), se realizó la adsorción de piridina en la muestra NiMoP(Int-r) en estado sulfurado y oxidado. Los resultados obtenidos se presentan en la Figura 6.8. En esta Fig. se observa que se tiene el mismo número de bandas entre un catalizador y otro con ligeros corrimientos en las bandas asignadas a piridina coordinada (Lewis) y protonada (Brönsted). La relación de intensidades  $I_{1444\text{cm}^{-1}}/I_{1545\text{cm}^{-1}}$ , entre el catalizador oxidado y sulfurado es 4.2 y 4.9 respectivamente. Este cálculo indica que se tiene prácticamente el mismo número de sitios ácidos antes y después del proceso de activación.

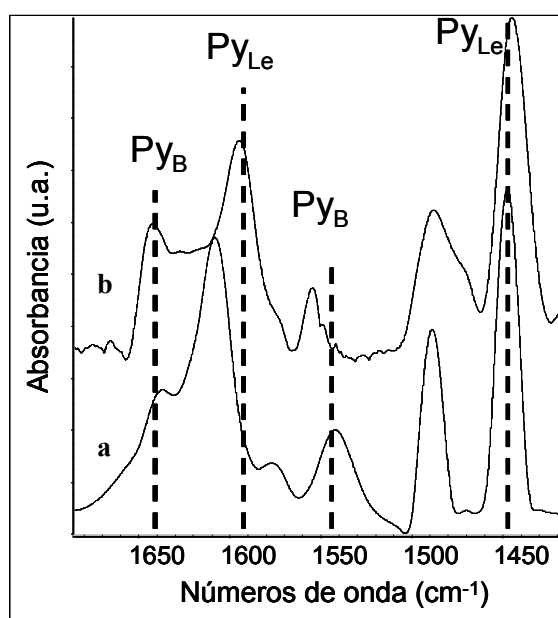
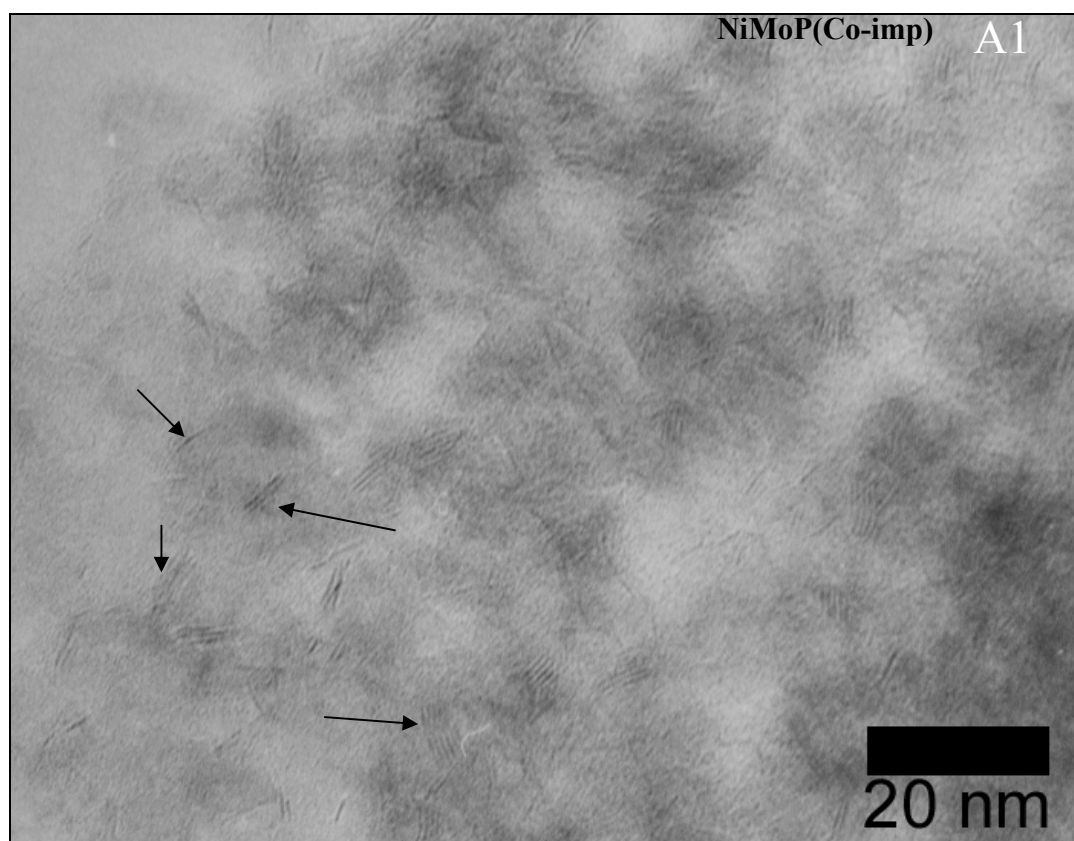


