



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“Efecto de la adición de agentes quelantes
o aditivos orgánicos durante la preparación de
catalizadores NiMo soportados sobre Al_2O_3 y
 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ para la hidrosulfuración de
4,6-DMDBT.”

T E S I S

QUÉ PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

ALINE VILLARREAL MEDINA



México, D.F.

2011



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente: **Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís.**

Vocal: **Dr. Luis Cedeño Caero.**

Secretario: **Dra. Perla Yolanda Castillo Villalón.**

1^{er} Suplente: **Dr. Rodolfo Ruiz Trejo**

2^{do} Suplente: **Prof. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva.**

Sitio donde se desarrolló el tema: UNICAT. Laboratorio 225, Conjunto E.
Facultad de Química UNAM. Ciudad Universitaria.

Asesor:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís.

Sustentante:

Aline Villarreal Medina

Agradecimientos

A mi familia, en especial a mi **mamá** por haberme apoyado en cada paso, aun cuando la meta parecía lejana.

A todas aquellas personas que a lo largo de mi vida han sido un apoyo y una inspiración.

A la Dra. Perla Castillo y al Dr. Jorge Ramírez por confiar en mí. Por toda la ayuda y enseñanzas recibidas a nivel personal y profesional.

A la Dra. Patricia Rayo del IMP, por su ayuda en la preparación de los catalizadores.

Al Dr. Pablo Torres por la ayuda durante las reacciones de HDS, y por haberme proporcionado los espectros de IR.

A la Dra. Aída Gutiérrez por proporcionarme algunos espectros de IR y su apoyo durante el trabajo experimental.

Al Dr. Rogelio Cuevas, por su ayuda durante la realización del trabajo experimental.

Al Dr. Luis Cedeño por sus consejos y apoyo en la realización de este trabajo.

Al programa Bécalos-UNAM Licenciatura por el apoyo económico recibido durante la licenciatura. A la Dra. Silvia Pérez Casas, mi tutora durante la duración de la beca, por sus consejos.

Al fondo CONACyT-SENER Proyecto – 116233 y al proyecto DGAPA PAPIIT-IN102709 por el apoyo financiero.

A la Facultad de Química de la UNAM por permitirme ser parte de esta gran institución.

Índice

Capítulo 1 Introducción	3
1.1 Contenido de azufre en combustibles.....	3
1.2 Fase activa en catalizadores de HDS.....	4
1.3 Influencia del soporte en catalizadores de HDS.....	7
1.4 Importancia de la etapa de impregnación en la actividad catalítica.....	8
1.5 Agentes quelantes.....	9
Hipótesis.....	10
Objetivos.....	10
Capítulo 2 Antecedentes	11
Capítulo 3 Desarrollo experimental	15
3.1 Preparación del soporte Si-Al.....	15
3.2 Preparación de catalizadores.....	16
3.2.1 Catalizadores no promovidos Mo/Versal y Mo/Siral.....	16
3.2.2 Catalizadores promovidos preparados a distintos pH.....	18
3.2.3 Catalizadores promovidos que contienen ácido cítrico.....	19
3.2.3.1 Características y composición de los catalizadores preparados.....	20
3.2.4 Activación de los catalizadores.....	21
3.2.5 Evaluación de la actividad de los catalizadores.....	21
3.3 Caracterización de los catalizadores y soportes.....	23
3.3.1 Propiedades texturales.....	23
3.3.1.1 Soportes y catalizadores oxidados.....	23
3.3.1.2 Catalizadores sulfurados.....	23
3.3.2 Punto isoelectrico.....	24
3.3.3 Análisis termogravimetrico.....	24

Capítulo 4 Resultados y discusión	25
4.1. Caracterización.....	25
4.1.1. Propiedades texturales.....	25
4.1.1.1. Soporte.....	25
4.1.1.2. Catalizador.....	27
4.1.2. Punto isoeléctrico.....	31
4.2. Evaluación catalítica (HDS de 4,6 Dimetildibenzotiofeno)	33
4.2.1. Catalizadores no promovidos Mo.	33
4.2.1.1. Efecto del soporte	33
4.2.1.2. Efecto de la temperatura de calcinación.	34
4.2.2. Catalizadores promovidos NiMo.	36
4.2.2.1. Efecto del pH de impregnación.	36
4.2.2.2 Efecto de la adición de ácido cítrico.....	38
4.2.2.3. Efecto del recubrimiento superficial de SiO ₂ sobre Al ₂ O ₃	38
4.2.3. Factor de promoción.....	41
4.3. Análisis de los productos de la reacción de HDS de 4,6 DMDBT.	44
4.4. Análisis termogravimétrico.	47
Conclusiones	49
Referencias bibliográficas	50
Apéndice A. Preparación del soporte Si-Al.....	53
Apéndice B. Cálculo de coeficiente de actividad catalítica.....	54
Apéndice C. Fundamento teórico de los métodos de caracterización utilizados...58	
C-1. Propiedades texturales.....	58
C-2. Punto isoeléctrico.....	60
C-3. Análisis termogravimétrico.....	62
Apéndice D. Distribución de productos de la reacción de HDS del 4,6 DMDBT....	64

Capítulo 1 . Introducción

1.1 El azufre en los combustibles

Los combustibles fósiles han sido durante muchos años la fuente principal de energía, debido a su bajo costo y gran capacidad calorífica. Sin embargo, los yacimientos de petróleo actuales presentan un gran contenido de compuestos que contienen contaminantes como azufre, nitrógeno y metales, lo que dificulta su procesamiento y aprovechamiento.

Como consecuencia de lo anterior, las normas ambientales vigentes exigen una drástica reducción de los compuestos contaminantes a concentraciones de hasta 8 ppm de azufre en las gasolinas conocidas como ULSD (ultra low sulfur diesel) (1-2). En México, el contenido máximo de azufre permitido en gasolina y diesel está regido por la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 cuya programación se muestra en la figura 1-1.

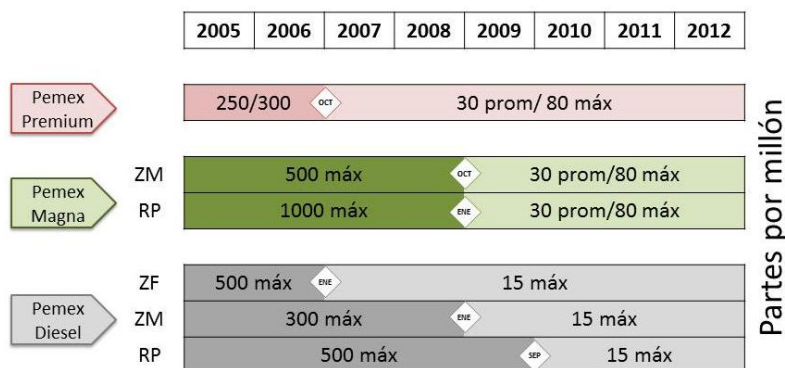


Figura 1-1. Programación de la NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, se muestran las cantidades de azufre permitidas para los combustibles. ZM=Zona metropolitana (Valle de México, Guadalajara y Monterrey), RP=Resto del país y ZF=Zona fronteriza norte (3).

Para eliminar el azufre y otros contaminantes presentes en las corrientes provenientes del crudo se llevan a cabo distintos procesos de hidrotratamiento, de los cuales el más importante es la hidrodesulfuración (HDS) donde se elimina el azufre de los compuestos de petróleo.

Las moléculas azufradas presentes en el petróleo (mostradas en la figura 1-2) presentan una dificultad de sulfuración distinta dependiendo de su estructura. Se

ha encontrado que los dibenzotiofenos y los dibenzotiofenos sustituidos son las moléculas más difíciles de desulfurar.

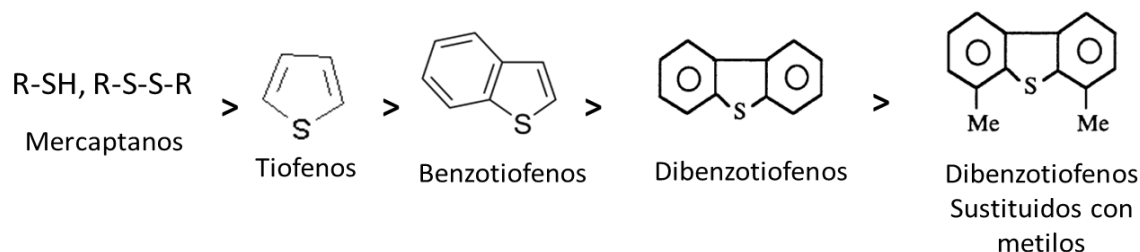


Figura 1-2. Reactividad relativa para HDS de las moléculas sulfuradas más comunes en el petróleo (4).

Para cumplir con las regulaciones existentes hasta moléculas como el 4,6 Dimetil-dibenzotiofeno (4,6 DMDBT) que no son eliminadas fácilmente con catalizadores convencionales de HDS, deben removerse.

La dificultad en la desulfuración del 4,6 DMDBT reside en su estructura. La estabilidad que le confieren los anillos aromáticos y el impedimento estérico que causan los grupos metilo obstaculizan el acceso del azufre de la molécula al sitio activo del catalizador.

Algunas de las mejoras en el proceso de hidrodesulfuración han sido enfocadas a la mejora de los catalizadores utilizados. Para conseguir esta mejora, se debe de tomar en cuenta que la hidrodesulfuración depende tanto del catalizador como del tipo de molécula que se desea desulfurar.

1.2 Fase activa en catalizadores de HDS

En la literatura (5, 7, 13) se ha mostrado que la fase activa de estos catalizadores se encuentra en los sitios localizados en los bordes del cristal de MoS_2 . Estos sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (CUS) de molibdeno. Para mejorar la actividad de estos catalizadores se adicionan promotores al catalizador, típicamente Co o Ni. Estos promotores interactúan con los átomos de Mo en las orillas del cristal de MoS_2 para formar la llamada fase Co(Ni)-Mo-S (5).

El 4,6-DMDBT se hidrodesulfura siguiendo principalmente dos rutas de reacción, como se muestra en la figura 1-3:

- Hydrogenación (HYD) cuyo producto principal es el metilciclohexiltolueno (3,3,DMCHT),
- Y desulfuración directa (DDS) que produce dimetildifenilo (3,3 DMDFL) (5).

Un esquema completo de las reacciones que pueden darse durante la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT se encuentra en el trabajo de Wang y Prins (6).

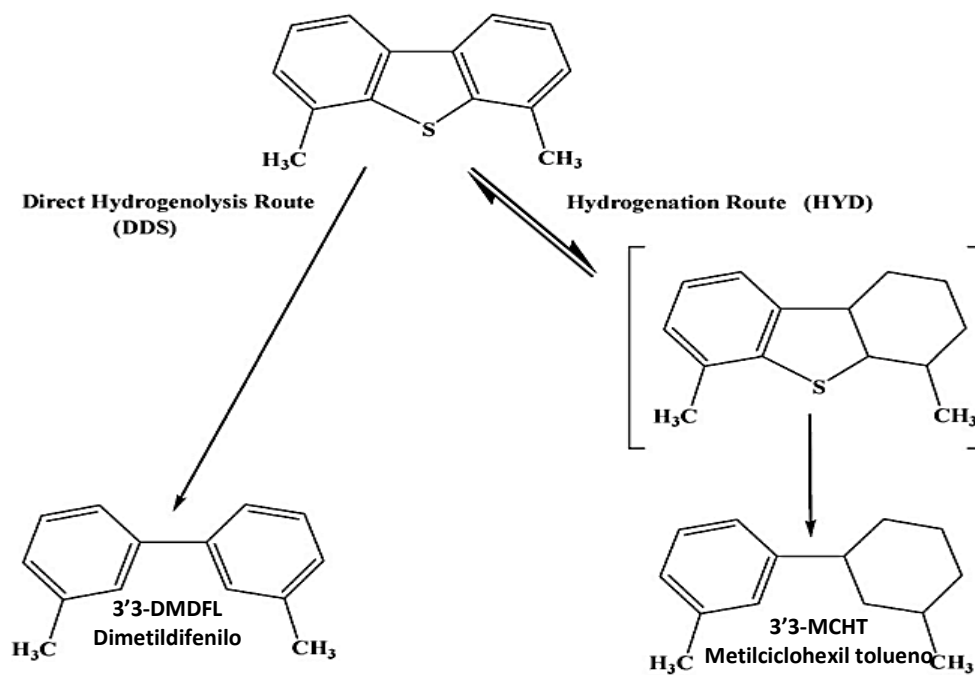


Figura 1-3. Rutas de reacción de la molécula de 4,6-DMDBT (6).

Al contrario de moléculas como la de dibenzotiofeno (DBT) que se desulfura principalmente mediante la ruta de desulfuración directa. El 4,6-DMDBT se desulfura primordialmente mediante la ruta de hidrogenación, debido al impedimento estérico que causan los grupos metilo en las posiciones 4 y 6 (6). Este impedimento dificulta que la molécula se acerque a los sitios activos ubicados en el borde del cristal de MoS_2 .

Al comparar la actividad de cada ruta catalítica se observa que la diferencia en actividad en la DDS es mucho mayor que la diferencia observada en la ruta de

hidrogenación directa (6). Esta diferencia muestra que cada ruta de reacción se lleve a cabo en sitios catalíticos distintos.

Chianelli y colaboradores (7), han propuesto que la diferencia entre los sitios para hidrogenación y desulfuración directa está dictada por su posición dentro del cristal de MoS_2 . Los sitios en los que se lleva a cabo preferentemente la hidrogenación (RIM), ya que favorecen la adsorción π , se encuentran en los bordes de la última capa del cristal de MoS_2 , estos sitios también son capaces de romper enlaces C-S. Los sitios que se encuentran en las orillas de las capas intermedias en los cristales de MoS_2 (EDGE), sólo son capaces de romper los enlaces C-S por lo tanto sólo son activos para la ruta de desulfuración directa.

Por otro lado, Topsøe y colaboradores (5) encontraron la presencia de dos tipos de fases:

- a) La llamada fase tipo I que se caracteriza por tener una fuerte interacción con el soporte. Típicamente se encuentran en estructuras cristalinas de una sola capa de MoS_2 . Este tipo de fase se encuentra, por ejemplo, en alúmina donde se forman enlaces Mo-O-Al.

La formación de este tipo de enlaces provoca que se incremente la dificultad de sulfuración de los precursores del MoS_2 .

- b) La fase tipo II, por el contrario, no fuerte interacción con el soporte. Se ha encontrado que esta fase favorece la hidrogenación y se encuentra principalmente en cristales de más de una capa de MoS_2 . Este tipo de fase se produce más fácilmente cuando los precursores de la fase activa se soportan sobre soportes de baja interacción como como la sílice o el carbón (8).

Recientemente, Topsøe y colaboradores (5) hacen un nuevo acercamiento a estos sitios preferentes para la hidrogenación. Al soportar cristales de MoS_2 sobre oro, haciendo uso de la microscopía electrónica de tunelaje, es posible observar que existen sitios completamente coordinados que exhiben un carácter metálico y que son capaces de llevar a cabo la hidrogenación. Estos sitios, llamados sitios BRIM se encuentran en el plano basal adyacentes al borde de las capas de MoS_2 y al

igual que los sitios RIM también son capaces de romper los enlaces C-S (esto se demostró en experimentos con tiofeno). Una de las características de estos sitios es que no se envenenan con H_2S (5).

De lo anterior se desprende que es deseable preparar catalizadores con una gran cantidad de fase tipo II, de cristales de MoS_2 con poca interacción con el soporte. Una de las maneras de conseguir esto es modificando las condiciones de preparación.

1.3 Influencia del soporte en catalizadores de HDS

La elección del soporte en catalizadores de HDS es muy importante ya que es responsable de la naturaleza y dispersión de fase activa.

Generalmente se ha usado alúmina como soporte ya que produce una buena dispersión y tiene una gran resistencia térmica y mecánica. Sin embargo, la fuerza del enlace Mo-O-Al inhibe la formación del enlace Mo-S durante la etapa de activación.

Este enlace se forma en los grupos hidroxilos con coordinación tetraédrica, que en la espectroscopia infrarroja aparecen en 3775 cm^{-1} . Estos grupos hidroxilo no son los únicos que presenta la alúmina, Según el modelo empírico propuesto por Knözinger-Ratnasamy (10), los grupos hidroxilo presentes en la alúmina son: Tipo Ia (Al-OH tetraédrico, que dan señal en IR en 3775 cm^{-1}), tipo Ib (Al-OH octaédrico, 3795 cm^{-1}), tipos IIa y IIb (puente entre dos átomos de Al, 3736 cm^{-1}) y tipo III (puente OH entre tres átomos de Al, 3697 cm^{-1}).

Otros soportes, como SiO_2 , también poseen cualidades interesantes como gran área superficial, pero la menor interacción con la fase oxidada provoca una gran aglomeración del MoS_2 y su consiguiente pérdida de actividad (9).

Es deseable obtener un soporte que presente las características positivas de la alúmina y la sílice.

Utilizando la alta reactividad de los OH tetraédricos, se puede modificar parcialmente la superficie de la alúmina con sílice, creando un soporte que provoque

menor interacción con los precursores del MoS₂, sin modificar sustancialmente su área superficial (11).

La disminución en la interacción fase activa-soporte, lograda mediante la adición de sílice, provoca que se obtenga un mayor apilamiento de los cristales de MoS₂ (1), arreglo que parece ser la forma más activa del catalizador para la molécula de 4,6-DMDBT.

1.4 Importancia de la etapa de impregnación en la actividad catalítica

Existe otro factor muy importante en la preparación de los catalizadores que tiene gran incidencia en la actividad catalítica. Se trata de la interacción de las especies presentes en las disoluciones de impregnación con el soporte. Esta interacción es función del punto isoeléctrico del soporte (IEP, por sus siglas en inglés Iso Electric Point) y del pH de la disolución impregnante.

Los soportes son materiales cerámicos, los cuales al estar en solución acuosa adquieren carácter ácido o básico. Ya que la superficie está cubierta por grupos hidroxilo, M-OH (donde M representa al metal como Al o Si, entre otros) cuando se tiene un pH por arriba del IEP la especie predominante es M-OH⁻ lo que le da un carácter negativo a la superficie, a pH menores que IEP la superficie está cubierta de M-OH₂⁺. Esta propiedad tiene efectos sobre la dispersión y las interacciones químicas en la superficie del sólido (12).

Por lo tanto, como menciona Grimblot (13), cuando la solución impregnante tiene pH menores que el IEP del soporte, las especies de Mo en solución tienen carga negativa (Mo₇O₂₄⁶⁻). Por lo tanto, interactúan fuertemente con el soporte, que está cargado positivamente provocando una mayor dispersión, pero posiblemente una difícil sulfuración.

Por el contrario a pH mayores que el IEP, las especies de Mo existentes, también con carga negativa (Mo₈O₂₆⁴⁻) se repelen electrostáticamente con el soporte cargado negativamente, minimizando la interacción, lo que conduce a una mala dispersión pero de especies que se sulfuran más fácilmente. Por lo tanto, las condiciones óptimas de preparación se deben escoger de acuerdo a la química en solu-

ción de las sales precursoras y del soporte utilizado con el fin de lograr la mayor dispersión de especies que sean fácilmente sulfurables.

1.5 Agentes quelantes

La actividad del catalizador también depende fuertemente del nivel de promoción logrado durante la preparación. Deben escogerse condiciones de sulfuración que maximicen la incorporación de los promotores Ni y/o Co a la fase MoS₂.

Debido a que la temperatura de sulfuración del Ni (~100°C) es menor que la temperatura de sulfuración del Mo (~150°C) sólo una pequeña parte del Ni es capaz de integrarse a la fase MoS₂, y otra parte se transforma en sulfuro de níquel (14).

Para mejorar la incorporación del promotor a la fase activa del catalizador se ha propuesto el uso de agentes quelantes (15), que forman un compuesto coordinado con el promotor provocando que este se sulfure a una temperatura por arriba de la temperatura de formación del MoS₂ obligando a que el Ni decore los bordes del cristal (16-17).

Entre estos quelantes se encuentra el ácido cítrico. Este interactúa con el Ni formando citrato de níquel, el cual impide durante el paso de secado la formación de aglomerados de Ni y provoca que este se sulfure a una temperatura mayor permitiendo la integración del Ni a la fase de Mo-S. Se ha encontrado también que independientemente de la cantidad de ácido cítrico presente en la disolución se forman complejos de Mo⁶⁺, los cuales tienen carga negativa (18).

La modificación de todos estos parámetros en la preparación de los catalizadores (cambio de soporte, modificación del pH de la disolución de impregnación y uso de ácido cítrico como agente quelante) puede provocar un efecto positivo sobre la actividad catalítica. Cada una de estas modificaciones producirá un efecto de magnitud desconocida en la mejora de la actividad catalítica en la HDS del 4,6-DMDBT. El estudio de la modificación de las variables anteriores conducirá a un mejor método de preparación de catalizadores.

Hipótesis

- Al utilizar el pH adecuado durante la impregnación del soporte se puede maximizar la dispersión de especies precursoras en el soporte, lo cual favorecerá la producción de una fase activa dispersa con alta actividad catalítica.
- El método de adición de sílice a la alúmina tiene efecto en la disminución de la población de OH's de estructura tetraédrica reduciendo la interacción soporte-fase activa. Esto conduce a una mejor sulfuración de los precursores oxidados y por lo tanto a una mayor actividad catalítica.
- La adición de un agente quelante puede mejorar la promoción del MoS₂, lo que provoca un aumento en la actividad catalítica. Ya que el complejo formado tiene una temperatura de sulfuración más alta que el promotor sólo, mejorando la incorporación del promotor a los cristales de MoS₂.

Objetivos

- Comparar la actividad de catalizadores no promovidos de Mo soportados en Al₂O₃ con catalizadores de Mo soportados en SiO₂-Al₂O₃ (Siral).
- Evaluar el efecto del pH de la disolución impregnante en la actividad catalítica de catalizadores NiMo sobre soportes con diferente contenido de sílice: NiMo/Versal (0% peso de SiO₂), NiMo/Si-Al (6% peso de SiO₂), NiMo/Siral (10% peso de SiO₂).
- Evaluar el efecto del método de preparación del soporte en la actividad de catalizadores promovidos NiMo. Los métodos de preparación son: depósito en solución (Si-Al) y coprecipitación (Siral).
- Evaluar el efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad catalítica de catalizadores NiMo sobre los soportes mencionados en el inciso anterior

Capítulo 2 . Antecedentes

En este capítulo se da una pequeña semblanza de las investigaciones reportadas en la literatura para catalizadores soportados en alúmina modificada con sílice.

El efecto del soporte en la actividad catalítica de los catalizadores de HDS ha sido objeto de diversos estudios. En muchos de ellos se han utilizado moléculas modelo, demostrando que es posible mejorar la actividad catalítica cambiando la naturaleza del soporte (1,15,19). En algunos de estos estudios (1,15) se ha mostrado que utilizando catalizadores soportados en óxidos mixtos la actividad para HDS es mayor que la de sus contrapartes soportadas en alúmina.

Generalmente, los catalizadores de HDS soportados en sílice son menos activos que los catalizadores soportados en alúmina. Por otro lado, la sílice tiene mayor área superficial y poca interacción con la fase sulfurada pero poca actividad atribuida a la poca dispersión de molibdeno en este soporte.

La alúmina, por el contrario, provoca una gran dispersión del molibdeno en la superficie debido a que este se ancla a los OH tetraédricos de la alúmina para formar enlaces Mo-O-Al, estos enlaces son difíciles de sulfurar, por lo que no se logra formar el MoS₂ completamente sulfurado.

Por lo tanto, al ajustar la interacción del soporte con la fase activa se puede obtener un catalizador bien disperso y sin grandes interacciones con el soporte, que permita la formación de cristales de MoS₂ mejor sulfurados y con un apilamiento mayor, que contengan la fase tipo II, que son es más activa que la fase tipo I encontrada típicamente en cristales con menor apilamiento (20).

En la literatura (21), se reporta que estos catalizadores soportados en alúmina-sílice tienen una menor actividad en la HDS de tiofeno, mientras que la actividad de HYD aumenta para el iso-octeno. El mismo comportamiento fue reportado por Liu et. al. (22) al estudiar la HDS de dibenzotiofeno y la HYD de naftaleno. Cabe mencionar que el contenido de sílice de estos catalizadores era entre 10 y 75%, lo cual es un contenido de sílice grande.

Por otro lado, Sánchez-Minero et. al. (1), reportaron una mejor actividad catalítica en la HDS de 4,6-DMDBT, la HYD de naftaleno y la HDN de carbazol, cuando la incorporación de sílice al soporte causa la eliminación de los OH superficiales con coordinación tetraédrica. La cantidad de sílice necesario para eliminar estos OH es de alrededor del 11% dependiendo de la alúmina utilizada como precursora del soporte mixto (23).

En otros estudios (24), se encontró que los catalizadores soportados en Al_2O_3 - SiO_2 tienen un mejor desempeño catalítico particularmente en la HDS profunda de diesel.

Los resultados obtenidos por Leyva, et. al. (9), mostraron que, la introducción de SiO_2 en Al_2O_3 modifica las interacciones del metal con el soporte. Cuando el contenido de SiO_2 se incrementaba los cristales de MoS_2 obtenidos eran más largos. En este estudio la actividad para HDS de estos catalizadores disminuyó conforme se incrementaba el contenido de sílice.

En cuanto a los estudios realizados para determinar las interacciones entre las especies impregnantes y el soporte, se han realizado extensivas investigaciones para determinar la naturaleza del molibdeno depositado en el soporte y sus modificaciones durante el secado, calcinación y sulfuración.

En la literatura (13, 25) se menciona que, debido a que la alúmina en solución adquiere carga eléctrica (de la misma forma que otras superficies minerales) los mecanismos de impregnación son principalmente dirigidos por fuerzas electrostáticas.

El trabajo presentado por Grimblot et. al. (26), muestra que ajustando el pH de impregnación es posible tener especies bien dispersas, resaltando la importancia de este paso en la preparación de los catalizadores. Otro paso importante para formar especies de MoS_2 bien sulfuradas y dispersas es la calcinación, de la cual depende la fase cristalina de precursor oxidado que se forma (27).

La interacción de las soluciones que contienen cationes de Ni^{2+} no se ha estudiado con tanta profundidad y en la literatura se encuentran resultados diferentes debido a los distintos métodos de preparación utilizados.

Knözinger et. al. (28), mostraron que el Ni^{2+} se incorpora parcialmente en las monocapas de MoS_2 ocupando preferentemente los sitios octaédricos, pero otra parte se coloca dentro del seno de la alúmina. También se demostró que la incorporación del Ni al catalizador facilita la reducción de las especies oxidadas de Mo(VI), todas estas propiedades del Ni dependen fuertemente de la secuencia de impregnación, el tiempo y la temperatura de calcinación.

Para mejorar la incorporación del promotor a la fase activa, se ha propuesto la adición de agentes quelantes, algunos de los utilizados han sido ácido nitriltetracético (ANT), ácido etilendiamintetraacético (EDTA) y ácido cítrico. El primer uso reportado de un agente quelante fue reportado por vanVeen et. al. (40), donde se utilizó ANT en la preparación de catalizadores CoMo soportados en sílice

Al respecto, Rinaldi et. al. (17), encontraron que la adición de ácido cítrico a catalizadores no promovidos de Mo soportados en alúmina no modifica la actividad, cuando se tienen cargas menores que el 20% peso. A cargas mayores la adición de ácido cítrico mejora la dispersión del Mo debilitando las interacciones de este con el soporte incrementando el grado de sulfuración de este.

Los experimentos realizados por Escobar et. al. (18), en catalizadores promovidos mostraron que es posible aumentar la actividad de los catalizadores NiMo soportados en alúmina-zirconia, agregando ácido cítrico hasta una relación Ni/CA = 0.5. Ya que al aumentar la cantidad de ácido cítrico agregado probablemente se formen complejos con el Mo^{6+} . Estos tienen una mayor temperatura de sulfuración que el Mo, lo cual evita la incorporación del Ni en el MoS_2 , provocando una disminución en la actividad catalítica.

Rana M, et. al. (41), mostraron que en catalizadores CoMo soportados en alúmina o sílice el método de incorporación del EDTA al catalizador tiene gran influencia en

la actividad catalítica. Se encontró que la actividad de los catalizadores CoMo soportados en sílice en los cuales el EDTA se incorporó al Co y al Mo desde la solución impregnante fue mayor que aquellos soportados en alúmina.

Sin embargo, no se han realizado estudios acerca de la interacción entre el ácido cítrico y el promotor, en catalizadores NiMo soportados en alúmina, ni alúmina-sílice.

Para mejorar el conocimiento del comportamiento de los catalizadores no promovidos y promovidos, soportados en un soporte mixto alúmina-sílice, en esta tesis se evalúa el comportamiento de estos soportes cuando se utilizan pH de impregnación ácidos o básicos y cuando se agrega un agente quelante.

Capítulo 3 Desarrollo experimental

A lo largo de este capítulo se describe el procedimiento experimental seguido durante el proceso de preparación de los catalizadores, la reacción de HDS de 4,6 DMDBT y la metodología utilizada para la caracterización de catalizadores y soportes.

3.1 Preparación del soporte Si-Al

El único soporte preparado en el laboratorio fue el soporte Si-Al. Este soporte fue obtenido a partir de alúmina comercial (SASOL) a la cual se agregó la cantidad adecuada de sílice para obtener un soporte con 94% de alúmina y 6% de sílice (los cálculos para la preparación de este soporte se muestran en el apéndice A).

La sílice se obtuvo a partir de su precursor (Tetraetilortosilicato, Aldrich 98%), el cual se depositó sobre los OH más reactivos de la alúmina.

La secuencia de preparación se muestra en la figura 3-1. Este soporte tiene un área superficial de 202 m²/g

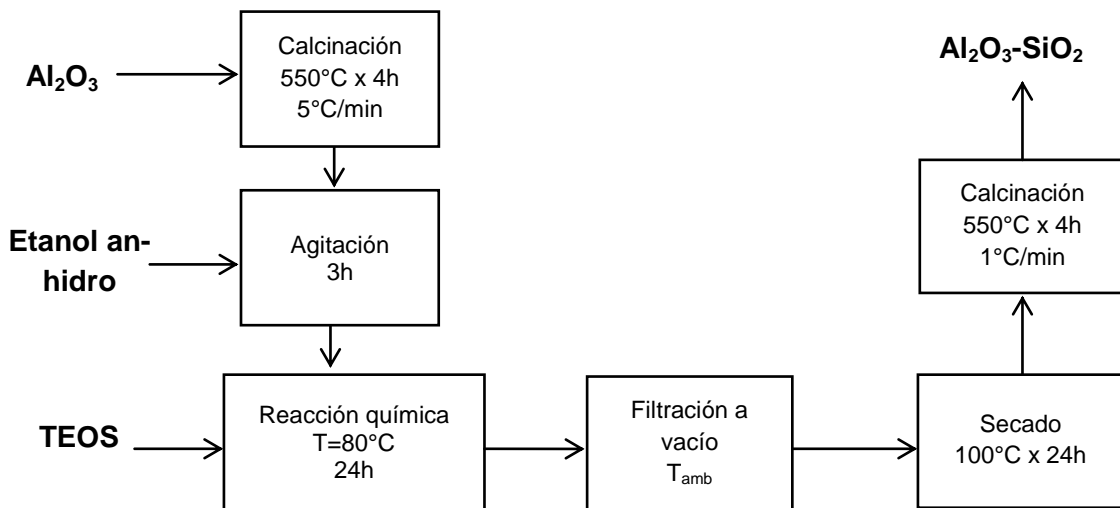


Figura 3-1. Diagrama de flujo de la preparación del soporte Si-Al.

3.2 Preparación de catalizadores

Se describe el procedimiento de preparación de los catalizadores en el siguiente orden:

- a) Catalizadores no promovidos Mo/Alúmina (Versal) y Mo/Alúmina-10% sílice (Siral);
- b) Catalizadores promovidos soportados en alúmina (Versal), alúmina- 6% sílice (Si-Al) y alúmina-10% sílice (Siral) en los cuales se modificó el pH con hidróxido de amonio o ácido nítrico;
- c) Catalizadores promovidos soportados en alúmina (Versal), alúmina- 6% sílice (Si-Al) y alúmina-10% sílice (Siral) que contienen ácido cítrico.

Finalmente se refiere el proceso de activación y evaluación catalítica de los catalizadores.

Las características de los soportes utilizados se describen a continuación:

- a) Alúmina Versal (UOP), la cual se tiene como bohemita catapal y debe ser calcinada para obtener la alúmina correspondiente. Este soporte tiene un área superficial de 316 m²/g.
- b) Alúmina-Sílice Siral (SASOL), un soporte comercial que contiene el 10% de SiO₂ y 90% de alúmina, este soporte tiene una área superficial 393 m²/g.
- c) Alúmina-Sílice Si-Al, que contiene 6% de SiO₂ y 90% de Al₂O₃, con un área superficial de 202 m²/g.

3.2.1 Catalizadores no promovidos Mo/Versal y Mo/Siral

Con el fin de determinar la temperatura adecuada para calcinar los catalizadores soportados en Siral, se preparó un catalizador Mo/Alúmina (Versal) y dos catalizadores Mo/Alúmina 90%-Sílice 10% (Siral) los cuales fueron calcinados mediante calcinación dinámica a 400 y 500 °C respectivamente. El procedimiento de preparación se describe a continuación:

1. El soporte se impregnó con la cantidad adecuada de disolución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) $[(\text{NH}_4)_2 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.98%) para obtener una carga de 2.8 at Mo/nm^2 .
2. El catalizador se dejó madurar en un ambiente húmedo, posteriormente para eliminar el exceso de humedad, el catalizador se colocó en un desecador durante toda la noche.
3. Después de haber molido el catalizador, se coloca en una estufa BINDER-WTC. El catalizador se mete a la estufa a temperatura ambiente y lentamente se va aumentando la temperatura en la estufa hasta llegar a 373 K (aproximadamente en 95 min), a partir de ese punto el secado será a 373 K por 12 h con un flujo transversal de aire.
4. Para calcinar el catalizador este se coloca en un reactor como el que se muestra en la figura 3-2. Por el reactor se hace pasar un corriente de aire seco de $30\text{-}35 \text{ mL/min}$. Posteriormente, el reactor se introduce en un horno para ser calentado de temperatura ambiente (con una rapidez de $5 \text{ }^\circ\text{C/min}$) hasta la temperatura de calcinación deseada, donde se mantiene 4 h sin interrumpir el flujo de aire. Al finalizar la calcinación, se enfría lentamente el reactor hasta temperatura ambiente.
5. Por último el catalizador calcinado se homogeniza.

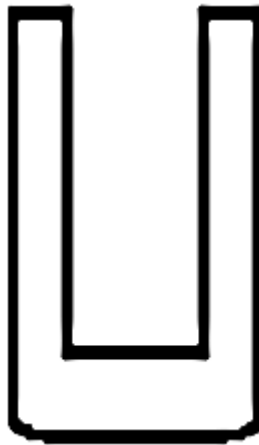


Figura 3-2. Reactor de calcinación

La nomenclatura de los catalizadores preparados se muestra en la tabla 3-1:

Tabla 3-1. Nomenclatura de los catalizadores no promovidos.

Nombre del catalizador	Soporte	T de calcinación (°C)
Mo/Siral400	Siral	400
Mo/Siral500	Siral	500
Mo/Versal400	Versal	400

3.2.2 Catalizadores promovidos preparados a distintos pH

Para observar el comportamiento del promotor en cada soporte utilizado en este trabajo, se prepararon catalizadores con cada uno de los soportes (Siral, Versal y Si-Al) los cuales tienen una carga de 2.8 at de Mo/nm² y una relación Ni/(Ni + Mo) = 0.2, la cual ha demostrado dar los mejores resultados (29).

Además, se varió el pH de la disolución impregnante.

Para obtener pH's básicos (pH=10) se utilizó hidróxido de amonio (Vermont, 29.5%), en adelante HA, y para obtener pH's ácidos se utilizó ácido nítrico (Vermont, 5%), en adelante AN.

El procedimiento de preparación se describe a continuación:

1. El soporte se impregnó con la cantidad adecuada de disolución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) [(NH₄) Mo₇O₂₄·4H₂O] (Aldrich, 99.98%) y nitrato de níquel (Aldrich, 99.8%) [NiNO₃] para obtener la concentración arriba mencionada.
2. A continuación se dejó reposar el catalizador a temperatura ambiente durante 24 h.
3. Posteriormente, el catalizador se colocó en una mufla, para donde se secó y calcinó según la rampa de calentamiento mostrada en la figura 3-3.
4. Una vez calcinado se homogeniza.

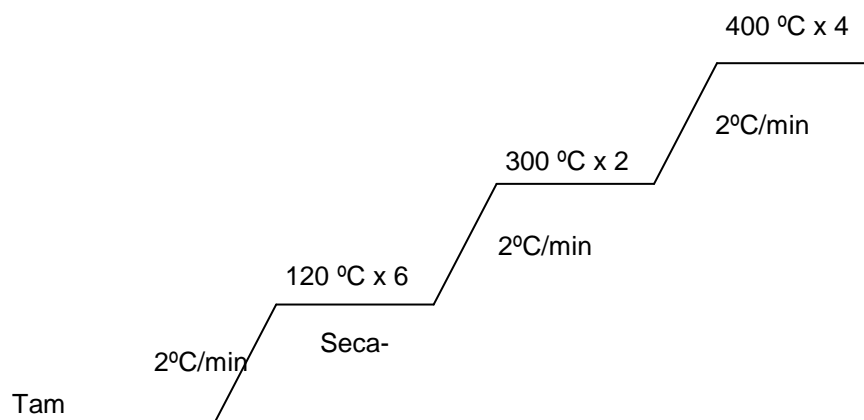


Figura 3-3. Representación de la rampa de calcinación de los catalizadores NiMo/Siral y NiMo/Versal.

La lista de catalizadores preparados y su nomenclatura se muestra en la tabla 3-2.

Tabla 3-2. Nomenclatura catalizadores NiMo

Nombre del catalizador	Soporte	pH
NiMo/Versal HA	Versal	11
NiMo/Versal AN	Versal	1
NiMo/Versal AC	Versal	3
NiMo/Siral HA	Siral	10
NiMo/Siral AN	Siral	1
NiMo/Siral AC	Siral	2
NiMo/Si-Al HA	Si-Al	10
NiMo/Si-Al AN	Si-Al	2

3.2.3 Catalizadores promovidos que contienen ácido cítrico.

Para los catalizadores que contienen ácido cítrico como agente quelante el procedimiento de preparación fue el siguiente:

1. En la mitad de la cantidad de agua necesaria para alcanzar el volumen de impregnación incipiente disolver la misma cantidad de moles de ácido cítrico (J.T. Baker, 99%) necesarios para igualar la cantidad de moles de Mo correspondientes a una carga de 2.8 at/nm².
2. En el agua restante disolver el HMA.

3. En la disolución de ácido cítrico, agregar la cantidad de nitrato de níquel (Aldrich, 98%) $[\text{NiNO}_3]$ necesario para cumplir la relación de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})=0.2$. Una vez disuelto el nitrato de níquel, agregar la disolución de HMA.
4. Con la disolución preparada anteriormente impregnar el soporte.
5. Dejar reposar el catalizador a temperatura ambiente durante 24 h.
6. Posteriormente homogeneizar el catalizador.

La lista de catalizadores preparados y su nomenclatura (ácido cítrico = AC) se indican en la tabla 3-2, mostrada anteriormente.

3.2.3.1 Características y composición de los catalizadores preparados.

Para tener una visión más clara de las características de los catalizadores preparados, en la tabla 3-3 se detalla el pH al que fueron preparados, el porcentaje en peso de los elementos presentes en el catalizador y el color de estos después de ser preparados.