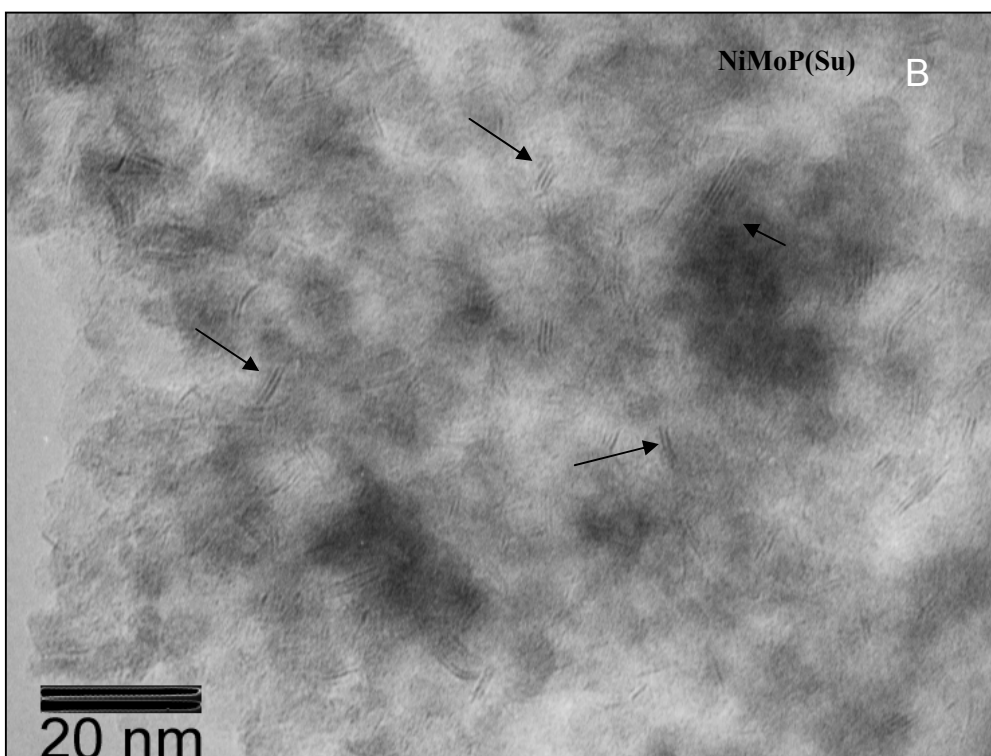
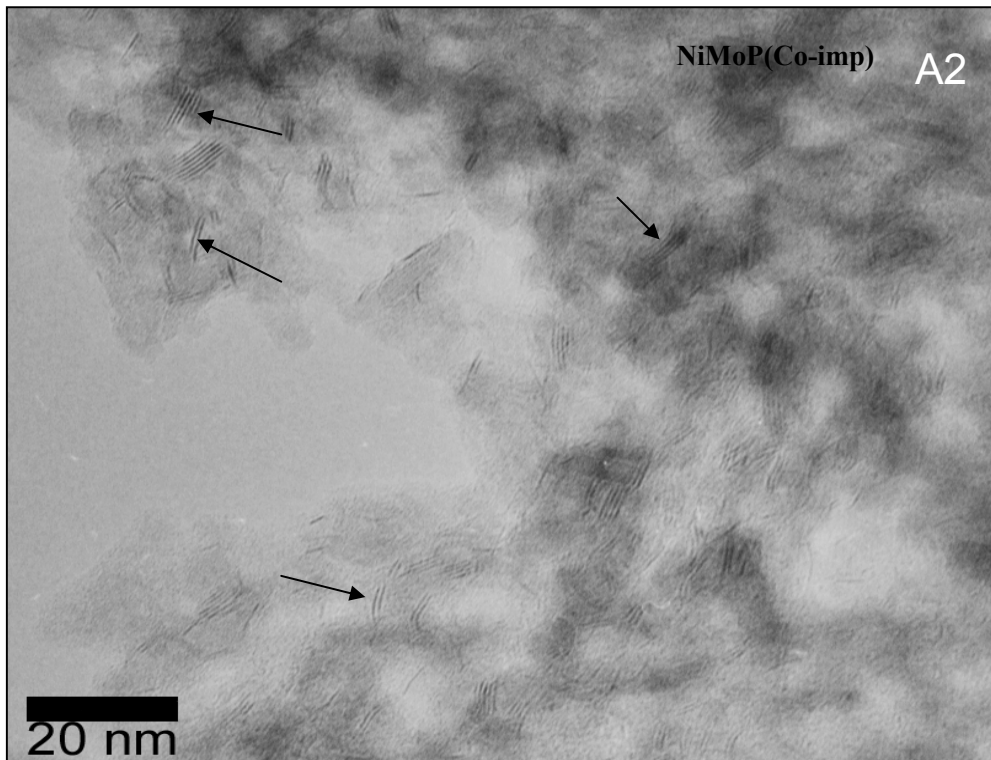
Figura 6.8. Espectros FTIR con piridina adsorbida después de evacuar a  $T=100\text{ }^{\circ}\text{C}$  en NiMoP (Int-red), (a) Catalizador oxidado, (b) Catalizador sulfurado.

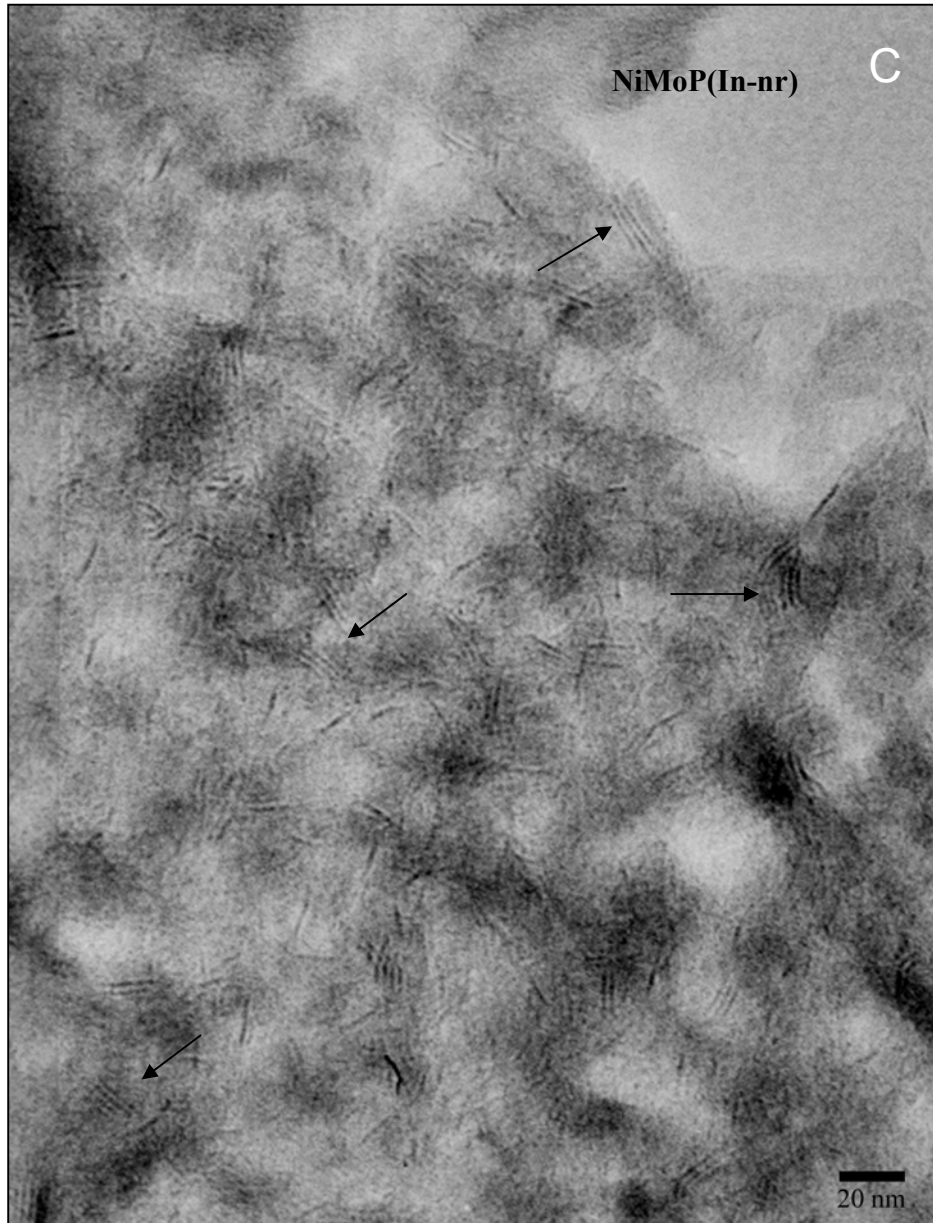


### 6.1.6 Microscopía Electrónica de Transmisión. Dispersión

El desempeño de los catalizadores de HDS basados en sulfuros de molibdeno depende de la morfología de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  [30], por lo que se requiere el análisis de esta morfología. Con este objetivo se aplicó la microscopía electrónica de transmisión de alta resolución. Esta técnica es una herramienta poderosa para estudiar la morfología y el grado de apilamiento de la fase activa. Las micrografías representativas de las muestras bajo estudio se presentan en las Figuras 6.9 (A,B,C,D), donde se observan principalmente los bordes de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  en los diferentes catalizadores orientados a lo largo o casi paralelos a la dirección del haz de electrones. La distancia interplanar de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  es de aproximadamente 0.62 nm.