Tabla 3-3. Características y composición de los catalizadores.

Nombre del catalizador	% en peso		Color
	Mo	Ni	
Mo/Siral400	14.92		Ligeramente amarillo
Mo/Siral500	14.92		Ligeramente amarillo
Mo/Versal400	12.36		Ligeramente amarillo
NiMo/Versal HA	11.97	3.138	Ligeramente verde
NiMo/Versal AN	11.97	3.138	Blanco
NiMo/Versal AC	9.48	2.49	Verde agua claro
NiMo/Siral HA	14.36	3.77	Ligeramente verde
NiMo/Siral AN	14.36	3.77	Amarillo claro
NiMo/Siral AC	11.15	2.92	Verde agua
NiMo/Si-Al HA	7.85	2.06	Ligeramente verde
NiMo/Si-Al AC	6.7	1.76	Ligeramente verde

*La carga atómica para todos los catalizadores fue de 2.8 at/nm^2 .

3.2.4 Activación de los catalizadores

Para que el catalizador sea activo, se requiere transformar el MoO_3 a la fase activa que es MoS_2 o bien en los catalizadores promovidos formar la fase "NiMoS". Para lograr lo anterior y colocar en el reactor el catalizador previamente activado se utilizó el siguiente procedimiento:

1. Colocar 0.2 g en el reactor tubular en forma de "U" el cual cuenta con una cama de cuarzo porosa donde se deposita el catalizador.
2. Hacer pasar un flujo 15 mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15%) a través del reactor para purgar el oxígeno presente.
3. Después, sin suspender el flujo de gas, iniciar el calentamiento del reactor por medio de un horno.
4. La velocidad de calentamiento es de 5 °C/min (o 1 °C/min en el caso de los catalizadores que contienen ácido cítrico) hasta alcanzar los 400 °C donde se mantiene por 4 h.
5. Después se dejar enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, sin interrumpir el flujo de H_2S .

3.2.5 Evaluación de la actividad de los catalizadores.

Para evaluar la actividad de los catalizadores se usa un reactor por lotes (300 mL) marca Parr de acero inoxidable. Para evitar la oxidación del catalizador sulfurado éste se trasvasa al reactor por lotes en atmósfera de argón, donde previamente se había colocado la mezcla reaccionante. El reactor fue cerrado y se presionó con hidrogeno a la presión de trabajo requerida (750 psi). La secuencia de reacción se detalla a continuación:

Para los catalizadores no promovidos

DESARROLLO EXPERIMENTAL

1. Adicionar 60 mL de disolución de 1000 ppm de S en decano (Aldrich) al reactor.
2. Agregar los 500 mg de catalizador previamente activado al reactor y presionar a 750 psi con H₂.
3. Calentar e iniciar la agitación hasta que el reactor alcance 325 °C y 1200 PSIA.
4. Llevar a cabo la reacción durante 9 h tomando muestras a los siguientes tiempos: 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6,7,8 y 9 horas
5. Las muestras obtenidas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo Varian CP-3800.

Para los catalizadores promovidos

1. Adicionar 40 mL de disolución de 1000 ppm de S en decano (Aldrich) al reactor.
2. Agregar los 200 mg de catalizador previamente activado al reactor y presionar a 750 psi con H₂.
3. Calentar e iniciar la agitación hasta que el reactor alcance 325 °C y 1200 PSIA.
4. Llevar a cabo la reacción durante 6 h tomando muestras a los siguientes tiempos: 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas para los catalizadores promovidos.
5. Las muestras obtenidas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo HP 6890.

3.3 Caracterización de los catalizadores y soportes

La caracterización permite explicar el desempeño catalítico de los distintos catalizadores preparados. Para una explicación acerca de los fundamentos teóricos de cada uno de los métodos de caracterización presentados revisar el apéndice C.

3.3.1 Propiedades texturales

3.3.1.1 Soportes y catalizadores oxidados

Mediante el método de BET se determinaron las siguientes propiedades texturales: área específica (a_{BET}), volumen de poros (V_p) y distribución de poros (D_p) del soporte y de los catalizadores promovidos. El análisis se efectuó en un analizador automático Micrometrics TriStar. Surface area and porosity analyzer. Antes de la medición, las muestras fueron desgasificadas por 3h a 270 °C en la unidad Micrometrics VacPrep 061 Sample Degas System.

3.3.1.2 Catalizadores sulfurados.

Para evaluar si el área superficial en los catalizadores que contienen ácido cítrico se recupera o se pierde después de la sulfuración, se midió el área superficial de estos catalizadores mediante fisisorción de N_2 . El procedimiento experimental seguido se detalla a continuación:

1. Sulfurar 10 mg de catalizador mediante el método descrito en el apartado Activación de los catalizadores.
2. Una vez terminada la sulfuración, y a temperatura ambiente, se hace pasar un flujo de N_2 de entre 15-20 mL/min durante 20 minutos.
3. Cuidadosamente colocar la muestra de catalizador en el recipiente donde se llevará a cabo la medición de BET.
4. Una vez colocados los catalizadores en la unidad de pretratamiento del BET, hacer vacío durante 20 minutos.
5. Realizar la medición de la manera habitual.

3.3.2 Punto isoeléctrico

Las mediciones de potencial Z fueron realizadas con un zetámetro Zeta-Meter System 3.0, usando como disolución electrolítica LiCl 0.1 M y para modificar el pH se utilizó LiOH 0.01N y HCl 0.01 N.

Para efectuar las mediciones se colocó una pequeña cantidad (entre 8 y 15 mg) de sólido finamente molido en vasos de precipitados, a los cuales se modificó el pH con LiOH o HCl y colocó en agitación por una hora previa a la medición de pH. Una vez medido el pH, se colocó la disolución en la celda y se procedió a la medición del potencial Z aplicando una corriente de 50 mV a los electrodos.

3.3.3 Análisis termogravimétrico

En este trabajo los experimentos de análisis termogravimétrico fueron llevados a cabo en un equipo TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA donde cada muestra se calentó en atmósfera inerte hasta 500 °C (1 °C/min, 50 mL/min) para eliminar el agua adsorbida y provocar la descomposición del ácido cítrico. Posteriormente se dejó enfriar la muestra hasta temperatura ambiente y se calentó en atmósfera oxidante hasta 600 °C (1 °C/min, 50 mL/min).

La cantidad de carbón residual se calculó como la diferencia entre el peso inicial de la muestra después de ser calentada a 500 °C menos el peso a 450 °C de la muestra cuando el calentamiento se realizó en atmósfera oxidante.

Capítulo 4 Resultados y discusión

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos durante la medición de área superficial y volumen de poros de catalizadores y soportes. Además se muestra el punto isoeléctrico determinado experimentalmente para cada soporte, y el análisis termogravimétrico para los catalizadores que contienen ácido cítrico.

Asimismo, se muestra la actividad catalítica de los catalizadores preparados para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT.

4.1. Caracterización

4.1.1. Propiedades texturales

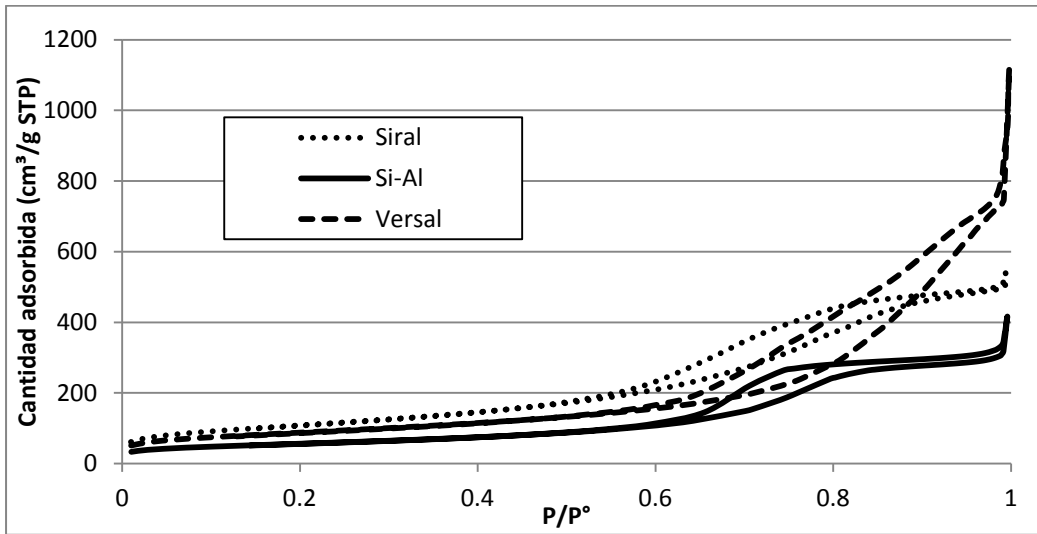
A continuación se muestran las áreas superficiales y el volumen de poros de los catalizadores promovidos soportados en alúmina Versal, Siral y Si-Al. Con propósito de comparar, se muestran también los resultados obtenidos para los soportes.

4.1.1.1. Soporte

En la gráfica 4-1 se muestran las isotermas de adsorción y desorción para los distintos soportes, Versal (Al_2O_3 pura), Siral (Al_2O_3 90%- SiO_2 10%) y Si-Al (Al_2O_3 94%- SiO_2 6%)

Para el soporte Versal (Al_2O_3), se observa una isoterma de adsorción de tipo II, característica de los sólidos macroporosos. Además, presenta un tipo de histéresis H4 la cual se encuentra regularmente en sólidos formados por aglomerados de partículas con poros en forma de rendijas de tamaño uniforme.

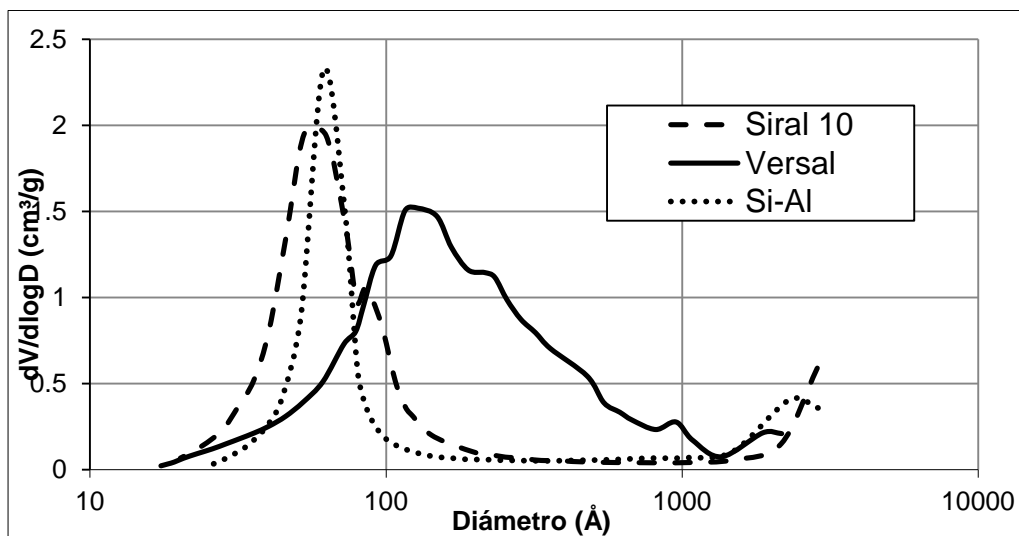
En el soporte Siral (Al_2O_3 90%- SiO_2 10%) la isoterma de adsorción es tipo IV, correspondiente a un sólido mesoporoso. El tipo de histéresis es tipo H1, lo que indica que los poros que contiene este material tienen forma cilíndrica, tamaño uniforme y que el sólido consta de agregados de partículas esféricas. El soporte Si-Al (preparado conforme se explica en el apéndice A, muestra el mismo tipo de histéresis (H1), pero con un volumen de poros menor.



Gráfica 4-1. Isotermas de adsorción-desorción de los soportes.

La gráfica 4-2 muestra la distribución de poros para los soportes anteriormente mencionados. La alúmina Versal, presenta distintos tamaños de poro, la mayor parte de los cuales se encuentra en la región de los macroporos (más de 50 nm). Por el contrario, la Siral, presenta la mayoría de sus poros alrededor de los 50 nm, con un ligero hombro alrededor de los 90 Å, y casi todos sus poros se encuentran cerca de la región de los mesoporos (menos de 50 nm).

El soporte Si-Al muestra una distribución de poros más estrecha que la de Siral, y casi todos sus poros se encuentran alrededor de los 60 nm.



Gráfica 4-2. Distribución de poros en los soportes.

Los valores de área específica y volumen total de poros se muestran en la tabla 4-1:

Tabla 4-1. Propiedades texturales de los soportes.

Soporte	Área Superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]
Versal (Al ₂ O ₃)	317	1.35
Siral (Al ₂ O ₃ 90%-SiO ₂ 10%)	394	0.78
Si-Al (Al ₂ O ₃ 94%-SiO ₂ 6%)	202	0.47

El soporte Siral tiene 20% más de área superficial que la alúmina Versal, esto provoca que al momento de la preparación del catalizador se podrá colocar una mayor cantidad de Mo y Ni en el catalizador preparado sobre Siral.

Debido a la diferencia entre el tamaño de los poros entre ambos soportes el volumen de impregnación incipiente es mayor para la alúmina Versal que para la Siral en un 50%.

La Si-Al es el soporte que tiene el tamaño de poro más pequeño, 60% más pequeño que la alúmina Versal y 34% más pequeño que la Siral. Este tamaño de poros es adecuado para probar las moléculas como el 4,6 DMDBT, pero este soporte será inadecuado para trabajar con fracciones medias y pesadas del petróleo debido a que se limita el acceso de las moléculas reactivas a los sitios activos (38).

4.1.1.2. Catalizador

Los catalizadores promovidos soportados en alúmina Versal y Siral, se caracterizaron mediante fisisorción de N₂ para conocer sus propiedades texturales.

En la tabla 4-2 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores promovidos. Como se esperaba, el área superficial y el volumen de poros de los catalizadores es menor que el área del soporte debido a la incorporación del Mo y el

Ni. La disminución del área es mayor para los catalizadores básicos, debido a que parte de la alúmina se disuelve y vuelve a precipitar a pH arriba de 9.

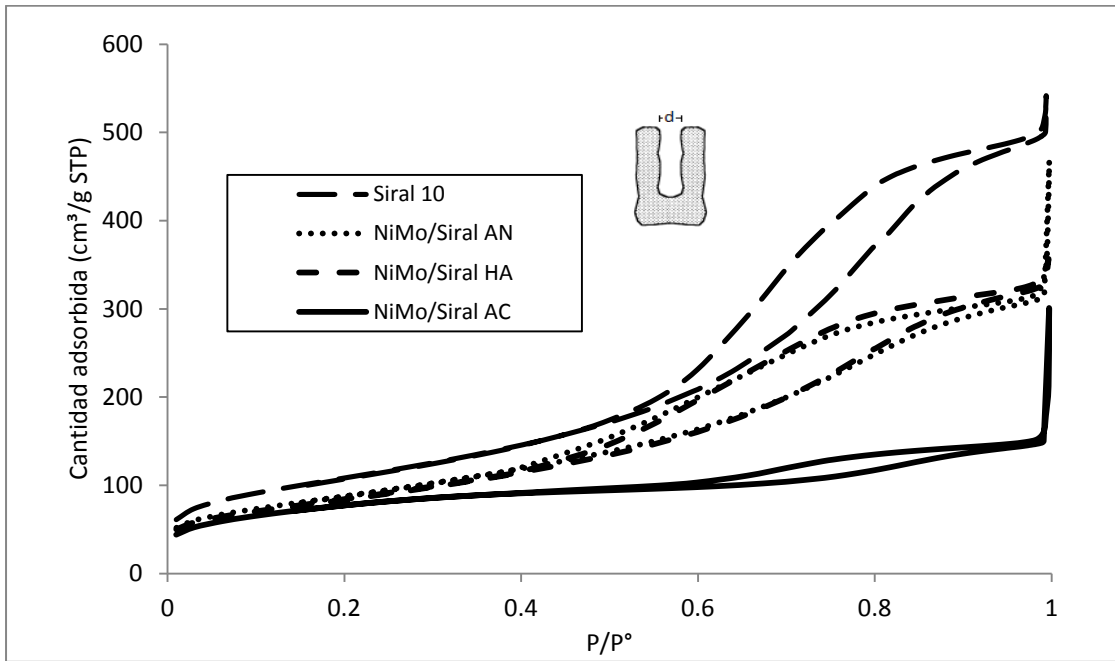
Tabla 4-2. Propiedades texturales de los catalizadores promovidos.

Catalizador	Área superficial [m ² /g]	Volumen de poro [cm ³ /g]
Soportados en Versal		
Versal (Al ₂ O ₃)	317	1.35
NiMo/Versal HA	257	0.75
NiMo/Versal AN	290	0.84
NiMo/Versal AC	250	0.65
NiMo/Versal AC Sulfurado	183	0.69
Soportados en Siral		
Siral (Al ₂ O ₃ -SiO ₂)	393	0.78
NiMo/Siral HA	250	0.76
NiMo/Siral AN	319	0.49
NiMo/Siral AC	281	0.25
NiMo/Siral AC Sulfurado	266	0.39

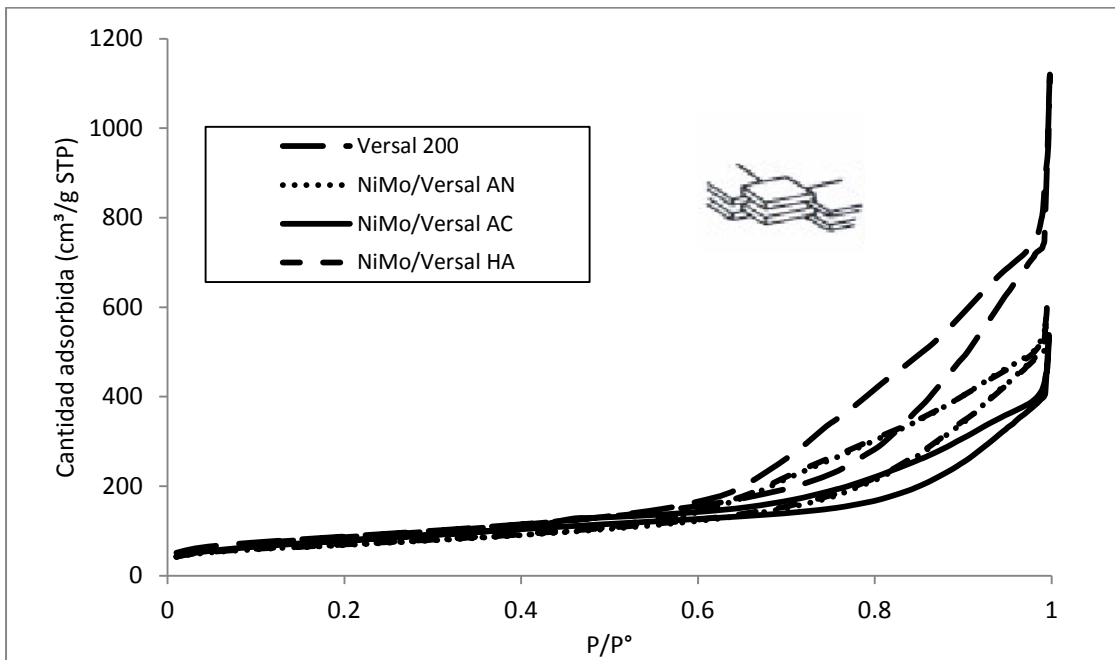
Como se observa en las gráficas 4-3 y 4-4, las isotermas presentan una histéresis amplia. Las isotermas de desorción presenta un meseta plana y más pronunciada que las isotermas de adsorción.