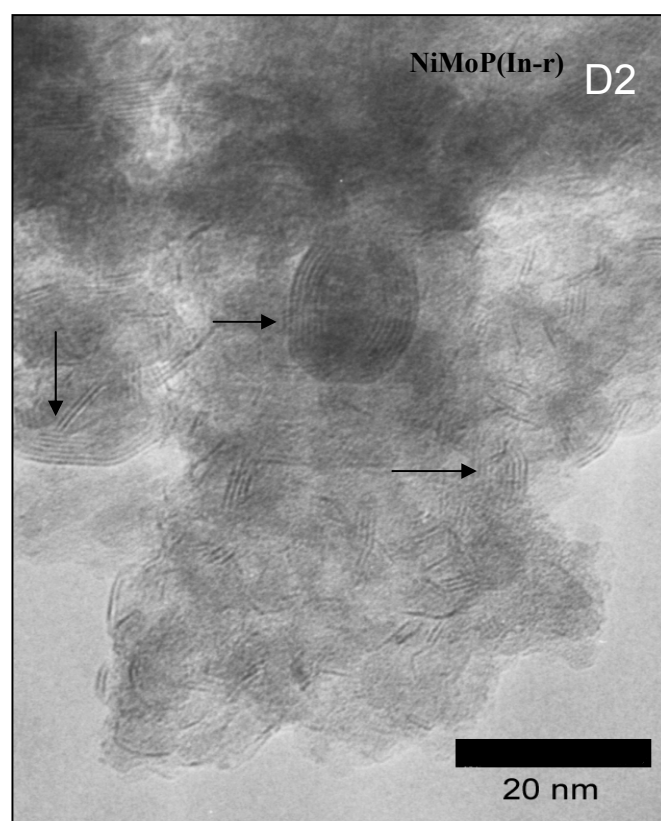
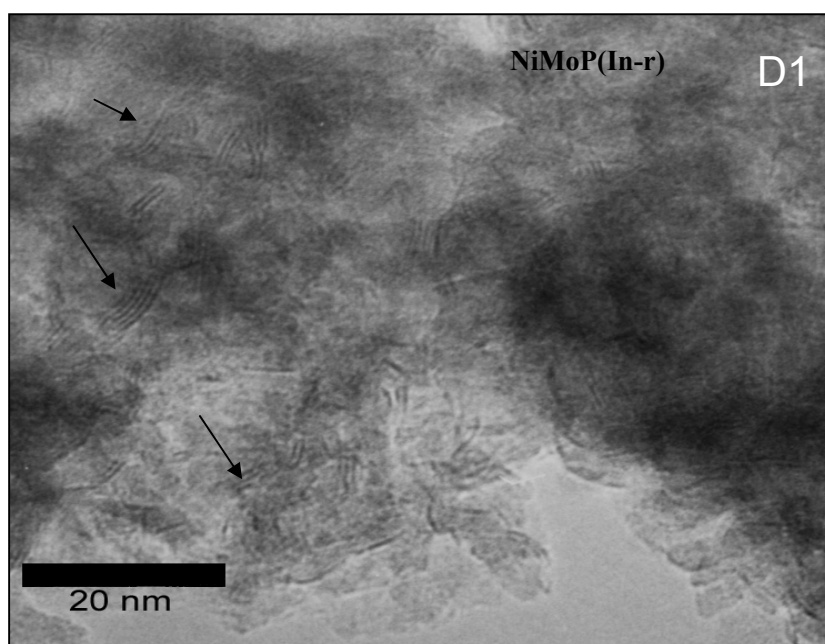


Figura 6.9 Micrografías de los catalizadores A) NiMoP(Co-imp), B) NiMoP(Su), C) NiMoP(Int-nr), D1-D2) NiMoP(Int-r). Las flechas señalan los cristalitas de MoS<sub>2</sub>.



Es evidente que existen diferencias en el arreglo de los cristalitas de  $\text{MoS}_2$  entre los catalizadores empleados. En todas las muestras sintetizadas existe la presencia de estructuras NiMoS tipo I (una capa) y tipo II (más de dos capas)<sup>[31]</sup>. De acuerdo al estudio estadístico (Ver apéndice (Figura 6.10) el catalizador NiMoP (In-r) presenta mayor apilamiento (D2) (Ver Tabla 6.6).

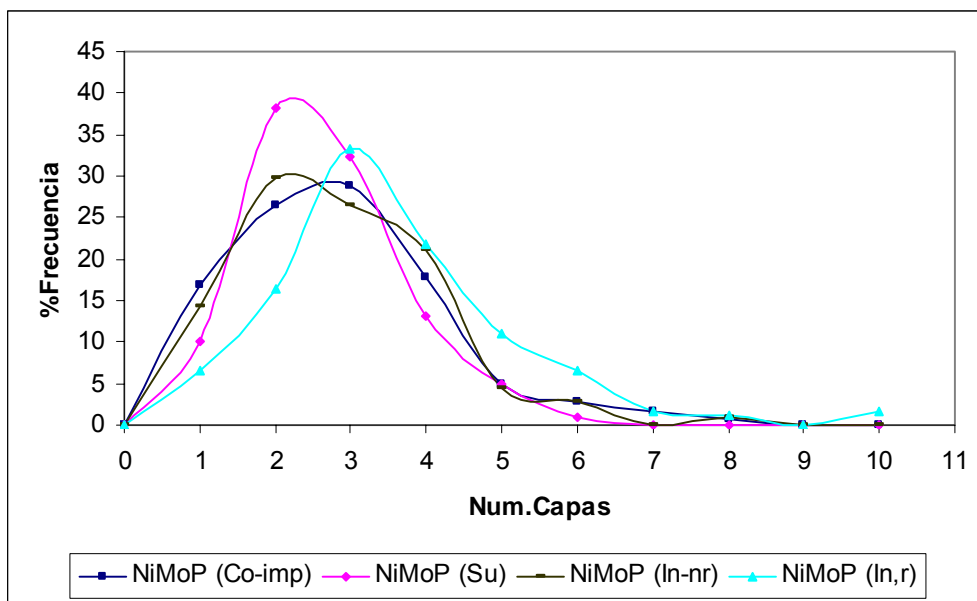


Figura 6.10 Distribución de número de capas de catalizadores NiMoP.

Tabla 6.8 Numero de capas promedio de los catalizadores NiMoP

CATALIZADOR	n
NiMoP (Co-imp)	2.8
NiMoP (Su)	2.6
NiMoP (Int-nr)	2.7
NiMoP (Int,r)	3.6



Lo anterior nos indica que el método de impregnación está influyendo en el grado de apilamiento (dispersión) de los cristalitas de MoS<sub>2</sub>. En el caso del catalizador preparado por impregnación sucesiva, NiMoP (Su), éste presenta menor apilamiento con respecto al resto de los catalizadores que fueron preparados por el método de coimpregnación.

Estos resultados están de acuerdo con lo reportado por Grivobal y col. <sup>[5]</sup> donde observan apilamientos mayores a los obtenidos con catalizadores convencionales. Por otra parte el catalizador NiMoP (In-r), presenta mayor apilamiento posiblemente originado por el tamaño de la molécula de HPC como ya se había observado por fisisorción de nitrógeno, ésta no puede penetrar en los poros más pequeños del soporte aglomerándose en la entrada de los mismos con la consiguiente disminución del área específica.

De los resultados anteriores se puede decir que el uso de heteropoliácidos y sus sales pueden ser utilizados como compuestos precursores en la preparación de catalizadores de HDS con resultados promisorios ya que en todos los casos la conversión de 4,6-DMDBT al término de 6 horas de reacción fue casi del 100%.