A partir de la isoterma de adsorción (ver gráfica 4-4), se conoce que el tipo de poro presente en los catalizadores soportados en Versal tiene tamaño uniforme y su forma es parecida a la de una rendija, la histéresis en este tipo de poros se presenta debido a un comportamiento diferente entre la adsorción y la desorción (31). Según la clasificación de la IUPAC este tipo de histéresis se llama H4.

Para los catalizadores soportados en Siral (gráfica 4-3) se encuentra que sus poros tienen tamaño uniforme y su forma es parecida a la de un cilindro. La histéresis, en este caso, es atribuida a un radio diferente entre la boca y el cuerpo del poro (31). Es estos catalizadores el nombre de la histéresis es H1.



Gráfica 4-3. Isothermas de adsorción-desorción de catalizadores soportados en Siral.

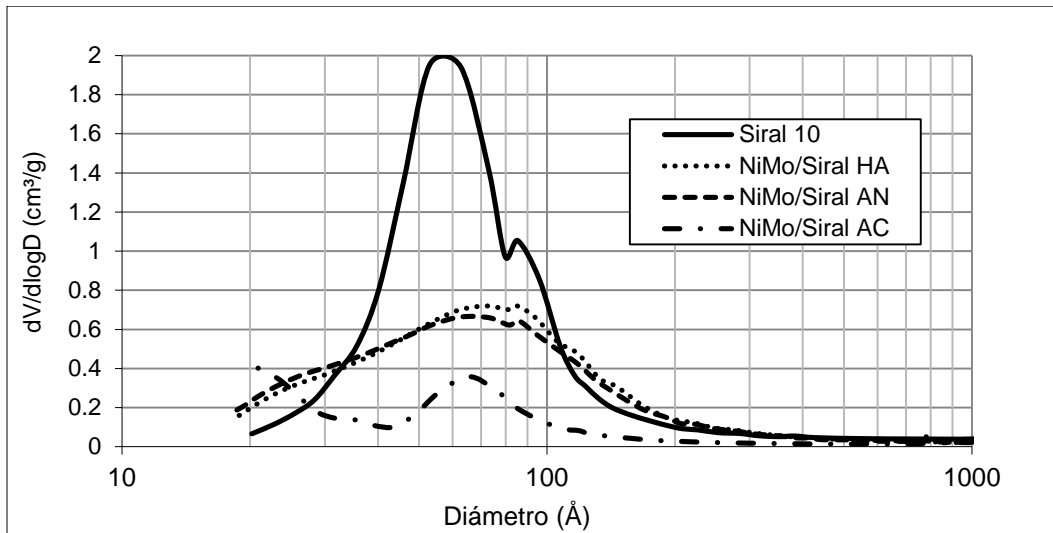


Gráfica 4-4. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores soportados en Versal.

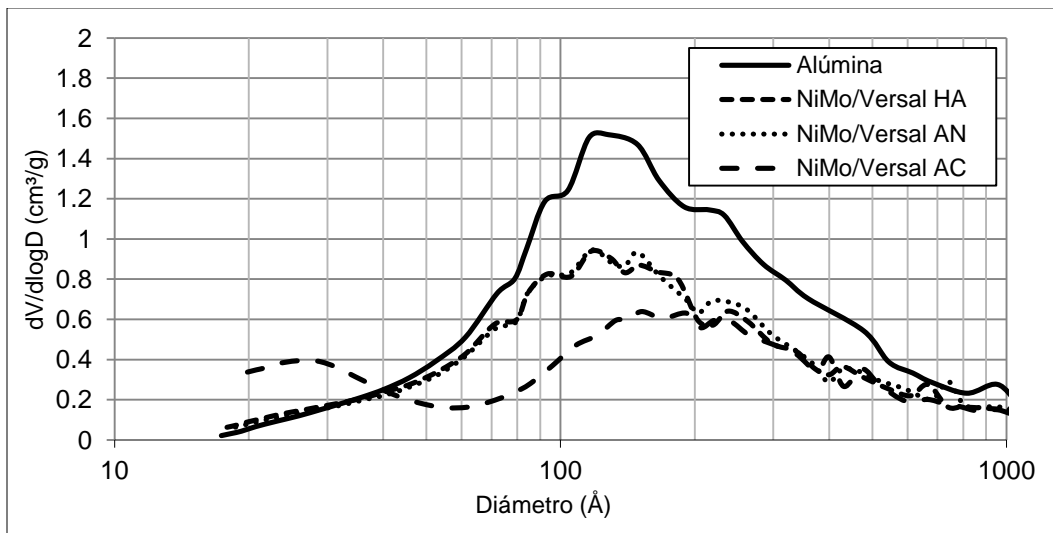
Al comparar el tamaño de los poros, con ayuda de las gráficas 4-5 y 4-6, se encuentra una mayor disminución en el tamaño de poros para los catalizadores soporte Siral comparado con los soportados en Versal. Esta disminución se debe a

que los poros con los que cuenta la Siral son más pequeños y pueden ser bloqueados por los metales contenidos en la disolución impregnante.

Al realizar la fisisorción de N_2 en los catalizadores que contienen ácido cítrico el volumen de poros disminuye en más del 60%.



Gráfica 4-5. Distribución de poros de los catalizadores promovidos soportados en Siral.



Gráfica 4-6. Distribución de poros de los catalizadores promovidos soportados en Alúmina (Versal)

Para determinar si el área de los catalizadores preparados con ácido cítrico se recuperaba después de la sulfuración, se les realizó la prueba BET a ambos catalizadores sulfurados.

Los resultados (mostrados en la tabla 4-2) muestran que el área del catalizador disminuye durante la impregnación (21 y 29 % para Versal y Siral respectivamente). Se espera que esta área se recupere durante el proceso de sulfuración que se lleva a cabo a una temperatura más alta que la de descomposición del ácido cítrico (175 °C) (39).

Para saber si se forman depósitos carbonosos en la pared de los poros, se realizaron análisis termogravimétricos (TGA) a estos dos catalizadores. Los resultados de estos análisis se muestran al final de este capítulo.

En resumen, los catalizadores exhiben el mismo tipo de histéresis y distribución de poros, lo que indica que la forma y tipo de los poros en los catalizadores sigue siendo la misma que en el soporte. Sin embargo, tanto el área superficial como el volumen de poros disminuyeron al agregar los metales. Se encontró que esta reducción fue mayor en dos casos: al utilizar un pH capaz de disolver al soporte y debido a la adición de un agente orgánico que probablemente provocó la deposición de residuos carbonosos.

4.1.2. Punto isoeléctrico

La interacción entre el soporte y las especies contenidas en la disolución impregnante está determinada por el pH de impregnación y con el punto isoeléctrico del soporte.

Se ha reportado que la incorporación de Ni o Co a la disolución impregnante no cambia la distribución de las especies de Mo en disolución (18).

Además, en otro estudio (13), se reporta que conforme aumenta el pH de la disolución por arriba del punto isoeléctrico del IEP del soporte la cantidad de molibdeno adsorbido será menor.

En el caso de los agentes quelantes, al adicionar ácido cítrico a la disolución impregnante se forma un compuesto, el citrato de níquel, el cual adquiere en disolución carga negativa $[\text{NiCit}]^-$. Ya que la solución impregnante que formada por ácido

cítrico, y los precursores correspondientes al níquel y molibdeno tiene un pH de alrededor de dos, cuando se impregna a este pH la superficie del soporte adquiere carga positiva, por lo que se espera una gran interacción entre el complejo formado y el soporte. (17).

Para determinar las interacciones de las especies presentes entre las especies en solución y el soporte se realizaron mediciones de potencial Z a distintos pH, gracias a estas mediciones se pudo determinar el IEP de cada uno de los soportes (Tabla 4-3).

Tabla 4-3. Puntos isoeléctricos de los soportes utilizados.

Soporte	IEP
Versal	9.3
Siral	8
Si-Al	6.5
Alúmina SASOL	7.6

Se muestra en la tabla 4-3 que el soporte Versal que es alúmina pura muestra el IEP mayor. Se observa también que en el caso del soporte Si-Al preparado a partir de la alúmina SASOL el punto isoeléctrico disminuye al agregar la sílice.

La probable formación de especies difíciles de sulfurar como $Al_2(MoO_4)_3$ producto de grandes interacciones entre las especies en solución y el soporte explican la poca actividad de los catalizadores impregnados con soluciones ácidas.

Por otro lado, en el caso de los catalizadores básicos las fuerzas de repulsión electrostáticas entre las especies impregnantes y el soporte provocan una menor adsorción del molibdeno. De esta forma las especies presentes en la disolución permanecen en los poros hasta el paso de calcinación, donde se forman óxidos de molibdeno que cuando se sulfuran producen la formación de multicapas de MoS_2 .

En resumen, la determinación del punto isoeléctrico nos permite predecir la interacción de las especies impregnantes con el soporte. Al conocer esta interacción se puede evitar la formación de especies que no den lugar a la fase activa.

4.2. Evaluación catalítica (HDS de 4,6 Dimetildibenzotiofeno)

En este apartado se analizan los resultados obtenidos mediante la reacción de desulfuración de la molécula de 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). Primero se describe el comportamiento de los catalizadores sin promover soportados en Siral (10% sílice- 90% alúmina) calcinados a distintas temperaturas. Después se analizan los resultados obtenidos con los catalizadores promovidos por níquel impregnados con disoluciones de distinto pH sobre los siguientes soportes:

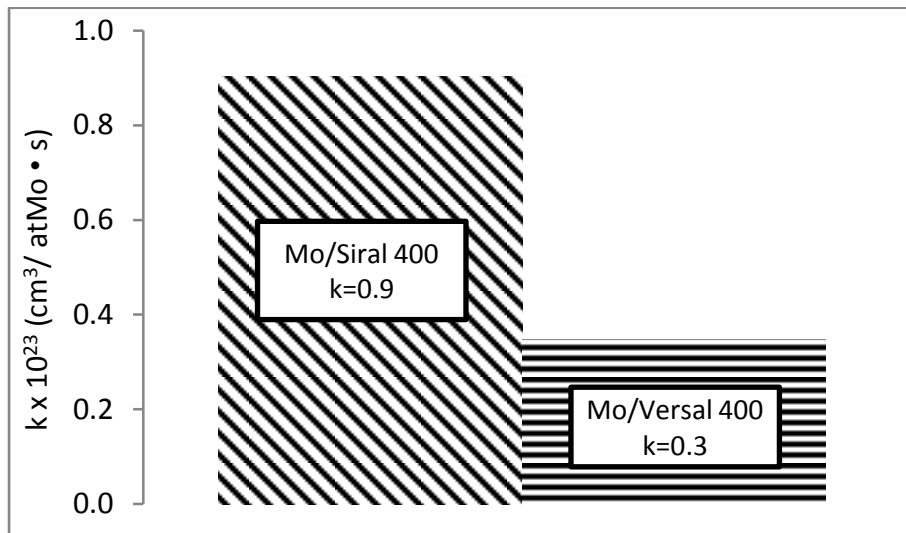
- NiMo/Versal (0% peso de SiO_2)
- NiMo/Si-Al (6% peso de SiO_2)
- NiMo/Siral (10% peso de SiO_2)

Las constantes cinéticas de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT fueron calculadas en base a un modelo de pseudo-primer orden mostrado en el apéndice B.

4.2.1. Catalizadores no promovidos Mo

4.2.1.1. Efecto del soporte

Con la intención de determinar el cambio en la actividad catalítica provocado por el soporte Siral en catalizadores sin promover, se evaluó la actividad catalítica de catalizadores de Mo soportados en Versal y en Siral. Las constantes de reacción se observan en la gráfica 4-7. El soporte Siral provoca un aumento de 3 veces en la actividad del catalizador.



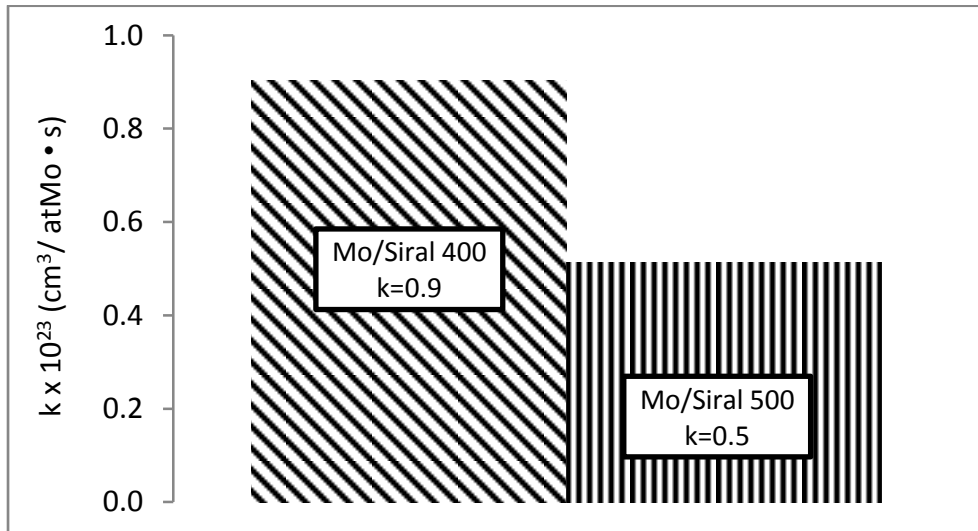
Gráfica 4-7. Actividad catalítica en hidrodesulfuración de 4,6 DMBT a 320°C y 1250 PSIA, usando catalizadores Mo/Siral (sílice 10%- alúmina 90%) y Mo/Versal (alúmina 100%).

Este aumento indica que el cambio de soporte probablemente provoca la formación de cristales de MoS₂ en fase tipo II, la cual ha reportado ser más activa en el catalizador Mo/Siral 400 que en el catalizador Mo/Versal 400. Este resultado muestra que es posible mejorar la actividad si se modifican las interacciones del soporte con la fase activa, aún sin adicionar un promotor.

La obtención de una mejor actividad catalítica sugiere que las interacciones entre el soporte y la fase activa son menores en estos catalizadores.

4.2.1.2. Efecto de la temperatura de calcinación

En esta parte se reportan los resultados de las evaluaciones catalíticas de los catalizadores Mo/Siral (calcinados a 400°C y 500°C).



Gráfica 4-8. Actividad catalítica en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT usando catalizadores Mo soportados en Siral, calcinados a 400 y 500 °C.

Como se observa en la gráfica 4-8 el catalizador soportado en Siral calcinado a 400 °C presenta la mayor actividad catalítica. Este resultado se utiliza para establecer la temperatura de calcinación en los catalizadores promovidos soportados sobre Siral en 400 °C.

Aunque estudios anteriores (27, 35), han encontrado que la temperatura de calcinación que muestra una mayor actividad para catalizadores de Mo soportados en sílice es de 500 °C, el catalizador Mo/Siral 500 tuvo el 44% menos de actividad que el catalizador calcinado a 400 °C, esto se debe a que probablemente al calcinar a 500 °C, el Mo oxidado se sinteriza destruyendo la posibilidad de formar la fase activa, esto no se observa al calcinar a 400 °C.

Este resultado en la temperatura de calcinación también sugiere que el soporte Siral tiene una superficie que en algunos lugares es más parecida a la alúmina. Es probable entonces que algunos cristales de MoS₂ estén depositados en una superficie de alúmina pura y otros en alúmina modificada con sílice.

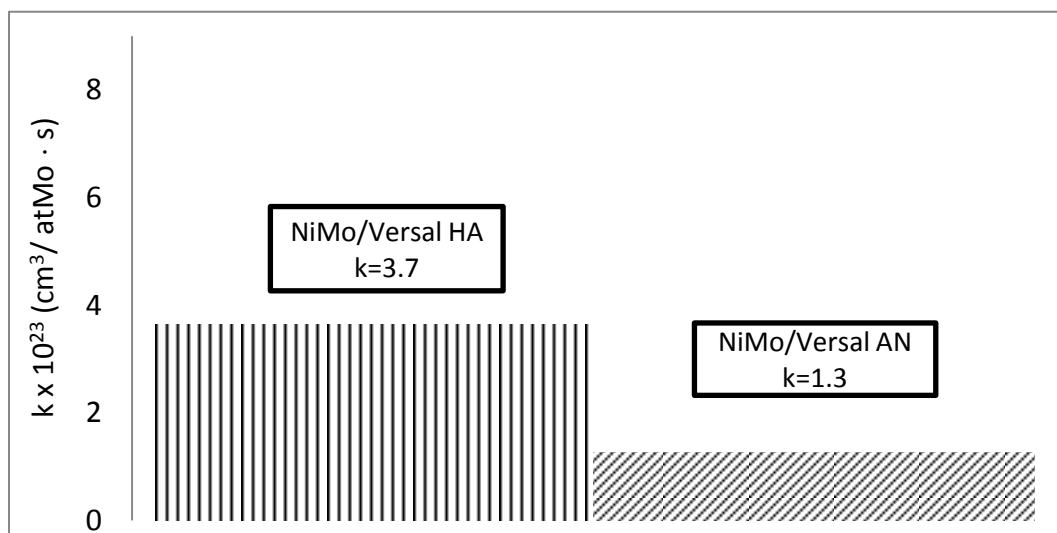
4.2.2. Catalizadores promovidos NiMo

4.2.2.1. Efecto del pH de impregnación

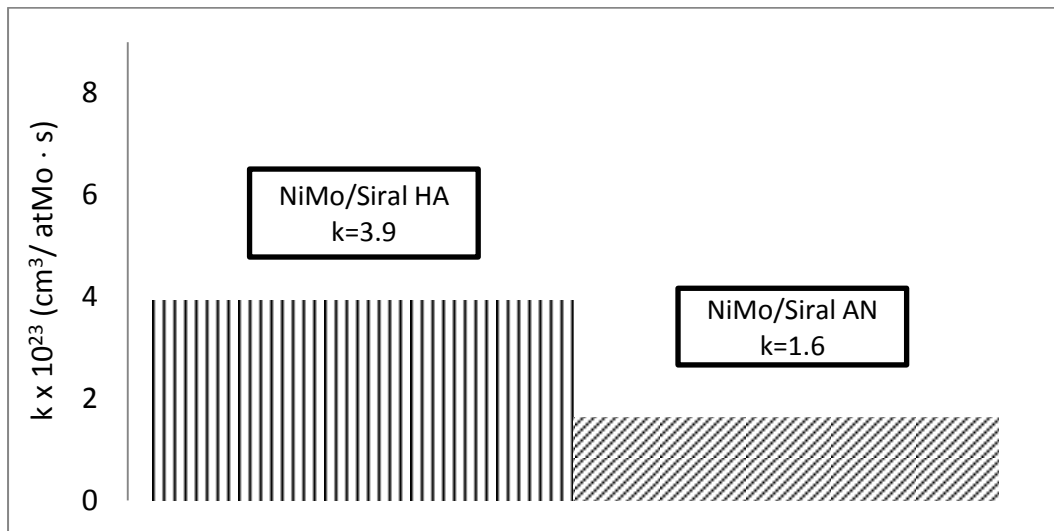
A continuación se presentan los resultados de los catalizadores NiMo/Siral preparados a pH 10, 3 y 2, así como los catalizadores soportados en Alúmina Versal preparados a pH 11, 1 y 3.

Para modificar el pH de las disoluciones impregnantes se utilizó hidróxido de amonio (HA) y ácido nítrico (AN).

Al observar las gráficas 4-9 y 4-10 encontramos que los catalizadores preparados con hidróxido de amonio muestran un mayor coeficiente de actividad catalítica que los preparados con ácido nítrico, esto nos permite decir que existe una mayor cantidad de sitios activos para la HDS del 4,6-DMDBT en los catalizadores preparados con un pH básico en comparación con aquellos preparados a un pH ácido.



Gráfica 4-9 Actividad catalítica (k) en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 PSIA, usando catalizadores promovidos con níquel soportados en Versal.



Gráfica 4-10. Actividad catalítica (k) en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 PSIA, usando catalizadores promovidos con níquel soportados en Siral.