El análisis de productos provenientes de las rutas de hidrogenación y desulfuración directa a una conversión del 40% mostró que el catalizador que favorece la ruta de hidrogenación es NiMoP(In-nr) y el de menor contribución de productos a esta ruta es NiMoP(Co-imp). De acuerdo con lo reportado en la literatura<sup>[33]</sup>, la ruta de hidrogenación se ve favorecida cuando se tienen estructuras de MoS<sub>2</sub> apiladas (mayores a dos capas) en las cuales la capa superior presenta sitios con carácter metálico llamados sitios “brim” involucrados en las reacciones de hidrogenación como ha sido demostrado por Topsoe<sup>[30]</sup>

Los resultados de las micrografías muestran que en los catalizadores NiMoP(In-nr), NiMoP(Su) que presentan un apilamiento intermedio de ~2.6 capas son los que proporcionan mayor % de productos provenientes de la ruta de hidrogenación (Ver tabla 6.9). Por el contrario en los catalizadores NiMoP(In-Co-Imp y In-r) con mayor y menor apilamiento al mostrado por los catalizadores anteriores, 2.1 y 3.6 capas respectivamente, la ruta de de hidrogenación no se favorece. Lo anterior indica que para promover la ruta de hidrogenación necesaria en la HDS de 4,6 DMDBT se deben tener un balance entre





apilamiento y dispersión. El apilamiento adecuado para lograr este objetivo parece ser de entre 2.5 y 3 capas.

Tabla 6.9 % en peso de productos provenientes de las rutas HYD y DDS (325°C, 1200 psi, decano), y numero de capa promedio (n).

<b>Catalizador</b>	<b>HYD (Hora = 3)</b>	<b>DDS (Hora = 3)</b>	<b>Numero de capa (n)</b>
NiMoP (Co-imp)	0.298	0.41	2.8
NiMoP (Su)	0.35	0.03	2.6
NiMoP (In,nr)	0.409	0.036	2.7
NiMoP (In,r)	0.307	0.036	3.6

De acuerdo al esquema de reacción de HDS de 4,6 DMDBT, la reacción se lleva a cabo además de la ruta de hidrogenación (HYD), por isomerización (ISOM) y desulfurización directa (DDS). Para evaluar la contribución de estas dos últimas rutas se realizó el cálculo de la relación Tol/MCH que permite obtener una idea acerca de la producción de tolueno (DDS+ISOM) y metilciclohexano (HYD). Los valores obtenidos indican que para el catalizador NiMoP(In-nr) la ruta de conversión de 4,6 DMDBT es prácticamente vía HYD ya que la relación es cercana a 1.

Por otra parte, para el catalizador NiMoP(Su) donde la relación Tol/MCH (Ver tabla 6.6) es de 1.42 aquí se tiene una producción extra de tolueno que puede provenir de DDS o ISOM. Esta producción de tolueno es posible provenga de la ruta de ISOM ya que este catalizador exhibe el mayor número de sitios ácidos de Bronsted y de acuerdo a estudios previos de la literatura, esta ruta se favorece con la acidez tipo Bronsted. Sin embargo para el catalizador NiMoP(In-r) la producción de tolueno observada (1.46) no puede ser atribuida solamente al favorecimiento de la ruta de ISOM ya que este catalizador presenta bajo número de Brönsted (resultados de adsorción de piridina) por lo que la producción de tolueno se asigna al incremento de la ruta de DDS. Este comportamiento también es observado para el catalizador NiMoP(Co-imp), donde Tol/MCH es 1.17.



En resumen para hidropresar moléculas del tipo de los alquil dibenzotiofenos sustituidos tales como el 4,6-DMDBT se debe aumentar principalmente la ruta de hidrogenación. Los catalizadores sintetizados en el presente trabajo que cumplen con este requisito son NiMoP(Su) y NiMoP(In-nr). Sin embargo, cabe hacer mención que este último catalizador tiene un contenido de Ni aproximadamente 2.5 veces menor que NiMoP(Su) evidenciando que el uso de sales de heteropoliácidos en la preparación de catalizadores de HDS aumenta el número de estructuras tipo NiMoS y por consiguiente la actividad de estos catalizadores.

Como se puede mostrar en la tabla 6.10 se observa un incremento en la actividad al utilizar fósforo, ya que al termino de tres horas de reacción el catalizador que no contiene fósforo (NiMo) tiene mas del doble de azufre (233 ppm) con respecto al catalizador NiMoP(0.5) preparado a partir de las sales convencionales de heptamolibdato de amonio, nitrato de níquel y acido fosfórico, con un 0.5 % en peso de fósforo como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, y con respecto al catalizador NiMoP(Su) (0.6) preparado a partir del heteropoliácido comercial H3PMo12O40 y nitrato de níquel, con un 0.65 en peso de fósforo como P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, el catalizador NiMo presenta mas del triple de azufre (ppm) con respecto a este último, por otra parte se observa una mayor actividad del catalizador NiMoP (Su) con respecto al NiMoP(0.5), por le que se concluye que al utilizar el fósforo se incrementa la actividad en HDS, y también notamos que el uso de heteropolicompuestos os da una mayor actividad con respecto a los catalizadores preparados convencionalmente (NiMoP(0.5)).

Tabla 6.10 ppm de S despues de 3 horas de reaccion a T=325°C, 1200 psi

CATALIZADOR	S (ppm)
NiMo	233
NiMoP(0.5)	101
NiMoP(Su) (0.6)	77



---

# CONCLUSIONES 7



## CONCLUSIONES.

- Se obtuvo un recubrimiento óptimo de sílice sobre la superficie eliminando así los grupos hidroxilos en especial los asociados a la banda 3775 cm<sup>-1</sup> (grupos hidroxilos unidos a aluminio tetraédrico).
- El % de sílice prácticamente no afecta las propiedades texturales del soporte.
- El método de empleo en la síntesis de los catalizadores influyó en las propiedades del catalizador:
  - Los catalizadores preparados a partir de heteropoliácidos mediante los métodos de coimpregnación [NiMoP (Co-imp)] e impregnación sucesiva [NiMoP (Su)] no presentaron una pérdida de área específica significativa. Por el contrario los preparados a partir del método de coimpregnación a partir de la sal de heteropoliácido obtenido por intercambio iónico mostraron un decremento considerable en el área específica, siendo este mayor para el catalizador NiMoP (In-r).
  - Mayor dispersión de los metales en los catalizadores NiMoP (Su) y NiMoP (Co-imp).
  - Destrucción parcial de las sales de heteropoliácidos con estructura de Keggin en el catalizador NiMoP (In-nr) y destrucción de la sal (Keggin) en el catalizador NiMoP (Co-imp) y NiMoP (Su), originando ligera formación de fases cristalinas de MoO<sub>3</sub> y P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

En cuanto al desempeño catalítico de los catalizadores NiMoP/SiO<sub>2</sub>(10%)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, éstos muestran resultados prometedores ya que en todos los casos la conversión de 4,6-DMDBT al término de 6 horas de reacción fue casi del 100%. El análisis de la selectividad de los productos en las primeras horas de reacción (3 horas) hacia las rutas conocidas dentro del esquema de HDS (HYD, DDS e ISOM) indica que el catalizador que favorece la ruta de hidrogenación es NiMoP(In-nr) y el de menor contribución de productos a esta ruta es NiMoP(Co-imp). El aumento de la ruta de hidrogenación en los catalizadores se asigna a la mayor formación de estructuras tipo NiMoS II (apilamiento de ~2.6).