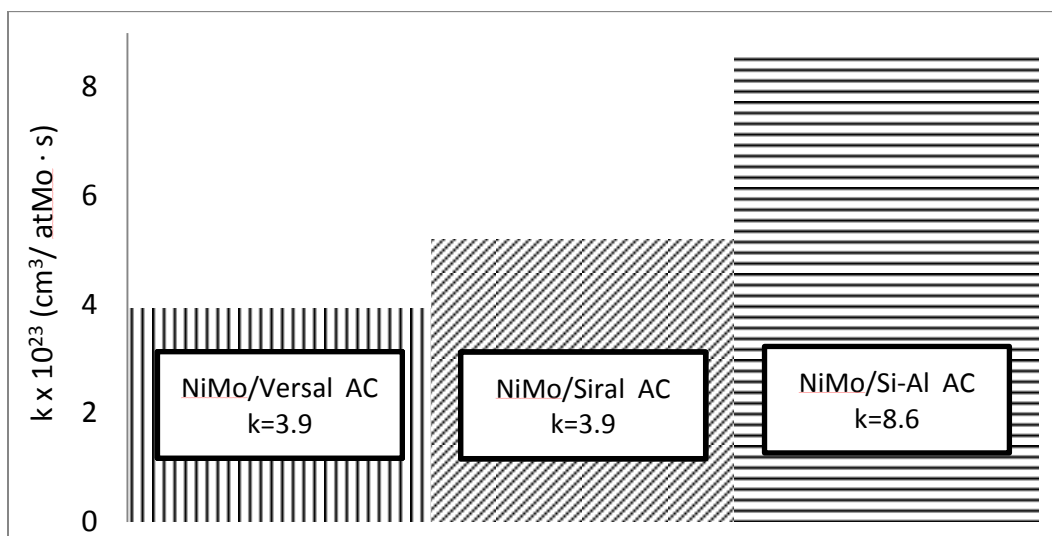
La baja actividad catalítica de los catalizadores NiMo/Versal AN y NiMo/Siral AN se puede explicar si tomamos en cuenta los resultados reportados por J. Grimblot (13), en los cuales se indica que el HMA en solución a pH menores que los del punto isoeléctrico de la alúmina (IEP=8) forma especies cargadas negativamente ($Mo_7O_{24}^{6-}$). Se encontró que a $pH < 2$, estas especies precipitan dentro de los poros de la alúmina, lo que da lugar a especies como $Al_2(MoO_4)_3$ que tiene una fuerte interacción con el soporte.

Con el fin de determinar las interacciones de las especies formadas por HMA en solución con cada uno de los soportes utilizados, se determinó el punto isoeléctrico de cada uno de los soportes. De acuerdo a los resultados obtenidos mostrados en la sección 4.4, ya que los pH de impregnación se encuentran muy alejados (en ambas direcciones) del IEP de los soportes la interacción de las especies de Mo en solución con cada uno de los soportes es similar a la que se observa con la alúmina.

Se observa además, en la gráfica 4-3 y 4-4 que en los catalizadores NiMo no existen grandes variaciones en la actividad catalítica al usar un soporte u otro. La diferencia entre los coeficientes de actividad catalítica es de 0.7, 3.8 y 6%.

4.2.2.2. Efecto de la adición de ácido cítrico

Para evaluar el efecto del ácido cítrico sobre catalizadores NiMo soportados sobre alúmina con distinto contenido en peso de sílice, se prepararon los catalizadores mostrados en la gráfica 4-11.



Gráfica 4-11. Actividad catalítica (k) en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 PSIA. Catalizadores NiMo soportados en Versal, Si-Al y Siral con ácido cítrico.

En estos catalizadores, independientemente del soporte la actividad catalítica obtenida fue mayor. Como se menciona en la literatura (18), el ácido cítrico actúa formando un compuesto con el níquel, el citrato de níquel, el cual inhibe la formación de aglomerados de níquel durante el secado. Además este aditivo orgánico retarda la sulfuración del promotor hasta una temperatura suficientemente alta como para permitir su integración a la previamente formada fase MoS_2 .

4.2.2.3. Efecto del recubrimiento superficial de SiO_2 sobre Al_2O_3

Con el objeto de determinar el recubrimiento superficial del SiO_2 en el soporte de alúmina, se utilizó la fórmula de Gil-Llambías para el recubrimiento superficial que se muestra a continuación (36):

$$ASC = \frac{M_S^{-1}(IEP_S - IEP_C)}{(M_M^{-1} - M_S^{-1})(IEP_C - IEP_S) + M_M^{-1}(IEP_S - IEP_M)} \times 100$$

Donde:

ASC = Porcentaje de recubrimiento superficial de la alúmina con el sílice.

M_S = Peso molecular del soporte (alúmina 101.96 g/mol)

M_M = Peso molecular de la fase soportada (sílice, 60.08 g/mol)

IEP_S = Punto isoeléctrico del soporte (alúmina)

IEP_M = Punto isoeléctrico de la fase soportada (sílice)

IEP_C = Punto isoeléctrico de cada uno de los soportes

El porcentaje de recubrimiento superficial para cada soporte se muestra en la tabla 4-4.

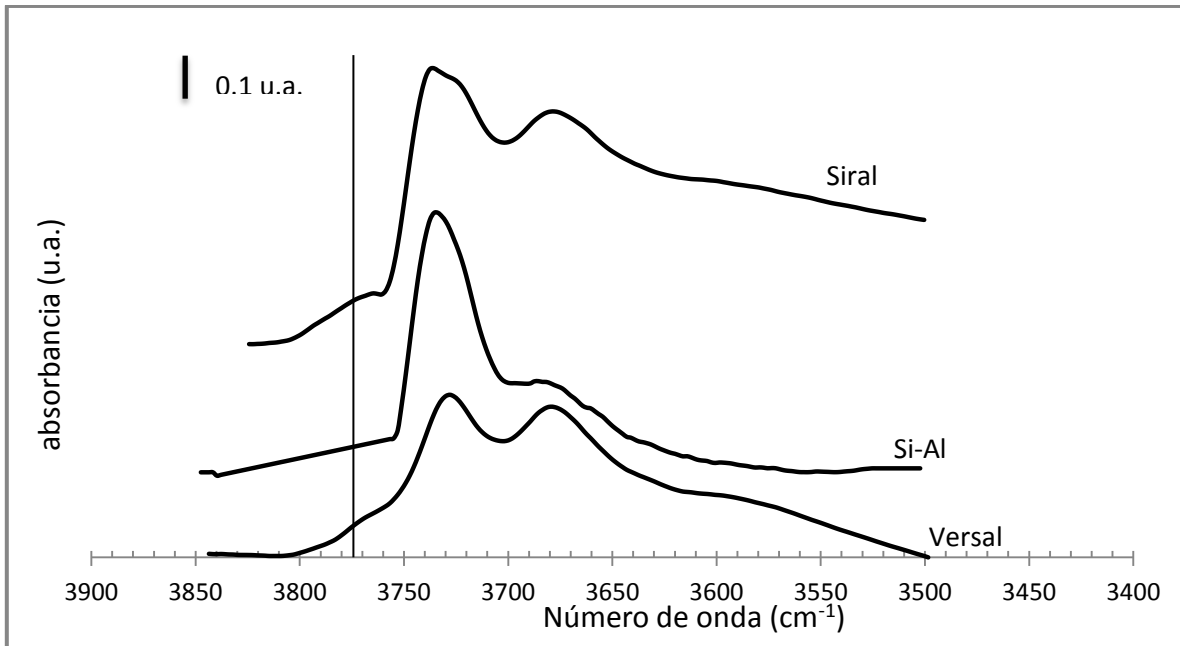
Tabla 4-4. Recubrimiento superficial de los soportes.

Soporte	% Recubrimiento superficial
Versal	---
Siral	6.2*
Si-Al	13.6

*Calculado tomando en cuenta un punto isoeléctrico de la alúmina de 8.5.

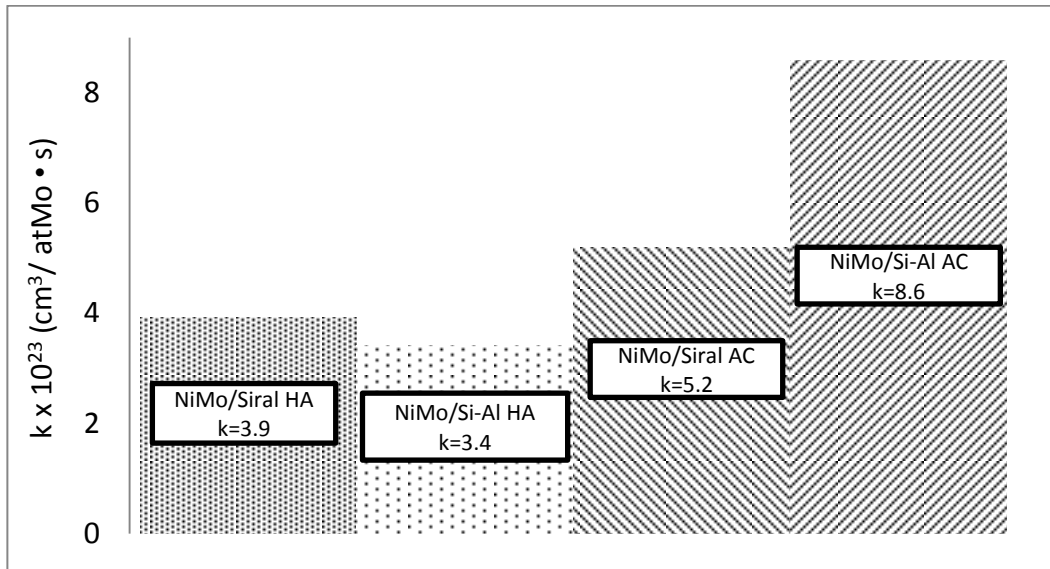
Se observa que el soporte Si-Al tiene un porcentaje de recubrimiento superficial del doble que la Siral. Sin embargo, usando en estos cálculos no se diferencia el tipo de OH's recubiertos por la sílice, lo cual se puede lograr analizando el espectro de FTIR de la región de OH mostrado en la gráfica 4-12.

La disminución de los OH's tetraédricos se observa en la desaparición de la banda asociada a este tipo de OH (3775 cm^{-1}). Esta banda que ya no se observa en el soporte Si-Al, todavía se pueden ver el Siral.



Gráfica 4-12. Espectro FTIR-OH de los soportes Siral, Si-Al y Versal.

Para comparar el comportamiento catalítico en soportes con diferente contenido de sílice se prepararon los catalizadores NiMo/Si-Al HA y NiMo/Si-Al AC, que corresponden a aquellos catalizadores cuya actividad fue mayor en el soporte Siral. En la gráfica 4-13 se muestran los resultados de actividad.



Gráfica 4-13. Actividad catalítica (k) en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT a 320 °C y 1250 PSIA, usando catalizadores promovidos con níquel soportados en Siral y Si-Al.

El efecto del recubrimiento superficial del SiO₂ en el soporte es diferente según el método de preparación utilizado. Mientras que el catalizador NiMo/Si-Al HA tiene casi la misma actividad que su contraparte soportada en Siral, en el caso de los catalizadores que contienen ácido cítrico como agente quelante se observa un aumento del 40% en la actividad.

Esta mejora en la actividad del catalizador NiMo/Si-Al AC, se puede explicar si tomamos en cuenta el estudio realizado por Rana et. al. (41), donde se muestra que el efecto del agente quelante es más notable en los catalizadores soportados en sílice comparados con aquellos soportados en alúmina.

Esta diferencia en la actividad se debe a la gran interacción las especies de Mo con la alúmina, las cuales no existen sobre sílice. En los soportes utilizados en esta tesis probablemente al adicionar sílice a la alúmina se disminuyen las interacciones soporte-fase activa, lo que provoca un mayor efecto del agente quelante.

4.2.3. Factor de promoción

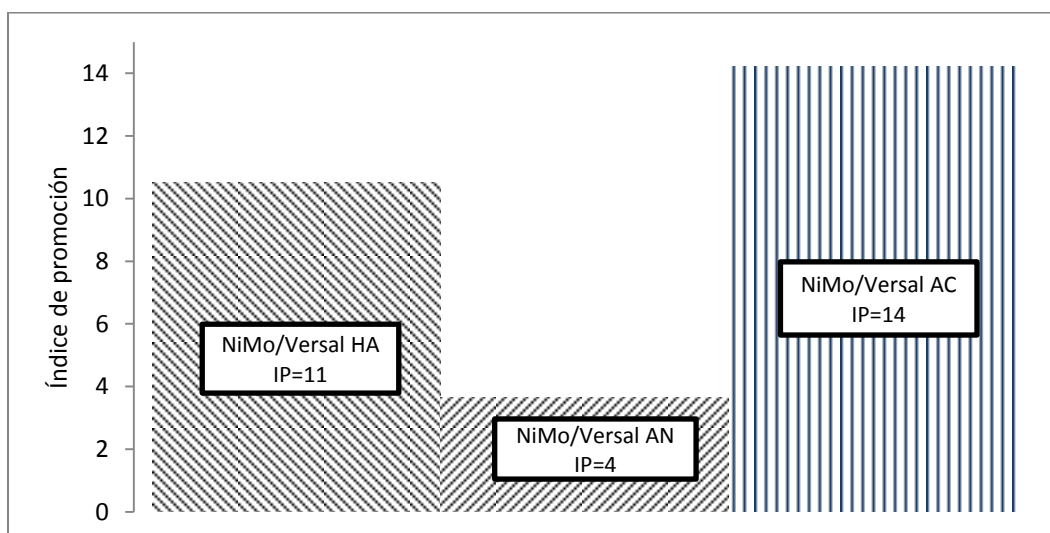
Con el fin de evaluar la mejora en la actividad catalítica en los catalizadores promovidos con níquel se calculó el índice de promoción como:

$$\text{Índice de promoción} = \frac{k \text{ catalizador promovido}}{k \text{ catalizador sin promover}}$$

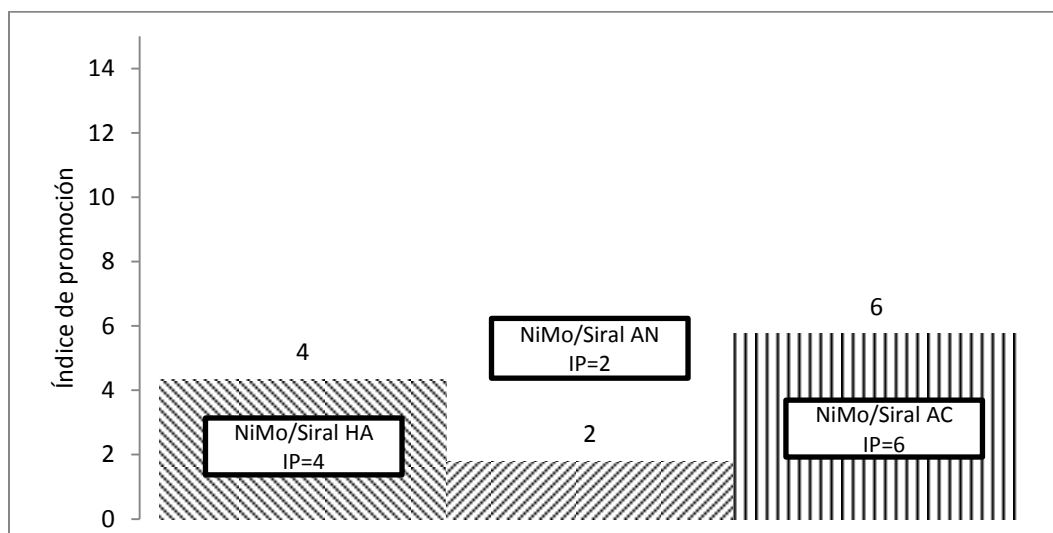
Los catalizadores soportados en alúmina se compararon con el catalizador Mo/Versal 400, y los catalizadores soportados en Siral se compararon con el catalizador Mo/Siral 400. No se reporta el factor de promoción para los catalizadores soportados en Si-Al ya que no se tiene un catalizador sin promover con el cual comparar.

De acuerdo al índice de promoción, mostrado en las gráficas 4-14 y 4-15, el efecto del promotor es más notable en los catalizadores soportados en alúmina.

Este efecto se puede atribuir a que probablemente exista una menor dispersión de la fase activa sobre la Siral que sobre Versal. Pues en Versal la interacción soporte-fase activa continúa presente, mientras que debido a la adición de sílice esta interacción disminuye lo que puede provocar una menor dispersión. Por este motivo el índice de promoción es mayor en este caso.



Gráfica 4-14. Índice de promoción. Catalizadores soportados en Versal (Al_2O_3)



Gráfica 4-15. Índice de promoción. Catalizadores soportados en Siral.

Por el contrario, en los catalizadores soportados en Siral (gráfica 4-15), el efecto del promotor no es tan notable. Esto puede deberse a la formación de multicapas, en las cuales, se encuentran los sitios activos para la ruta de hidrogenación, pero su cantidad es menor, por lo cual existen menos lugares donde se puede acomodar el promotor (37).

Es importante resaltar que el efecto del soporte es sinérgico con respecto al del promotor, es decir, que la unión de estos dos efectos provoca una mejora mayor en la actividad de los catalizadores de HDS, que cuando sólo se cambia una de las dos variables. Sin embargo, el efecto del promotor es la mayor causa del aumento en la actividad del catalizador. Tomando en cuenta los catalizadores más activos se encontró que el uso de Siral mejora 2.6 veces la actividad de los catalizadores, mientras que la incorporación del promotor aumenta la actividad catalítica 10.5 veces, cuando se prepara un catalizador modificado promovido soportado en Siral la actividad mejora en total 11.3 veces.

La incorporación del ácido cítrico logra mejorar aún más la interacción de promotor con la fase MoS_2 , provocando una mejora en la actividad del 30% sobre el catalizador NiMo/Siral HA.

En resumen, las pruebas de actividad catalítica sirvieron para:

- ➔ Encontrar una temperatura adecuada de calcinación para los catalizadores soportados en Siral que resultó ser de 400 °C. Este cambio de 500 a 400 °C en la temperatura de calcinación provoca una mejora en la actividad de 44%.
- ➔ Estudiar el efecto del soporte en los catalizadores de Mo. Se obtuvo que la actividad mejora un 60% en el caso del catalizador soportado en Siral comparado con el soportado en alúmina. Esto puede deberse a disminución de las interacciones fase activa-soporte, lo que provoca más sitios tipo II, que son más activos para la HDS de 4,6 DMDBT.
- ➔ Evaluar el efecto de un promotor (Ni) utilizando disoluciones impregnantes con distinto pH. Se encontró que la actividad catalítica se modifica de manera importante dependiendo del pH de impregnación.
- ➔ Evaluar el efecto del promotor en tres soportes con diferente contenido de sílice (Versal 0%, Si-Al 6%, Siral 10%). Los resultados muestran que el contenido de sílice aumenta la actividad catalítica. Se encontró también que, el método de preparación del soporte es importante ya que al recubrir una mayor cantidad de los OH del soporte con sílice se obtuvo una mayor actividad catalítica la cual se debe probablemente a la disminución de interacción de los precursores oxidados con el soporte.
- ➔ Al adicionar ácido cítrico la actividad catalítica de los catalizadores promovidos puede mejorar aún más, hasta llegar a ser 24 veces mayor que el catalizador Mo/Versal.

4.3. Análisis de los productos de la reacción de HDS de 4,6 DMDBT

Para la molécula de 4,6 DMDBT (una de las más refractarias a la hidrodeshulfuración) se aceptan comúnmente dos rutas de reacción paralelas como se muestra en la figura 4-1. La primera ruta se conoce como desulfuración directa (DDS) la cual produce dimetildifenilo (3,3'-DMDFL). La segunda ruta de reacción procede primero con la pre-hidrogenación (HYD) de un anillo aromático, seguida de la remoción del azufre lo cual produce metilciclohexiltolueno (3,3'-DMCHT) así como dimetilciclohexilo (3,3'-DMDCH) (29).