Como se mencionó anteriormente, la HDS de 4,6-DMDBT se llevó a cabo principalmente por la ruta de hidrogenación en todos los casos. Sin embargo, en el catalizador NiMoP(Su) la producción extra de tolueno indica que se tiene un aumento en las rutas de DDS e ISOM, asignándose principalmente a la ruta de ISOM ya que este catalizador presenta un mayor número de sitios ácidos de Brönsted, sitios que favorecen la isomerización de la molécula de 4,6-DMDBT. Por el contrario, en el catalizador NiMoP(In-r) la producción de tolueno observada (1.46) no se puede atribuir solamente al favorecimiento de la ruta de ISOM ya que este catalizador presenta bajo número de sitios Brönsted por lo que la producción de tolueno se asigna al incremento de la ruta de DDS. Este comportamiento también es observado para el catalizador NiMoP(Co-imp), donde Tol/MCH es 1.17.

La contribución de cada ruta a la desulfurización depende de las condiciones de reacción y del tipo de catalizador utilizado. Los resultados obtenidos permiten concluir que el uso de heteropoliácidos y sus sales permiten obtener catalizadores de HDS en los que además de favorecer la ruta de hidrogenación se puede incrementar la conversión mediante la promoción de las rutas de ISOM y DDS. Aunado a lo anterior, es posible obtener un catalizador NiMoP con la misma actividad en el que la relación de promotor de Ni a Mo es 2.5 veces menor. Este resultado pone en evidencia que la estrecha interacción existente entre los metales Mo, Ni y P presentes en la unidad de Keggin favorece la formación de estructuras tipo CoMoS II con un grado de apilamiento y dispersión balanceados dando como resultado catalizadores más activos.



---

# BIBLIOGRAFIA



---

## BIBLIOGRAFIA.

- ❖ [1] Hydrodesulfurization of 4,6.methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study.  
Meille V., E. Schultz.  
Applied Catalysis 187 2 (1999) 179
  
- ❖ [2] Influence of phosphorus on the properties of alumina – based hydrotreating catalysts.  
Ryuichiro Iwamoto, Jean Grimblot.  
Advances in Catalysis 44 (2000) 417-503.
  
- ❖ [3] Mössbauer emission studies of calcined Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts: Catalytic significance of precursor.  
Carsten Wivel, Bjerne S. Clausen  
Journal of Catalysis 87 (1984) 497-503.
  
- ❖ [4] Alumina supported HDS catalysts by impregnation with a new heteropolycompounds. Comparison with catalysts prepared by conventional Co-Mo-P coimpregnation.  
A. Grivobal, P. Blanchard, E. Payen.  
Catalysis Today 45 (1998) 277-283
  
- ❖ [5] Hidrotreatment catalysts prepared with heteropolicompund: Characterisation of the Oxidic Precursors.  
A. Grivobal, P. Blanchard.  
Journal of Catalysts 188 (1999) 102-110
  
- ❖ [6] Preparation of hydrodesulfurization catalysts by impregnation of alumina with new heteropolicompounds.  
Anne Grivobal.  
Chemistry Letter 1997



- 
- ❖ [7] Tesis de maestría (2006) presentado por M.I. José Felipe Sánchez Minero (Facultad de Química, UNAM).
  
  - ❖ [8] An overview of new approaches to deep desulfurization for ultra-clean gasoline, diesel fuel and jet fuel.  
Chunshan Song  
Catalysis Today 86 (2003) 211-263
  
  - ❖ [9] Sulfur in fuels more stringent sulfur specifications for fuels are driving innovation  
Applied Catalysis 248 (2003) 1-7
  
  - ❖ [10] Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization.  
G.Perot  
Catalysis Today 86 (2003) 111-128
  
  - ❖ [11] Influence of zeolite acidity on thiophene hydrodesulfurization activity.  
W.J.Welters  
Applied Catalysts 119 (1994) 253
  
  - ❖ [12] Effect of phosphorus on activity of hydrotreating catalysts of Maya heavy crude  
S.K.Maity, J.Ancheyta.  
Catalysis Today 109 (2005) 42-48
  
  - ❖ [13] Effect of phosphorus on the surface of alumina-support nickel-molybdenum catalysts for hydrodesulphurization.  
A.Spojakina, S.Damyanova  
Applied Catalysts 56 (1989) 163





- 
- ❖ [14] The  $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  interaction: Influence of phosphorus on  $\text{MoO}_3$  impregnation and reactivity in thiophene HDS.  
Jenny M. Lewis y Ronald A. Kydd  
Journal of Catalysis 136 (1992) 478
  
  - ❖ [15] High-resolution electron microscopy of phosphorus containing  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrotreating catalysts.  
J. Ramirez, V.M. Castaño  
Applied Catalysts 83 (1992) 251
  
  - ❖ [16] Heteropolyacid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization.  
Racheel Shafi.  
Applied Catalysis 204 (2000) 251-256
  
  - ❖ [17] Supported Keggin type heteropolycompounds for ecofriendly reactions.  
L.R. Pizzio, P.G. Vázquez  
Applied Catalysis 256 (2003) 125-139
  
  - ❖ [18] T. Okhura, N. Mizuno  
Advances in Catalysts 41 (1996) 113
  
  - ❖ [19] Acidity of Keggin-Type heteropolycompounds evaluated by catalytic probe reactions, sorption microcalorimetry, and density functional quantum chemical calculations.  
Billy B. Bardin  
J. Phys. Chem. B 102 (1998) 10817-10825
  
  - ❖ [20] Alumina supported HDS catalysts prepared by impregnation with new heteropolycompounds  
A. Griboval, P. Blanchard, Study Surface Science Catalysis 106 (1997) 181



- 
- ❖ [21] HDS of dibenzothiophene over polyphosphates supported on mesoporous silica.  
B.Pawlee, S.Damyanova.  
Journal of Catalysis 223 (2004) 86-97
  
  - ❖ [22] Heteropoly acid precursor to a catalyst for dibenzothiophene hydrodesulfurization.  
Racheel Shafi, M.Rafiq H  
Applied Catalysis 204 (2000) 251-256
  
  - ❖ [23] Vibrational Investigation of polyoxometalates, 2. Evidence for anion-anion interactions in molybdenum (VI) and Tungsten (VI) compounds related to the kegglin structure.  
Claude Rocchiccioli, L. Fournier.  
Inorganic Chemistry 22(2) (1983) 207
  
  - ❖ [24] Catalysis by heteropolycompounds. V. The reduction mechanism of  $H_3PMO_{12}O_{40}$   
Noritaka Mizuno, Koichi Katamura  
Journal of Catalysis 83 (1983) 384-392
  
  - ❖ [25] New insight in the preparation of alumina supported hydrotreatment oxid precursor: A molecular approach  
P. Blanchard, A. Griboval  
Applied Catalysts 322 (2007) 33-45
  
  - ❖ [26] Catalysis by heteropolyacids and multicomponents polyoxometals in liquid phase reactions.  
Ivan V. Kozhevnikov  
Chemical Reviews 98 (1998) 171-198