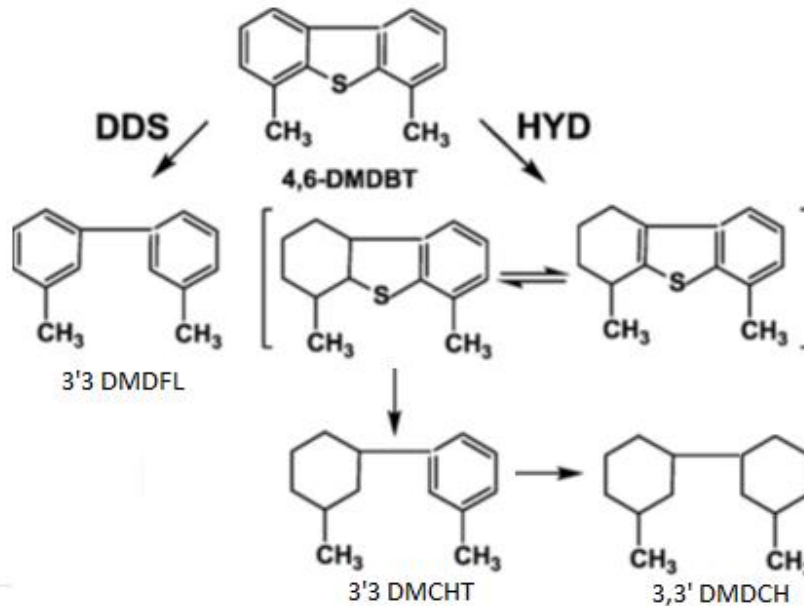


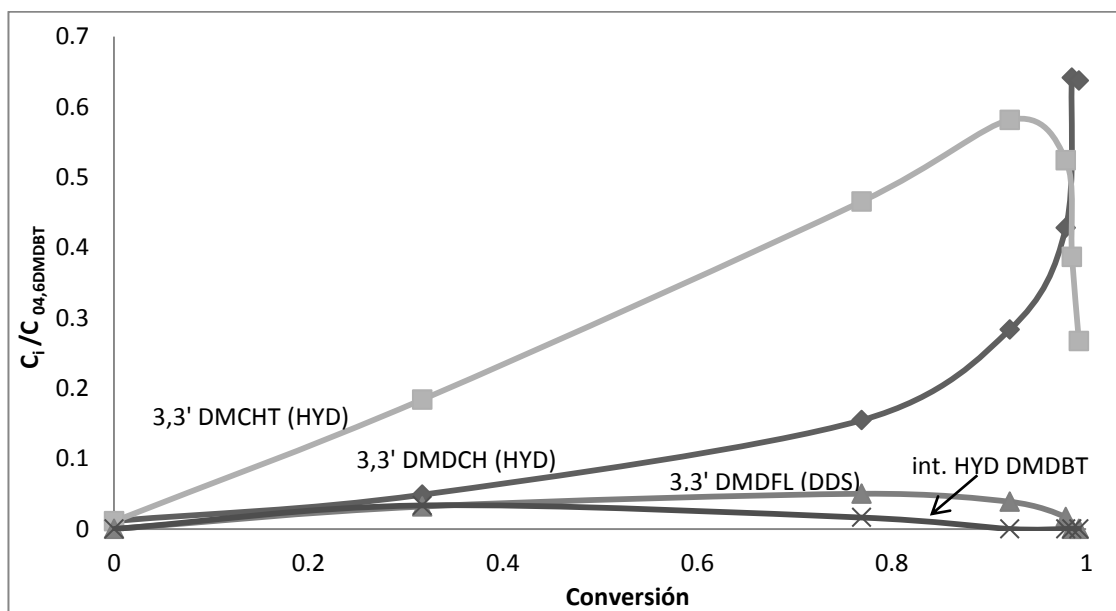
Figura 4-1. Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT)

Es importante mencionar que el esquema mostrado arriba no muestra todos los posibles productos de la reacción, ni todas las posibles rutas de reacción. Sin embargo, en estudios anteriores se ha encontrado que este esquema simplificado ajusta convenientemente a los resultados (23).

Para ejemplificar el comportamiento de todos los catalizadores se presenta en la gráfica 4-16 se muestra la selectividad expresada como:

$$Selectividad = \frac{C_i^t}{C_{4,6\ DMDBT}^0}$$

Donde C_i^t es la concentración de la especie i en el tiempo t y $C_{4,6\ DMDBT}^0$ es la concentración inicial del 4,6 DMDBT en la mezcla de reacción.



Gráfica 4-16. Distribución de productos catalizador NiMo/Siral AC

El comportamiento del catalizador NiMo/Siral AC es representativo para todos los catalizadores. Además, la evolución de la distribución de productos para este catalizador es completa ya que la conversión final alcanzada fue del 99% con respecto a la concentración inicial de 4,6 DMDBT.

Las gráficas de distribución de productos para todos los catalizadores se pueden consultar en el apéndice D.

En todos los catalizadores se observa que la ruta de hidrogenación es la más favorecida. En general, todos los intermediarios de la HYD muestran un máximo y después decaen para dar lugar al 3,3' DMCHT y 3,3'DMDCH, de estos dos, el 3,3' DMCHT muestra un mayor rendimiento, ya que la formación del 3,3'DMDCH involucra un paso más de hidrogenación. A partir del 85% de conversión se observa un decaimiento en estos dos productos para dar lugar a los productos finales.

En el caso de los catalizadores NiMo/Versal AN y NiMo/Siral AN, la evolución en la distribución de los productos no se observa claramente ya que la actividad catalítica fue baja.

La ruta de desulfuración directa tiene poco rendimiento, especialmente en los catalizadores soportados en Siral lo cual nos indica que la adición de sílice al soporte favorece la ruta de hidrogenación, especialmente para el catalizador NiMo/Siral AN, el único en el que el rendimiento de dimetilciclohexilo (3,3'-DMDCH) es mayor que el rendimiento de metilciclohexiltolueno (3,3'-DMCHT) alcanzando el máximo a las 5 h de reacción.

Para determinar que catalizador favorece la ruta de hidrogenación se reporta el valor de θ (productos de HYD/productos DDS) para una conversión del 40% de la reacción de HDS de 4,6 DMDBT, los resultados se muestran en la tabla 4-5.

Tabla 4-5. Relación entre productos de HYD/productos de DDS para la reacción de HDS de 4,6 DMDBT.

Catalizador	$\theta_{40\%}$
NiMo/Versal HA	6.4
NiMo/Versal AN	6.6
NiMo/Versal AC	7.6
NiMo/Siral HA	8.1
NiMo/Siral AN	8.4
NiMo/Siral AC	8.5
NiMo/Si-Al HA	5.0
NiMo/Si-Al AC	6.8

Estos resultados nos indican que:

- La ruta de reacción preferida por la molécula de 4,6 DMDBT es la hidrogenación, esta preferencia se atribuye al impedimento estérico provocado por los grupos metilo de la molécula de 4,6 DMDBT (37).
- El níquel contribuye a aumentar la actividad de la hidrogenación. Esto se puede atribuir a que los átomos de níquel tienen una mayor densidad electrónica que el Co, lo cual provoca una mayor actividad catalítica en los sitios activos. (6).
- Los catalizadores soportados en Siral son más activos, esto indica que existe una mayor cantidad de sitios en donde se lleva a cabo la ruta de hidrogenación

(en la literatura se menciona que esta ruta de reacción se lleva a cabo en los sitios BRIM). Esto se debe a una menor interacción del MoS_2 con el soporte lo que conduce a una mejor sulfuración del MoS_2 . (37).

- d) Para los catalizadores soportados en Si-Al, ambas rutas de reacción se ven favorecidas ya que en general se tiene una actividad mayor que en los otros soportes sin que aumente la relación $\theta_{40\%}$.

En resumen, la actividad catalítica de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT aumenta según la secuencia siguiente: cambio a un soporte alúmina-sílice < adición de un promotor < adición de un agente quelante.

El catalizador que incluye todas estas mejoras (NiMo/Siral AC) es 24 veces mejor que el catalizador Mo/Versal 400.

Aun cuando los catalizadores que contienen ácido cítrico tienen la actividad catalítica más alta, existe una gran probabilidad de encontrar residuos orgánicos en su estructura. Para cuantificar estos se realizaron análisis termogravimétricos para los catalizadores que contienen ácido cítrico los cuales se muestran a continuación.

4.4. Análisis termogravimétrico

Se ha reportado en la literatura (17), que la adición de ácido cítrico al catalizador conduce a la modificación significativa de las propiedades texturales de este. Para conocer la cantidad de compuestos orgánicos que quedan en los catalizadores NiMo/Versal AC y NiMo/Siral AC se realizaron análisis termogravimétricos.

Con el propósito de simular la descomposición del ácido cítrico que ocurre durante la sulfuración se calentó el catalizador en N_2 hasta una temperatura igual a la temperatura de sulfuración la mayoría del ácido cítrico se descompone hasta anhídrido maléico.

En las figuras 4-3 y 4-4 se observa que al hacer pasar una corriente de aire por el catalizador con el propósito de quemar el carbón procedente de la descomposición

del ácido cítrico, la pérdida de peso asociada con los residuos carbonosos es de 3.09% para el catalizador NiMo/Versal AC y 4.76% para el catalizador NiMo/Siral AC.

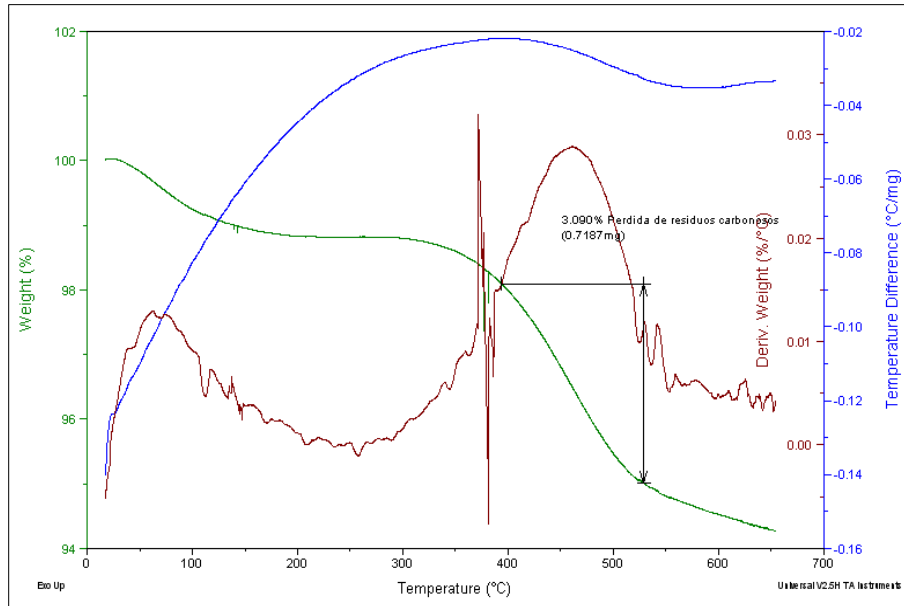


Figura 4-2. Análisis termogravimétrico del catalizador NiMo/Versal AC calentado en atmósfera oxidante hasta 650 °C.

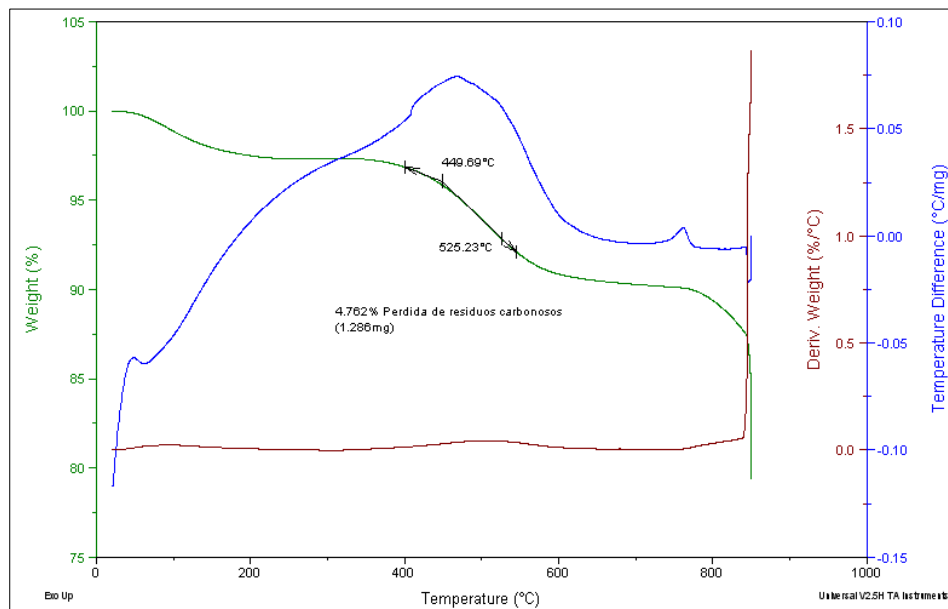


Figura 4-3. Análisis termogravimétrico del catalizador NiMo/Siral AC calentado en atmósfera oxidante hasta 850 °C.

En resumen, la adición de ácido cítrico en los catalizadores NiMo/Versal y NiMo/Siral provoca un aumento en la actividad catalítica, especialmente de la ruta de

hidrogenación, sin embargo el área superficial disminuye alrededor del 25% y el volumen de poros disminuye hasta el 50%. Esta disminución en el área probablemente no se deba a la acumulación de residuos orgánicos en el catalizador ya que estos son menores del 5%.

Conclusiones

- Los catalizadores soportados en Siral tienen una mayor capacidad hidrogenante comparados con los catalizadores de alúmina. Al mejorar la capacidad hidrogenante de los catalizadores la actividad para la HDS de estos se incrementa.
- El contenido de sílice en el soporte no modifica la actividad catalítica cuando el pH de impregnación utilizado es menor de 2, ya que el uso de pH's tan bajos favorece interacciones electrostáticas fuertes entre el soporte y las especies formadas por el HMA en solución.
- El método de incorporación de la sílice a la alúmina que provoca una mayor actividad catalítica es el depósito en solución. Con este método se logra eliminar la mayor parte de los OH's tetraédricos de la alúmina, favoreciendo con ello, posteriormente, la formación de la fase activa en el catalizador.
- En catalizadores preparados con ácido cítrico, el mayor recubrimiento superficial de la alúmina por la sílice mejora la actividad catalítica. El aumento en la actividad se puede deber a las interacciones existentes entre el compuesto formado por el níquel y ácido cítrico y el soporte, lo que puede aumentar la diferencia entre la temperatura de sulfuración del Ni comparada con la del Mo.

Referencias bibliográficas

1. Sánchez Minero, F., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Fernández-Vargas C., Torres-Mancera, P., Cuevas-Garcia, R., *Catalysis Today* 133-135 (2008) 267.
2. Kunisada N, *Applied Catalysis* 273 (2004) 287.
3. NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. *Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental*. 2005.
4. Song, C. *Catalysis Today* 16 (2003) 211.
5. Lauritsen, J.V., Nyberg, M., Nørskov, J .K., Clausen, B.S., Topsøe, H., Lægsgaard, E., Besenbacher, F., *Journal of Catalysis* 224 (2004) 94.
6. Wang H., Prins R., *Journal of Catalysis* 264 (2009) 31.
7. Berhault, G., Perez De la Rosa, M., Mehta, A., Yácaman, M. J., Chianelli, R.R., *Applied Catalysis A: General* 345 (2008) 80.
8. Okamoto, Y., Ochai, K., Kawano, M., Kobayashi, K., Kubota, T., *Applied Catalysis. A: General* 226 (2002) 115.
9. Leyva C., Mohan S. Rana, Ancheyta, J., *Catalysis Today* 130 (2008) 345.
10. Lambert, J. F., Che, M., *Journal of molecular catalysis*.162 (2000) 5.
11. Niwa, W., *Journal of physical chemistry* 94 (1990) 6641.
12. Naito, M., Hackley, V. A. Wasche, R. *Transactions of the American Ceramic Society* 133 (2002) 15.
13. Grimblot, J., *Catalysis Today* 41 (1998) 111.
14. Coulier, L., De Beer, V. H. J., van Veen, J. A. R., Niemantsverdriet, J. W., *Journal of Catalysis* 197 (2001) 33.
15. Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, S. M., *Catalysis Today* 153 (2010) 1.
16. Prins, R., Medici, L., *Journal of Catalysis* 163 (1996) 38.
17. Rinaldi, N., Kubota, T., Okamoto, Y., *Applied Catalysis A: General* 374 (2010) 228.
18. Escobar, J., Barrera, M.C., De los Reyes, J.A., Toledo, J.A., Santes, V., Colín, J.A.,. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 287 (2008) 33.

19. Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Hiraishi, J., Nishijima, A., *Journal of Catalysis* 110 (1988) 275.
20. Topsøe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. *Hydrotreating Catalysis—Science and Technology*. Berlin. Ed. Springer Verlag, 1996, Vol. 11.
21. Murali Dhar, G., Massoth, F.E., Shabtai, J., *Journal of Catalysis* 85 (1994) 44.
22. Liu, Y., Massoth, F.E., Shabtai, J., *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* 93 (1984) 627.
23. Chicas Reyes, Angélica. Desarrollo de catalizadores de hidrotreatmento NiMoP soportados en alúmina recubierta por sílice. Tesis de licenciatura (Ingeniería Química) Facultad de Química - UNAM. México, D.F., 2007.
24. Pawelec, B., Navarro, R.M., Campos-Martin, J.M., López Agudo, A. *Catalysis Today* 86 (2003) 302.
25. P. Sarrazin, Kasztelan, S., Payen, E., Bonnelle, J.P, Grimblot, J., *Journal of Physical Chemistry* 97 (1993) 5954.
26. Kasztelan, S., Payen, E., Bonnelle, J.P, Grimblot, J., *Applied Catalysis* 7 (1983) 91.
27. Romualdo Escobar, David. Modificación del método de preparación de catalizadores Co(Ni)Mo(EDTA)/SiO₂ para HDS. Tesis de licenciatura (Ingeniería Química). Facultad de Química - UNAM. México, D.F., 2010.
28. Abart, J., Delgado, E., Ertl, G., Jeziorowski, H., Knözinger, H., Thiele, N., Wang, X. Z., Taglauer, E., *Applied Catalysis* 2 (1982) 155.
29. Gao, Q., Ofusu, T. N. K., Ma, S., Komvokis, V. G., Williams, C.T., Segawa, K., *Catalysis Today* 164 (2011) 538.
30. Brunauer, S., Emmett, P.H., Teller, E., *Journal of the American Chemical Society* 60 (1938) 309.
31. Leofanti, G., Padovan, M., Tozzola, G., Venturelli, B., *Catalysis Today* 41 (1998) 207.
32. Vázquez González, A. Fernández Bogo, S., Delgado Martin, J., Falcón I., *Revista Española de mineralogía* 9 (2008) 255.
33. Matteini, Mauro, Moles, Arcangelo. *Ciencia y restauración*. Ed. NEREA, Madrid, 1984, 1° ed, 184 pp.

34. Manual del equipo TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA [En línea] [Citado el: 24 de Marzo de 2011.] <http://www.ices.astar.edu.sg/ices/documents/TAInstruments.pdf>.
35. Y.S. Al-Zeghayer, B.Y. Jibril., *Applied Catalysis A: General*, 292 (2005) 287.
36. R. López Cordero, F.J. Gil-Llambías, A. López Agudo, *Applied Catalysis* 74 (1991) 125.
37. Topsøe H., Hinnemann B., Nørskov J. K., Lauritsen J. V., Besenbacher F., Hansen P., Hytoft G., Egeberg R., Knudsen, K., *Catalysis Today* 107-108 (2005) 12.
38. Ancheyta J., Rana M.S., Furimsky E., *Catalysis Today* 109 (2005) 3.
39. Mahmood M. Barbooti, Dhoab A. Al-Sammerai., *Thermochimica Acta* 98 (1986) 119.
40. L. Coulier, G. Kishan, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 5897.
41. Rana S. M., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Ancheyta, J., Cedeño, L., Maity. S.K., *Journal of Catalysis* 246 (2007) 100.