- 
- ❖ [27]  $^{17}\text{O}$  NMR determination of proton sites in solid heteropoly acid  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$   
 $^{31}\text{P}$ ,  $^{29}\text{Si}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR, FTIR and XRD study of  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  and  $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$   
supported on carbon.  
Ivan V. Kozhevnikov  
Catalysis Letters 27 (1994) 187
  
  - ❖ [28] Concentration of hydroxyl groups on silica monolayer solid acid catalyst.  
Katada N. Fujii  
Journal of Catalysis 186 (1999) 478-480
  
  - ❖ [29] Silica-Alumina-supported transition metal sulphide catalysts for deep  
hydrodesulphurization.  
Fierro J.L.G , Pawelee B.  
Catalysis Today 86 (2003) 73-85
  
  - ❖ [30] The role of Co-Mo-S type structures in hydrotreating catalysts.  
Henrik Topse  
Applied Catalysis 322 (2007) 3-8
  
  - ❖ [31] Catalytic activities of NiMo and CoMo/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  of variable Ni and Co contents  
for the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene.  
Takaaki Isoda.  
Applied Catalysis 150 (1997) 1-11
  
  - ❖ [32] M. Breysse, G. Berhault, S. Kasztelan, M. Lacroix, F. Maugé, G. Perot  
Catalysis Today 66 (2001) 15
  
  - ❖ [33] The role of reaction pathways and support interactions in the development of  
high activity hydrotreating catalysts.  
Knudsen K.G., Topsoe H.



---

# APENDICE



## A.1 PREPARACION DEL SOPORTE.

Datos:

$$PM_{Al_2O_3} = 101.96 \text{ g/mol}$$

$$PM_{SiO_2} = 60.08 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Si(OC_2H_5)_4} = 208.33 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Si(OC_2H_5)_4} = 0.934 \text{ g/ml}$$

La secuencia de cálculo es el siguiente:

1. Establecer la cantidad de  $Al_2O_3$  y  $SiO_2$  presente en el soporte, en por ciento en peso (% wt).
2. Determinar la cantidad necesaria de tetraortosilicato ( $Si(OC_2H_5)_4$ ).

$$V_{Si(OC_2H_5)_4} = W_{Al_2O_3} \frac{\% \text{ wt}_{SiO_2}}{\% \text{ wt}_{Al_2O_3}} \frac{PM_{Si(OC_2H_5)_4}}{PM_{SiO_2}} \frac{1}{\rho_{Si(OC_2H_5)_4}}$$



## A.2 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES Ni-MoP (Sucesiva) y NiMoP (Co-impregnado).

La carga de molibdeno (Mo) en los catalizadores es de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>, utilizando para ello el heteropoliácido comercial H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (HPA).

Datos:

$$PM_{HPA} = 1826.29 \text{ g/mol}$$

$$PM_{MoO_3} = 144 \text{ g/mol}$$

$$PM_{NN} = 291 \text{ g/mol}$$

$$V_{AFORE} = 5 \text{ ml}$$

La secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

$$W_{SOPORTE} = \text{Peso de la muestra a impregnar (g).}$$

$$A_{SOPORTE} = \text{Área específica del soporte (207.034x10<sup>18</sup> nm<sup>2</sup>/g).}$$

$$V_{PORO} = \text{Volumen de poro del soporte (0.8395 ml/g soporte).}$$

2. Determinar la cantidad necesaria de heteropoliácido necesaria para impregnar

$$W_{HPA} = \frac{2.8 \text{ atom}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SOPORTE}}{1 \text{ gsop}} \frac{1 \text{ molMo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \frac{1 \text{ molHPA}}{12 \text{ molMo}} \frac{PM_{HPA}}{1 \text{ molHPA}} \frac{V_{AFORE}}{V_{PORO}}$$

3. Determinar el porcentaje de MoO<sub>3</sub> (%wt MoO<sub>3</sub>) por gramo de soporte.

$$W_{MoO_3} = \frac{2.8 \text{ atom}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SOPORTE}}{1 \text{ gsop}} \frac{1 \text{ molMo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \frac{1 \text{ molMoO}_3}{1 \text{ molMo}} \frac{PM_{MoO_3}}{1 \text{ molMoO}_3}$$

Sustituyendo datos obtenemos el peso de MoO<sub>3</sub> (W<sub>MoO<sub>3</sub></sub>) por gramo de soporte

$$W_{MoO_3} = 0.1388 \text{ g}$$

$$\% \text{ wt}_{MoO_3} = \frac{W_{MoO_3}}{1 \text{ gsop} + W_{MoO_3}} \times 100$$



Sustituyendo datos obtenemos que el porcentaje de MoO<sub>3</sub> (%wt MoO<sub>3</sub>) por gramo de soporte es:

$$\%wt MoO_3 = \mathbf{12.2\% \text{ en peso}}$$

NOTA: El dato anterior se utilizara para la preparación de los cuatro catalizadores restantes.

- Determinar la cantidad de Nitrato de Níquel hexahidratado (NN) necesaria la relación Ni/Ni+Mo = 0.4  
Ni = 0.666 Mo

$$W_{NN} = \frac{2.8 \text{ atom}}{1 \text{ nm}^2} \frac{A_{SOPORTE}}{1 \text{ gsop}} \frac{1 \text{ mol Mo}}{6.023 \times 10^{23} \text{ atom}} \frac{0.666 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol Mo}} \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Ni}} \frac{PM_{NN}}{1 \text{ mol NN}} \frac{V_{AFORE}}{V_{PORO}}$$

- Determinar la cantidad de solución impregnante sobre el catalizador.

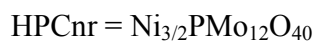
$$V_{SOLN} = (W_{SOPORTE})(W_{PORO})$$



### A.3 PREPARACION DE LOS CATALIZADORES NiMoP(Intercambiado,nr) y NiMoP(Intercambiado,red).

La carga de molibdeno (Mo) es equivalente al 12.2% en peso como MoO<sub>3</sub>

Nomenclatura empleada:



Datos:

$$\text{PM}_{\text{HPCnr}} = 1910.29 \text{ g/mol}$$

$$\text{PM}_{\text{HPCred}} = 1969 \text{ g/mol}$$

La secuencia de cálculo es la siguiente:

1. Establecer los siguientes datos:

$W_{\text{SOPORTE}}$  = Peso de la muestra a impregnar (g).

$V_{\text{PORO}}$  = Volumen de poro del soporte (0.8395 ml/g soporte).