Apéndice A

Preparación del soporte

El soporte se obtiene de alúmina comercial (Sasol) la cual se muele hasta obtener partículas de 0.149-105 micrones y se calcina durante 4h a una velocidad de 5°C/min para eliminar cualquier impureza presente.

La alúmina se agita en etanol anhidro (Aldrich) para posteriormente adicionar tetraetilortosilicato (Aldrich, 98%) como precursor de la sílice; de esta manera se logra que los hidroxilos más reactivos de la alúmina reaccionen con la sal precursora y se obtenga una gran dispersión de sílice (23).

Los cálculos se muestran a continuación:

$$V_{TEOS} = W_{Al_2O_3} \times \frac{\% \text{ Peso } SiO_2}{\% \text{ Peso } Al_2O_3} \times \frac{PM_{TEOS}}{PM_{SiO_2}} \times \frac{1}{\rho_{TEOS}} \times \frac{\% TEOS}{\% \text{ Solución}}$$

El posterior secado y calcinación del soporte logran fijar el Si mediante enlaces superficiales Al-O-Si.

Apéndice B

Constantes de rapidez de reacción de HDS de 4,6-DMDBT

A partir del modelo de rapidez de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT, se obtiene el valor de la constante de rapidez de reacción.

Considerando la reacción irreversible:

$$r_{4,6-DMDBT} = k C_{4,6-DMDBT}^{\alpha} C_{H_2}^{\beta} \quad (1)$$

Ya que el hidrógeno se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor de la siguiente manera:

$$k_{4,6-DMDBT} = k C_{H_2}^{\beta} \quad (2)$$

Sustituyendo (2) en (1)

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT}^{\alpha} \quad (3)$$

Para una reacción de pseudo-primer orden $\alpha=1$

$$r_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} \quad (4)$$

Representando la rapidez de reacción con el modelo del reactor por lotes, se tiene que:

$$-\frac{dC_{4,6-DMDBT}}{dt} = k_{4,6-DMDBT} C_{4,6-DMDBT} \quad (5)$$

Resolviendo la ecuación, con los siguientes valores a la frontera $\{t=0, C=C_0\}$ y $\{t=t, C=C\}$:

$$-\int_{C_0}^C \frac{dC_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}} = k_{4,6-DMDBT} \int_0^t dt \quad (6)$$

$$-\ln C_{4,6-DMDBT} \Big|_{C_0}^C = k_{4,6-DMDBT} t \Big|_0^t \quad (7)$$

$$-(\ln C_{4,6-DMDBT} - \ln C_{4,6-DMDBT}^0) = k_{4,6-DMDBT} t \quad (8)$$

$$\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}^0}\right) = -k_{4,6-DMDBT} t \quad (9)$$

Al realizar la regresión lineal de la gráfica de $\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}}{C_{4,6-DMDBT}^0}\right)$ vs t , se obtiene a partir de la pendiente el valor de la constante de rapidez de reacción.

$$m = -k_{4,6-DMDBT} \quad (10)$$

Haciendo un análisis de unidades se tiene que:

$$C_{4,6-DMDBT} [=] \frac{mol}{cm^3} \quad (11)$$

$$t [=] s \quad (12)$$

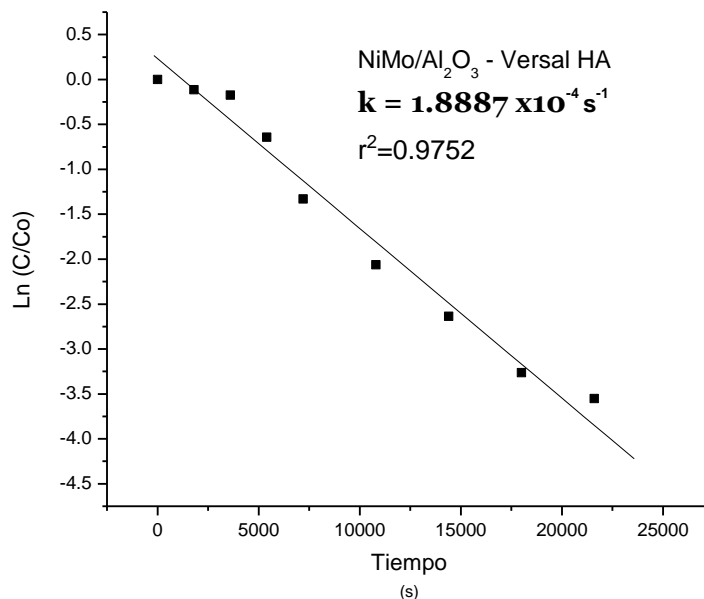
Por lo tanto las unidades de k son

$$k_{4,6-DMDBT} [=] \frac{1}{s} \quad (13)$$

Para ilustrar el procedimiento anterior se muestra la regresión lineal de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/Versal HA, para el cálculo de la constante de rapidez no se toma en cuenta el valor al tiempo cero.

Tabla B-1. Datos experimentales de la corrida de HDS de 4,6-DMDBT con el catalizador NiMo/Versal HA.

Tiempo [h]	Tiempo [s]	X	Ln[C/C ₀]
0	0	-3.39E-06	4.36E-07
0.5	1800	-0.09841	-0.11586
1	3600	-0.02364	-0.17333
1.5	5400	0.08641	-0.6443
2	7200	0.23828	-1.33105
3	10800	0.43912	-2.06321
4	14400	0.54863	-2.63616
5	18000	0.652	-3.26492
6	21600	0.87027	-3.55274



Gráfica B-1. Regresión lineal para determinar la constante de actividad empleando el modelo pseudohomógeno, para el catalizador NiMo/Versal HA.

En el modelo pseudohomógeno no se considera en la constante de rapidez la masa del catalizador, por lo tanto es necesario efectuar un ajuste para expresar la rapidez de reacción en términos de la masa de catalizador.

En una reacción heterogénea de primer orden, la rapidez de reacción se expresa en términos de la masa de catalizador o fase activa:

$$-r_s = kC_{4,6-DMDBT} \tag{14}$$

Siendo que las unidades de concentración de reactivo y la rapidez de reacción son las siguientes:

$$C_{4,6-DMDBT} [=] \frac{mol}{cm^3} \quad \text{y} \quad -r_s [=] \frac{mol}{g_{cat} s} \tag{15 y (16)}$$

Despejando k de la ecuación (14) y sustituyendo unidades de (15) y (16) tenemos:

$$k = \frac{-r_s}{C_{4,6-DMDBT}} [=] \frac{cm^3}{g_{cat} s} \tag{17}$$

En la tabla se presentan los valores de k (modelo pseudohomogeneo), masa de catalizador, k , siendo las condiciones de reacción 1200 PSIA y 320°C.

Tabla 2. Valores de k (modelo pseudohomogeneo) y k para todos los catalizadores preparados.

Catalizador	Vol. de reacción [mL]	Masa catalizador [g]	$k \times 10^5$ [s⁻¹]	$k \times 10^2$ [cm³/gMo • s]
Mo/Siral 400	60	0.5	8.29	5.67
Mo/Siral 500	60	0.5	4.71	3.22
Mo/Alúmina 400	60	0.5	2.56	2.18
NiMo/Versal HA	40	0.2338	18.89	22.92
NiMo/Siral HA	41	0.2	21.06	24.62
NiMo/Versal AN	40	0.221	6.20	7.96
NiMo/Siral AN	40	0.2236	9.96	10.16
NiMo/Versal AC	40	0.2101	22.95	30.99
NiMo/Siral AC	40	0.1905	27.25	32.63
NiMo/Si-Al HA	40	0.1628	7.62	21.48
NiMo/Si-Al AC	40	0.1972	23.19	53.95

Apéndice C

Fundamento teórico de los métodos de caracterización utilizados

C-1 Propiedades texturales

Las mediciones de adsorción se utilizan para determinar el área específica de los catalizadores y así como determinar el volumen de sus poros. Se reconoce al método conocido como BET (Brunauer-Emmett-Teller) publicado en 1938 como estándar para estas mediciones (para sólidos con macro y mesoporos) (30), debido a su precisión y reproducibilidad.

El punto principal del método BET es la obtención de la isoterma de adsorción, la cual representa el volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa (P/P°).

Existen varias tipos de isotermas de adsorción, estas corresponden a los distintos tipos de materiales porosos: 1) Sólidos macroporosos (tipo II), 2) Sólidos mesoporosos (tipo IV), 3) Sólidos microporosos (tipo I) y 4) Sólidos ultramicroporosos uniformes.

Además, en gran parte de los casos al desorber el adsorbato (N_2) se encuentra que la evaporación de este tiene lugar a presiones más bajas que las de la condensación capilar, esto dar lugar a curvas de histéresis de las cuales la IUPAC reconoce las cuatro mostradas en la figura C-1. Este comportamiento se debe a la forma de los poros.

La mayor parte de los catalizadores que son materiales mesoporosos presentan histéresis tipo H1 cuando tienen poros con el mismo tamaño y forma, o bien

histéresis tipo dos cuando sus poros no tienen el mismo tamaño o forma.

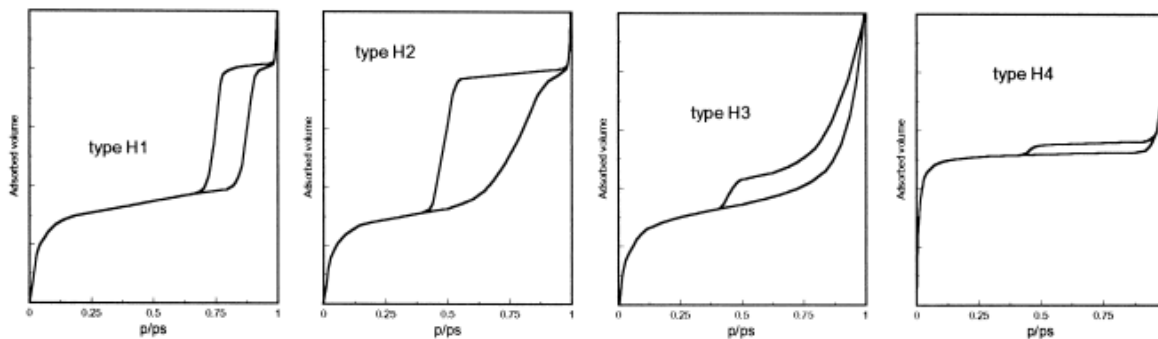


Figura C-1. Los cuatro tipos de histéresis comúnmente encontradas por adsorción de nitrógeno.

La teoría de BET está fundamentada en varias hipótesis, las cuales se mencionan a continuación (31):

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante, lo cual implica que la superficie es uniforme, en cuanto concierne a la adsorción.
- La interacción entre moléculas adsorbidas no existe.
- Las moléculas adsorbidas pueden actuar como una nueva superficie de adsorción y el proceso puede repetirse.
- El calor de adsorción de todas las capas, excepto la primera, es igual al calor de condensación.
- Existe un equilibrio entre adsorción-desorción, entre moléculas rechazadas y permitidas en la superficie del sólido.

La ecuación de BET se puede expresar en forma lineal como sigue (23):

$$\frac{P/P^\circ}{n_m(1 - \frac{P}{P^\circ})} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \left(\frac{P}{P^\circ}\right)$$

Donde:

n_m : Capacidad de la monocapa

C: Constante relacionada con el calor de adsorción y condensación

P/P° : Presión relativa

De la gráfica de BET $\frac{P/P^\circ}{n_m(1-P/P^\circ)}$ vs P/P° es posible obtener la pendiente $s = \frac{C-1}{n_m C}$ con

ordenada al origen $i = 1/n_m C$, al resolver simultáneamente estas ecuaciones se obtiene la capacidad de la monocapa, n_m , y C, la cual varía para cada temperatura y sistema gas-sólido.

Para obtener el área específica, se utiliza la siguiente ecuación:

$$a_{\text{BET}} = n_m L \delta$$

En la cual L es la constante de Avogadro y δ es el área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa, el valor de δ generalmente aceptado es 0.612 nm^2 .

Las propiedades texturales determinadas son: área específica BET, distribución y tamaño de poros de soportes y catalizadores; obtenidas a partir de la isoterma de adsorción-desorción del N_2 a 77 K (temperatura de ebullición del N_2).

C-2 Punto isoelectrico

El pH en el que una superficie mineral en solución cambia el signo de su carga eléctrica se denomina punto de carga cero. Si una superficie cambia su carga neta superficial como resultado exclusivo de la adsorción de iones H^+ u OH^- , el pH en el que se produce el cambio de signo recibe el nombre de punto de carga protónica neta cero o punto isoelectrico (32).

Este parámetro es característico para cada sólido e independiente de la composición de la disolución. Puede ser determinado en lo que se denomina

una disolución electrolítica indiferente, es decir, aquella en la los cationes y aniones de la sal mayoritaria no tienden a quedar adsorbidos.

El punto isoeléctrico es una propiedad relevante a la hora de estudiar la capacidad que un medio sólido específico posee para retener ciertos compuestos iónicos.

Ya que la magnitud del potencial se establece en función del pH de la disolución en la cual se encuentran las partículas, una aplicación de esta medición es la determinación del IEP (punto isoeléctrico) de la muestra. Al graficar los valores de Potencial Z en función del pH, el punto donde la curva cruza el eje de las X representa el pH correspondiente al punto isoeléctrico (ver figura C-2).

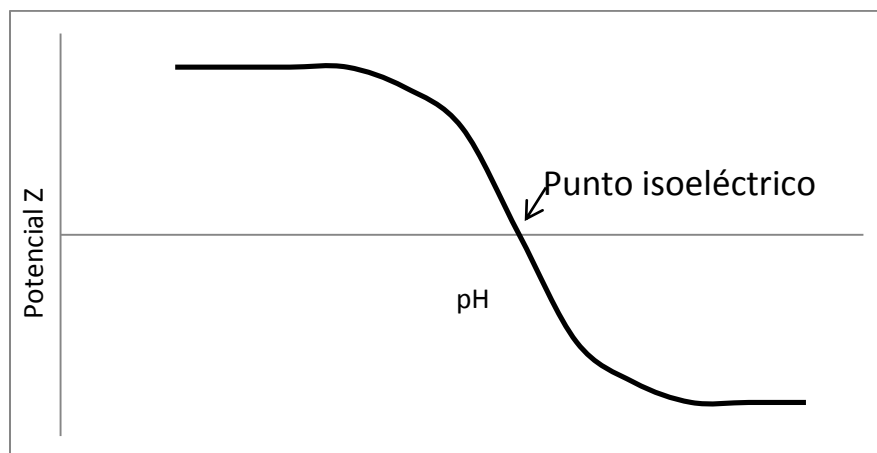


Figura C-2. Potencial Z como función del pH para γ -alúmina.

La medición del potencial Z se lleva a cabo mediante una técnica llamada micro electroforesis. Un aparato típico de medición del potencial Z posee un microscopio estereoscópico, mediante el cual es posible observar las partículas. Además posee electrodos localizados en cada una de las terminales de la celda electroforética, estos electrodos son capaces de crear un campo eléctrico, entonces las partículas se mueven hacia el electrodo con carga contraria.

La medida de la velocidad de estas partículas se relaciona proporcionalmente con el potencial Z.

Cuando la alúmina se encuentra en disolución acuosa adquiere carga eléctrica, en la literatura se sugiere que el mecanismo de impregnación esta guiado por fuerzas electrostáticas que ocurren en la interface disolución-sólido. El punto isoeléctrico de la alúmina se encuentra alrededor de un pH de 8.

Para pH's por debajo del punto isoeléctrico la superficie de la alúmina esta positivamente cargada, las especies formadas por el HMA, principal precursor de Mo, en disolución son aniones, por lo cual y debido a las fuerzas de atracción la adsorción de las especies como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ se ve favorecida.

Por el contrario a pH's mayores que el punto isoeléctrico, cuando la superficie está cargada negativamente, las especies formadas durante la impregnación (MoO_4^{2-}) tienen carga negativa y son repelidas por el soporte. Más aún, se ha encontrado que a pH superiores a 11, las especies adsorbidas son removidas fácilmente con agua.

C-3 Análisis termogravimétrico

Los agentes quelantes son compuestos orgánicos capaces de acomplejar metales. En los catalizadores de HDS se han usado estos agentes para optimizar la formación de la fase activa. El efecto deseable es que durante el proceso de activación del catalizador, estos compuestos sean eliminados del sistema. Sin embargo, en la literatura (16), se reporta que ya que son compuestos orgánicos, algunos residuos de carácter carbonoso quedan dentro de la estructura del catalizador.

Con el propósito de cuantificar la cantidad de residuos carbonosos dentro de los catalizadores modificados con un ácido cítrico se llevó a cabo un análisis termogravimétrico.

Este tipo de prueba consiste en determinar los cambios de peso debidos a los cambios en la temperatura, estos análisis se llevan a cabo en equipos capaces de medir con mucha precisión los cambios de masa producidos (33).

El analizador consiste en una balanza de precisión en cuyo plato se carga la muestra, una vez cargada, la atmosfera es purgada con un gas inerte. Posteriormente la muestra es calentada mediante un horno eléctrico que puede alcanzar temperaturas de hasta 1000 °C (34).

Apéndice D

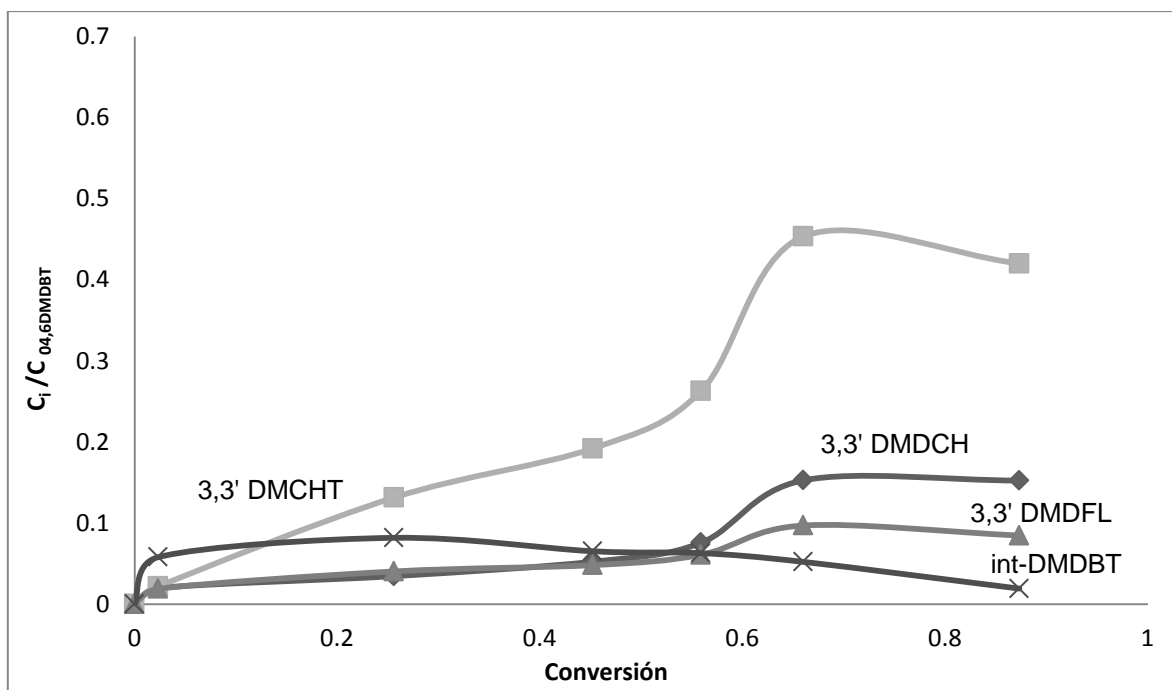
Distribución de productos de la reacción de HDS del 4,6 DMDBT

En este apéndice se muestran las gráficas correspondientes a la distribución de productos para los catalizadores preparados en este trabajo.