2. Determinar la cantidad en peso de MoO<sub>3</sub> ( $W_{\text{MoO}_3}$ ) a partir del **12.2 %** en peso de MoO<sub>3</sub>.

$$12.2 = \frac{W_{\text{MoO}_3}}{W_{\text{SOPORTE}}}$$

3. Determinar la cantidad de heteropolicompuento (HPCnr o HPCred) para impregnar

$$W_{\text{HPCnr}} = \frac{W_{\text{MoO}_3}}{1 \text{ gsop}} \frac{1 \text{ molMo}}{1 \text{ molMoO}_3} \frac{1 \text{ molHPCnr}}{12 \text{ molMo}} \frac{\text{PM}_{\text{HPCnr}}}{1 \text{ molHPCnr}} \frac{V_{\text{AFORE}}}{V_{\text{PORO}}}$$

$$W_{\text{HPCred}} = \frac{W_{\text{MoO}_3}}{1 \text{ gsop}} \frac{1 \text{ molMo}}{1 \text{ molMoO}_3} \frac{1 \text{ molHPCred}}{12 \text{ molMo}} \frac{\text{PM}_{\text{HPCred}}}{1 \text{ molHPCred}} \frac{V_{\text{AFORE}}}{V_{\text{PORO}}}$$





---

4- Determinar la cantidad de solución impregnante sobre el catalizador.

$$V_{\text{SOLN}} = (W_{\text{SOPORTE}})(W_{\text{PORO}})$$



## B.1 CONSTANTE DE RAPIDEZ DE REACCION.

Tomando en cuenta la cinetica de primer orden  $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6}) = k't$  para cada uno de los catalizadores se obtiene los siguientes resultados:

El modelo de rapidez de reacción para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT es el siguiente:  $(r_{4,6}) = kC_{4,6}^\alpha C_{H_2}^\beta$ . Como el hidrogeno (H<sub>2</sub>) se encuentra en exceso la reacción se considera como de pseudo-primer orden ( $\alpha=1$ ), por lo tanto  $(r_{4,6}) = k'C_{4,6}^\alpha$  donde  $k' = k C_{H_2}^\beta$

Sustituyendo en la ecuación de diseño de un reactor por lotes:

$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = k'C_{4,6}$$

$$-\frac{dC_{4,6}}{dt} = k'dt$$

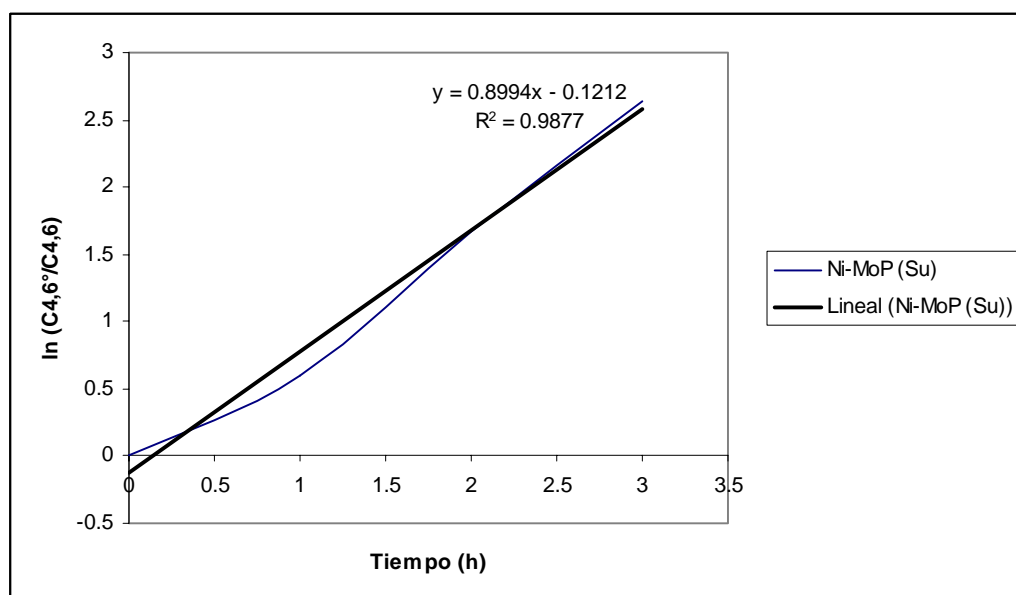
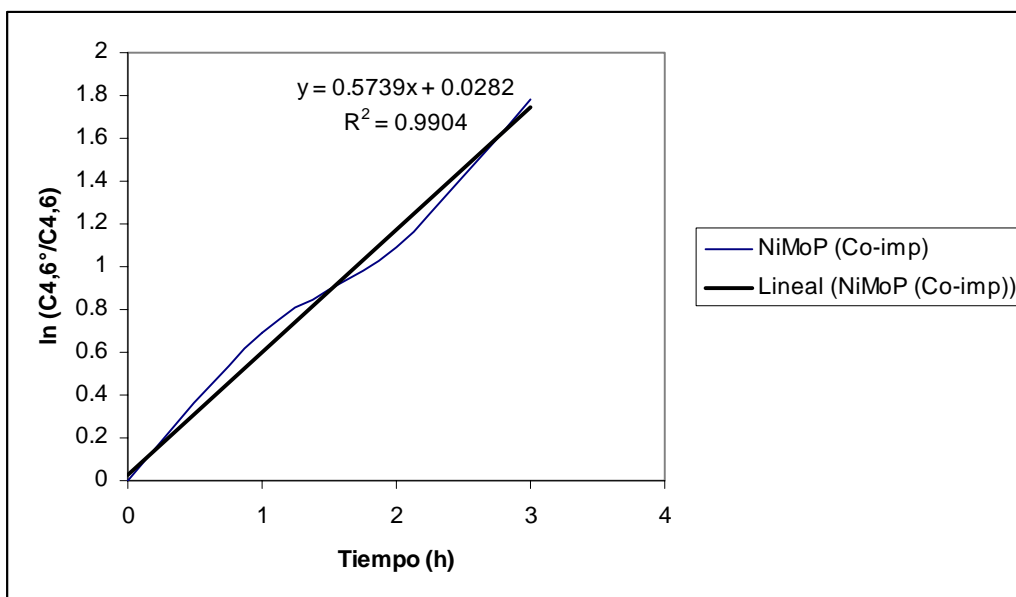
Integrando:  $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6}) = k't$

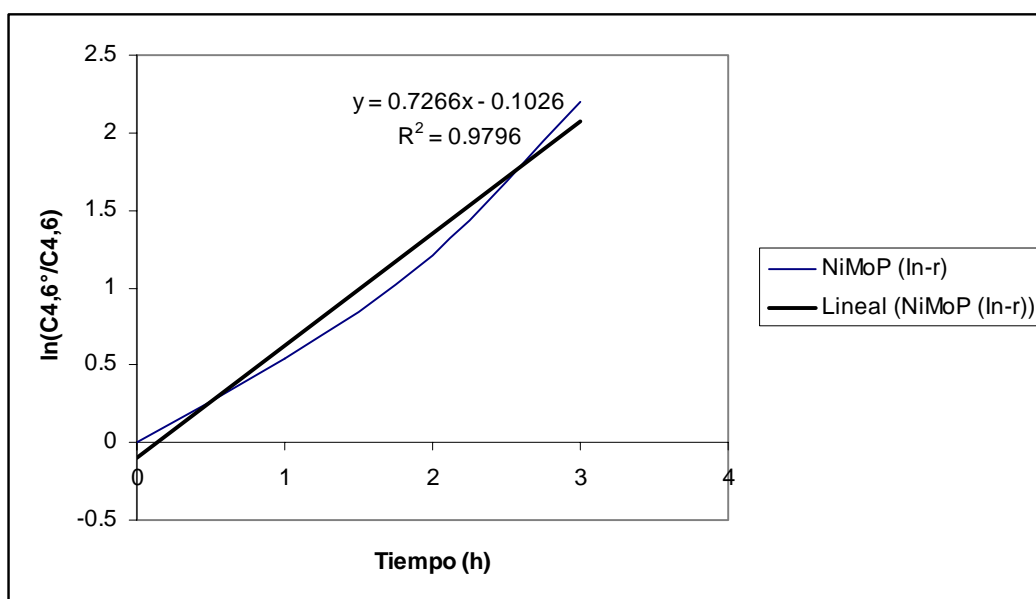
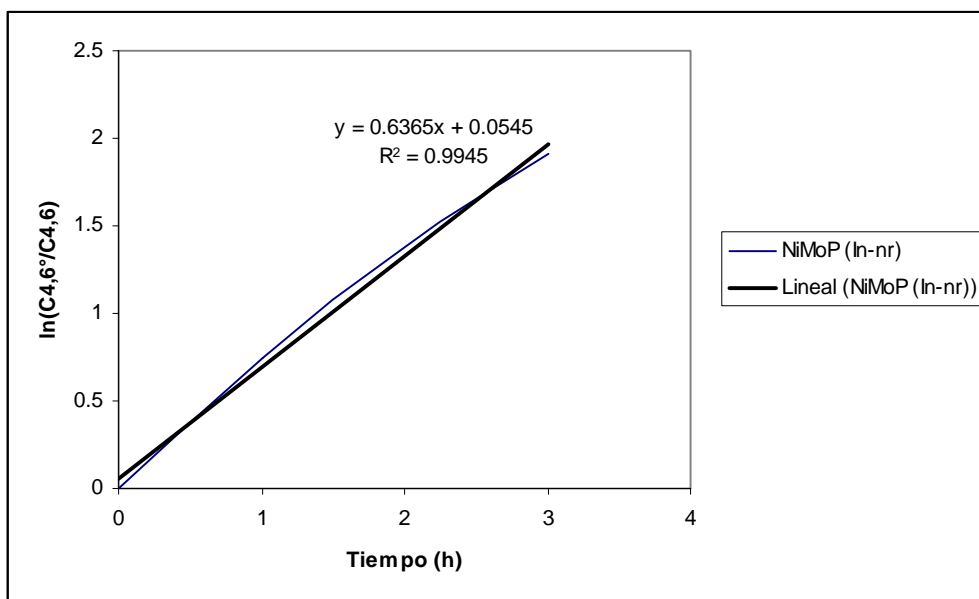
T (h)	Ln(C <sub>4,6<sup>0</sup>}/C<sub>4,6</sub>)</sub>			
	NiMoP (Co-imp)	Ni-MoP (Su)	NiMoP (In-nr)	NiMoP (In-r)
0	0	0	0	0
1	0.686857	0.601936	0.748861	0.544888
2	1.09093	1.66658	1.37523	1.20125
3	1.77826	2.64326	1.91289	2.20324

Considerando la reacción de pseudo-primer orden ( $\alpha=1$ ) al graficar  $\ln(C_{4,6^0}/C_{4,6})$  vs tiempo nos debe de dar una línea recta cuya pendiente es la constante de rapidez de reacción ( $k'$ ).

CATALIZADOR	$k_{HDS} (h^{-1})$
NiMoP (Co-imp)	0.5739
Ni-MoP (Su)	0.8994
NiMoP (In-nr)	0.6365
NiMoP (In-r)	0.7266

Tabla B-1 Valores de Constante de rapidez de reacción ( $n = 1$ ).







## B.2 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO. IDENTIFICACIÓN DEL HPC

Otro de los propósitos de utilizar la espectroscopia de infrarrojo es la de identificar los oxígenos terminales (Mo=O) y Mo-O-Mo) y el enlace P-O, que se encuentran en la estructura (Keggin) del heteropolicompuento ( $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{Ni}_{5/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ) respectivamente.

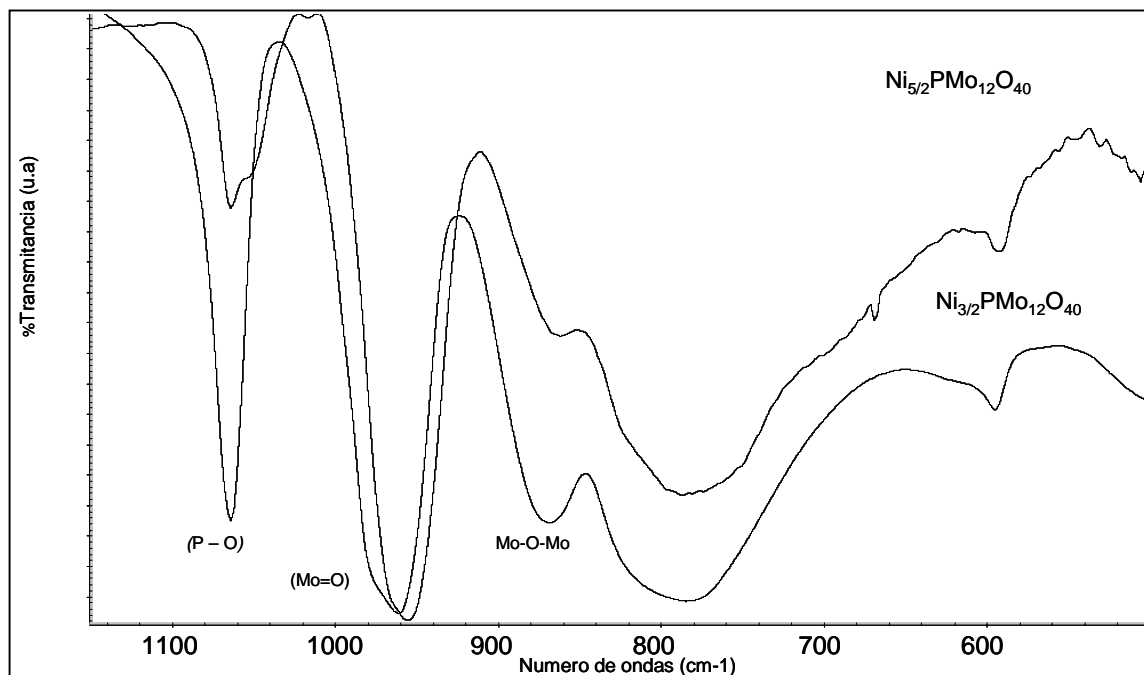


Figura B.1 Espectro IR de muestra  $\text{Ni}_{3/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  y  $\text{Ni}_{5/2}\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$  diluídas con KBr<sup>[20]</sup>.

Las bandas características de la estructura de Keggin<sup>[4]</sup> del heteropolicompuento se encuentran en 1064, 961, 787cm<sup>-1</sup>, asignadas respectivamente a los enlaces P-O, Mo=O y Mo-O-Mo.



## C.1 ESTUDIO ESTADISTICO.

Para obtener la distribución de capas para de los microcristalinos MoS<sub>2</sub> se procedió de la siguiente manera:

Ejemplo: Catalizador Ni-MoP (Su)

M	n	%n
1	29	10.1
2	110	38.32
3	93	32.4
4	38	13.24
5	14	4.87
6	3	1.04
Suma	287	100%

Donde M es el numero de capas apiladas y n es la frecuencia de M  
Para este estudio se tomo una población entre 200-300 cristales.

El número de capa promedio fue calculada de la siguiente manera

$$\frac{\sum_{i=1}^n n_i M_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

Para el catalizador Ni-MoP (Su), el numerador  $n_i M_i = 768$  y el denominador  $n_i = 287$  por lo tanto el numero de capa promedio es **2.67**