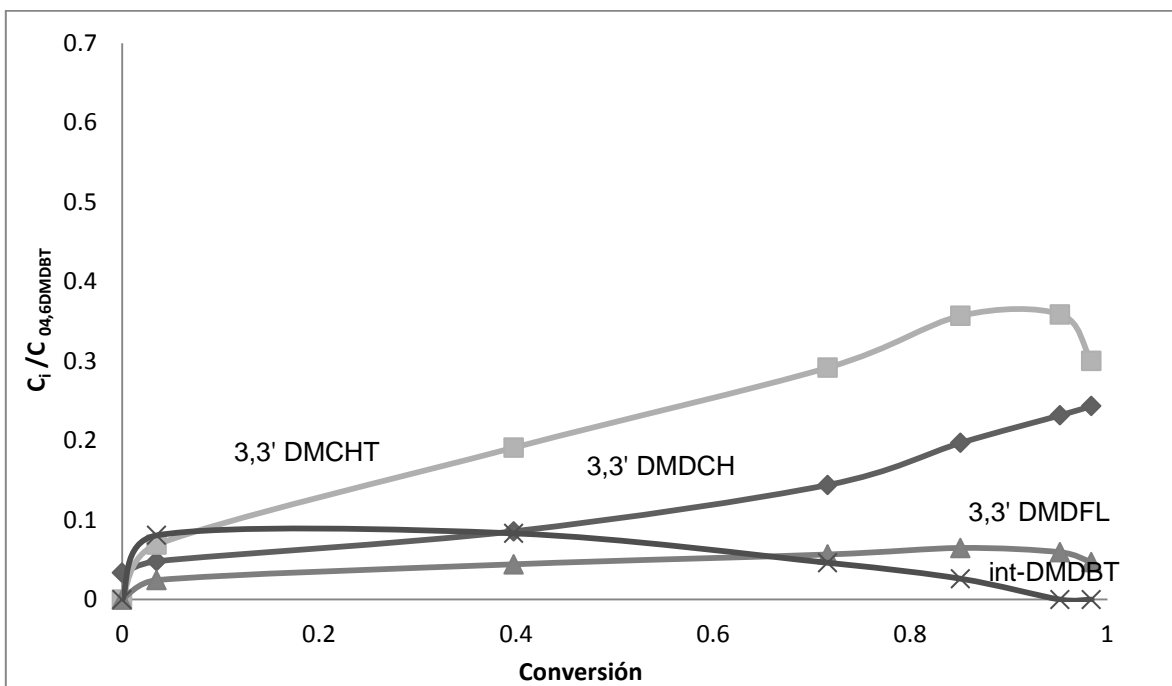
La distribución fue realizada tomando en cuenta el esquema de reacción mostrado en la figura 1-3, que ha demostrado ser adecuado para describir la hidrodesulfuración del 4,6 DMDBT.

En las gráficas se reporta la concentración de cada uno de los productos de reacción entre la concentración inicial de 4,6 DMDBT contra la conversión.

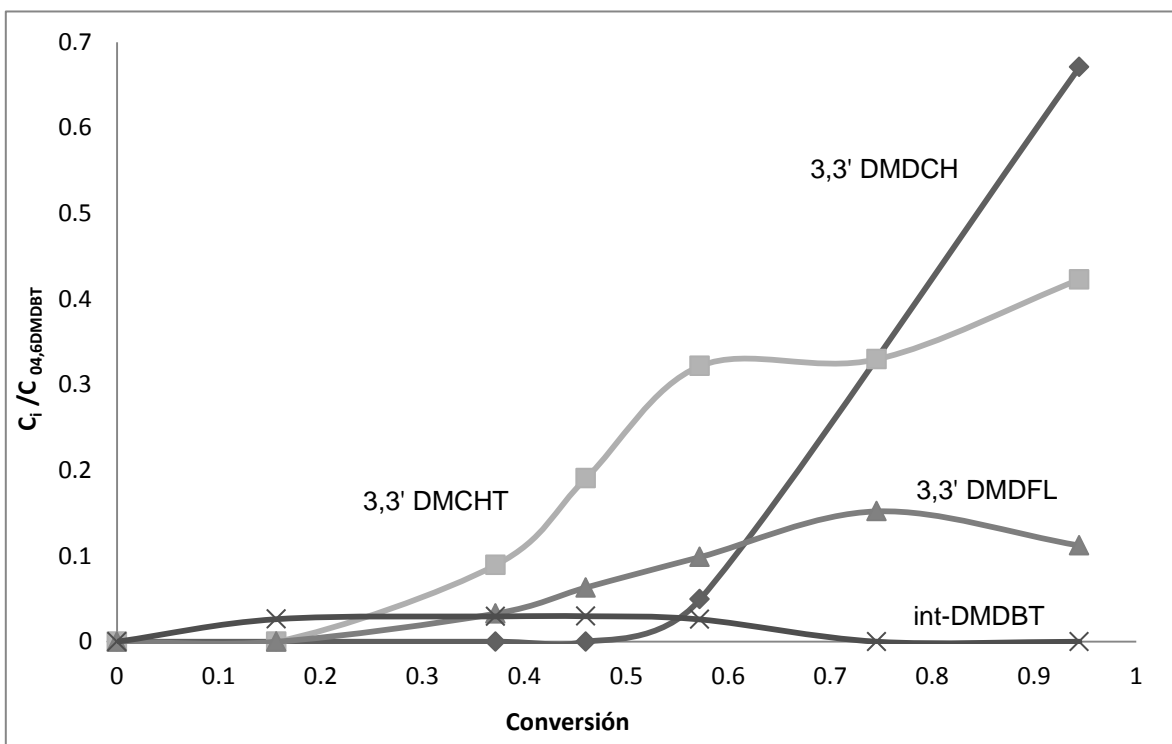
Para los catalizadores que fueron preparados utilizando un pH de impregnación (gráficas D-1 hasta D-3) básico la distribución de productos muestra que la producción de 3,3' DMDCH fue poca, excepto en el catalizador soportado en Si-Al donde la producción de esta molécula aumento a partir de 70% de conversión.



Gráfica D-1. Distribución de productos catalizador NiMo/Versal HA

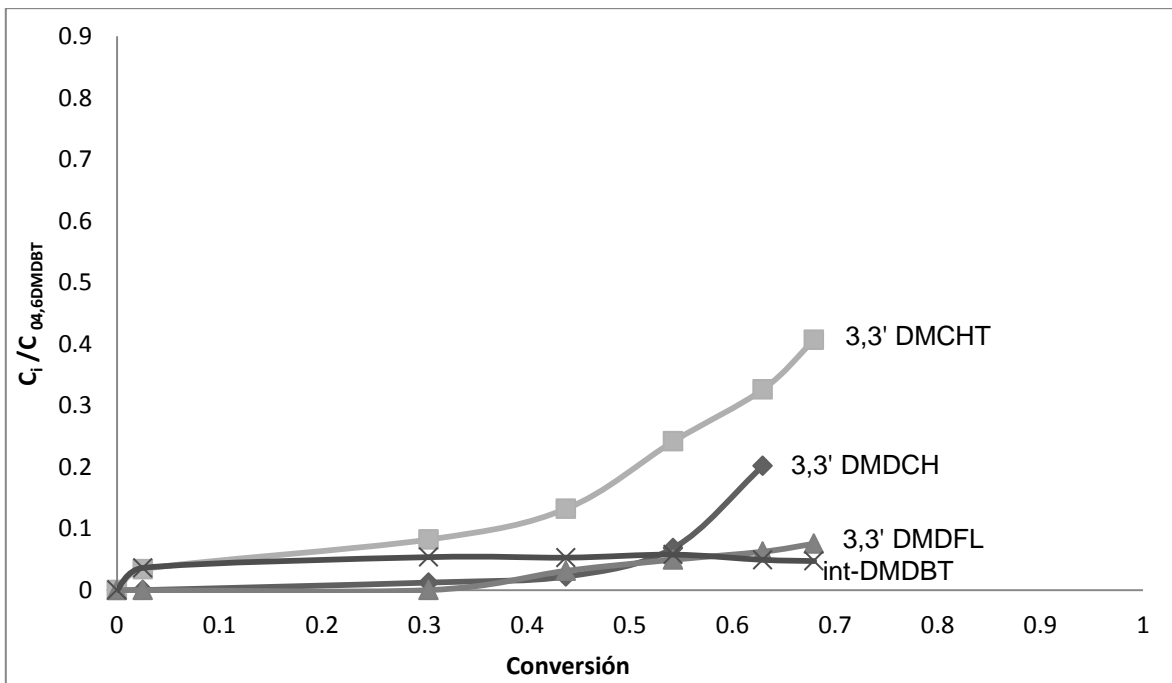


Gráfica D-2. Distribución de productos catalizador NiMo/Siral HA

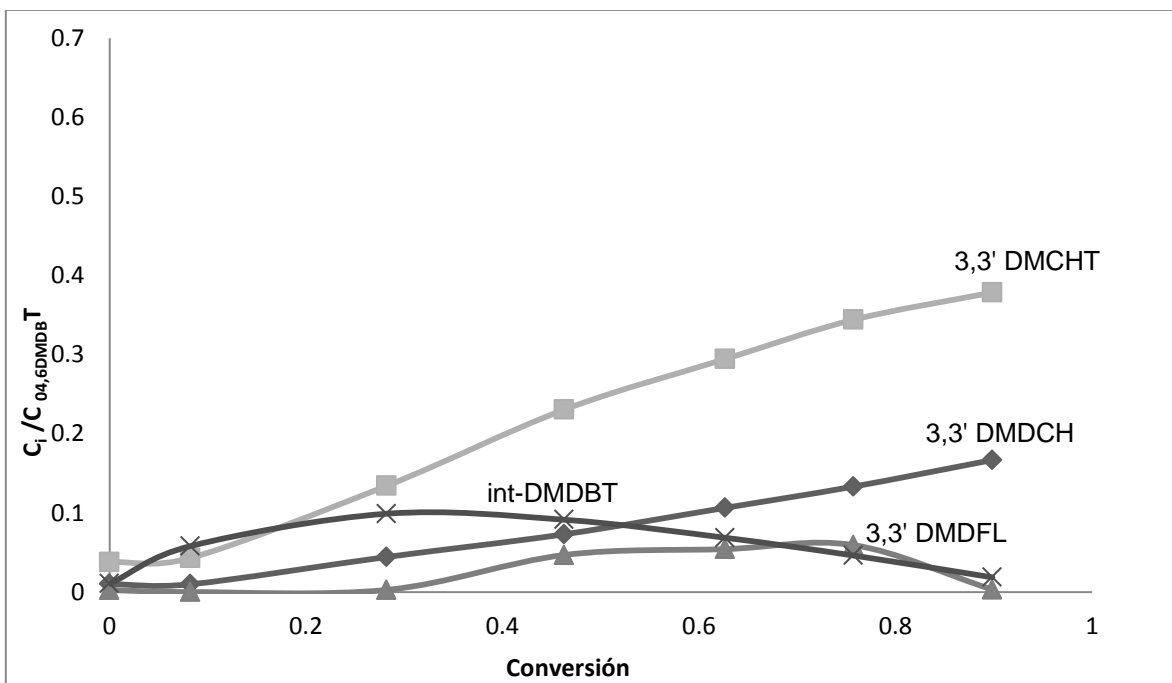


Gráfica D-3. Distribución de productos catalizador NiMo/Si-Al HA

En los catalizadores impregnados con disoluciones con pH ácido (gráficas D-4 y D-5), la distribución de productos no se ve claramente debido a la poca conversión alcanzada y sólo la producción de 3,3'-DMCHT es significativa.

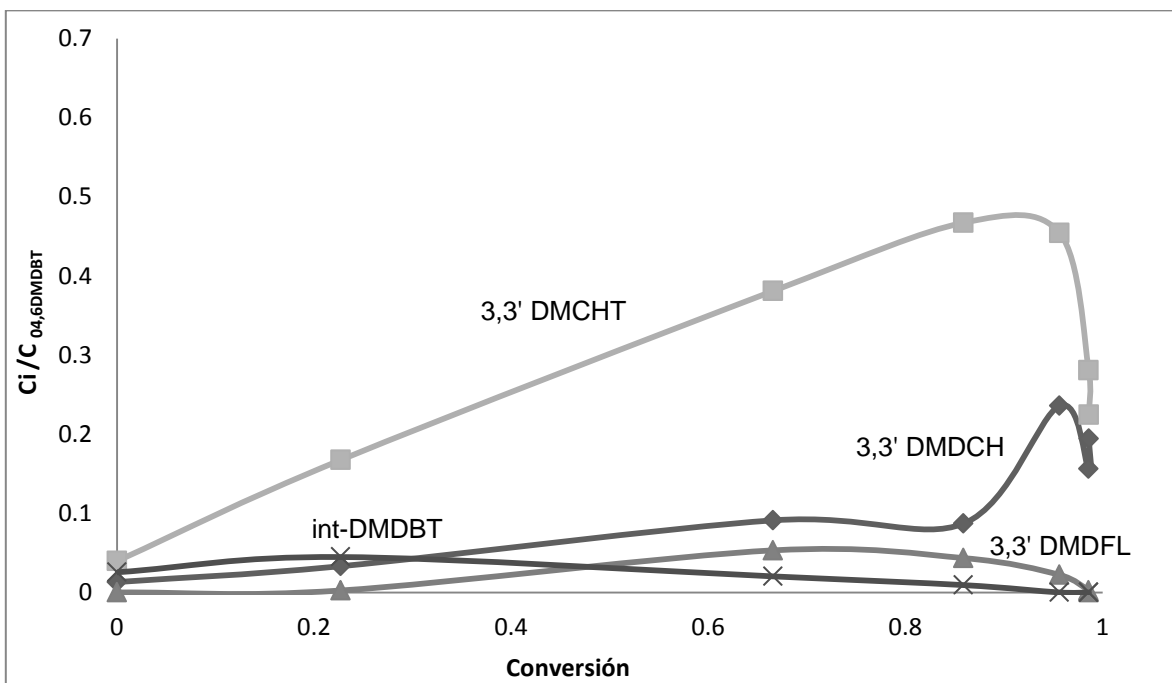


Gráfica D-4. Distribución de productos catalizador NiMo/Versal AN

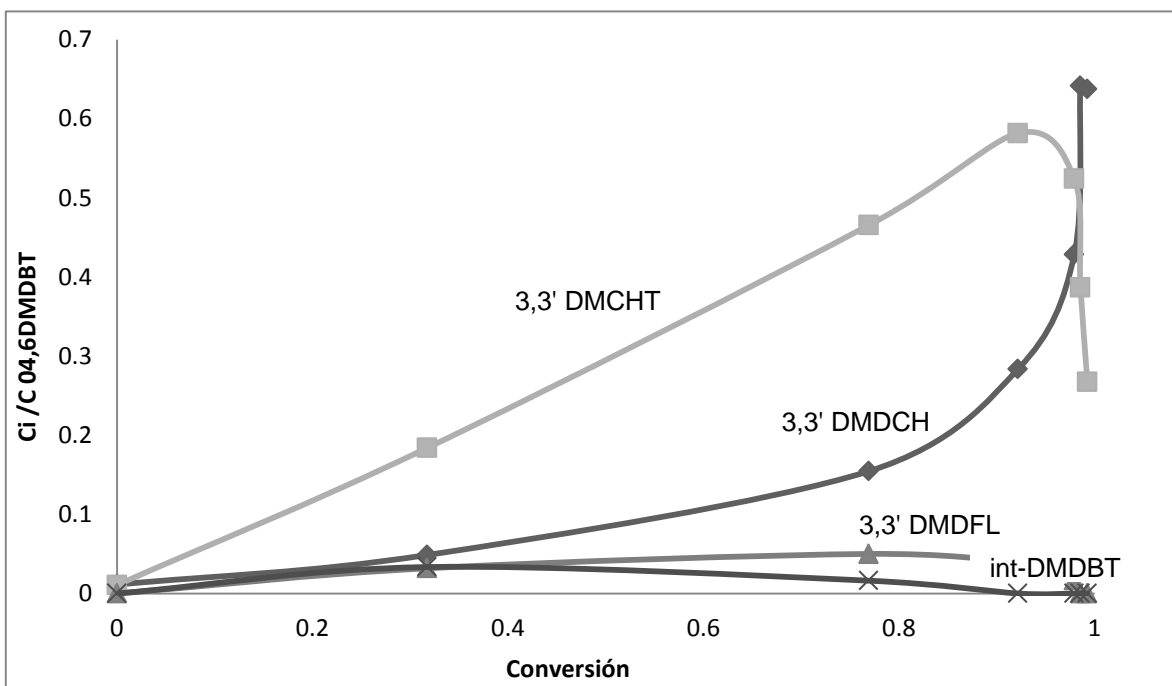


Gráfica D-5. Distribución de productos catalizador NiMo/Siral AN

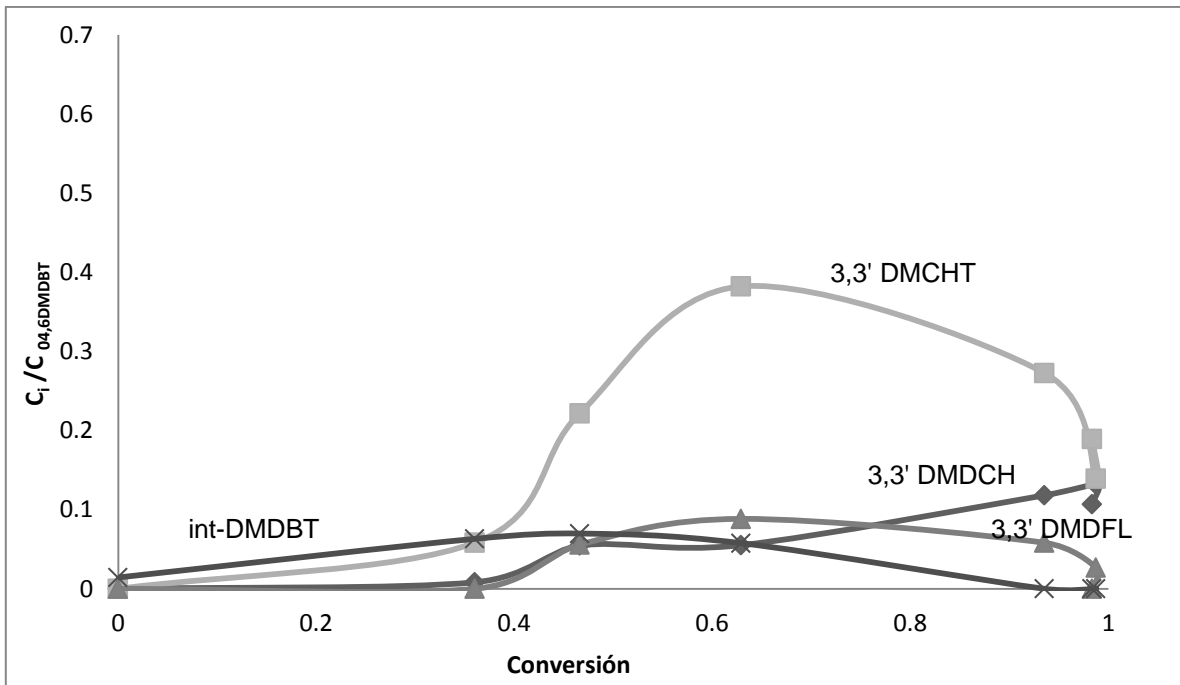
Para los catalizadores que contienen ácido cítrico (gráficas D-6 hasta D-8) la distribución de productos está claramente favoreciendo la ruta de hidrogenación y la formación del 3,3 DMDCH se observa claramente a conversiones mayores del 85% provocando una rápida caída del 3,3 DMCHT.



Gráfica D-6. Distribución de productos catalizador NiMo/Versal AC



Gráfica D-7. Distribución de productos catalizador NiMo/Siral AC



Gráfica D-8. Distribución de productos catalizador NiMo/Si-Al AC