

7  
2ij

**Universidad Nacional Autónoma de México**



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
"CUAUTITLAN"**

CATALIZADORES DE  
HIDROTRATAMIENTO

**T E S I S**

Que para obtener el Título de:

**INGENIERO QUIMICO**

**P r e s e n t a:**

**ROGELIO CUEVAS GARCIA**



Director de Tesis: Dr. Jorge Ramírez S:



Octubre 88



Universidad Nacional  
Autónoma de México



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

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

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

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

El presente trabajo se desarrolla dentro del marco del proyecto de investigación denominado "Reactividad de los Catalizadores Sulfurados", y dentro del convenio UNAM-ICR-CONACYT, y fue realizado en el departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM.

En el capítulo I se habla del hidrotreamiento y de algunas de las reacciones "prueba" más utilizadas en el estudio de las características cinéticas de los catalizadores preparados, también se presenta el llamado efecto promotor.

El procedimiento de preparación, las materias primas utilizadas y los parámetros importantes que influyen en la preparación de los catalizadores; se presentan en el capítulo II. Este estudio se realiza con el fin de mostrar que los catalizadores de hidrotreamiento son muy sensibles al método de preparación, quizá esta sea una justificación de las contradicciones que es posible encontrar en la literatura sobre el tema.

El capítulo III nos habla de la naturaleza del sitio activo en el Hidrotreamiento, es de sobra conocido que este está relacionado con las vacantes aniónicas en el cristal de  $\text{MoS}_2$  se presenta una teoría acerca de la formación de esta vacante. También se presentan las teorías más conocidas que tratan de explicar el efecto promotor, en general estas teorías nos muestran el lugar en que se encuentra el Co o Ni en la red cristalina del  $\text{MoS}_2$ , sin embargo creo que una pregunta como ¿Que es el efecto promotor? no puede contestarse de una manera puramente descriptiva; es decir solo diciendo como se encuentran localizadas las partes constitutivas.

Se describe, en el capítulo IV, como afecta la presencia del Fluór a la alúmina utilizada, este solo es un estudio teórico y sirve de base para la interpretación de los resultados. La parte experimental se encuentra en el capítulo V, donde así mismo se presentan los resultados obtenidos.

La interpretación de los resultados y las conclusiones constituyen el capítulo VI, aquí se presenta la idea de que el "efecto promotor" es el resultado de la transferencia de carga entre el metal promotor y el Mo o W, esto se basa en las observaciones de Wentreek, Wise y Aoshima en el sentido de que los cristales de  $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$  son buenos conductores del tipo "p". Esta explicación es acorde con la interpretación de los resultados obtenidos.

Se espera que sea de utilidad la sección de sugerencias para trabajos futuros.

	PAG.
PREFACIO	I
INTRODUCCION	II
INDICE	III
<b>CAPITULO I: HIDROTRATAMIENTO</b>	
A. Concepto.	1
B. Reacciones de hidrotratamiento.	2
1. Reacción de hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno.	2
2. Reacción de Hidrodenitrogenación (HDN) de quinoleína.	2
3. Hidrogenación del ciclohexeno.	7
C. Antecedentes	7
D. Materiales activos en Hidrotratamiento.	9
<b>CAPITULO II: PREPARACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.</b>	
A. Componentes presentes en la preparación del catalizador	
1. Metales base.	17
2. Promotores	
2.1 Cobalto	20
2.2 Niquel	20
3. Soporte	20
B. La impregnación	
1. Parametros de la impregnación	23
2. Tipos de impregnación	23
2.1 Impregnación en seco	23
2.2 Impregnación húmeda	23
3. Comportamiento del soporte en solución	24
4. Naturaleza de las especies de Molibdeno Tungsteno en solución	
4.1 Molibdeno	26
4.2 Tungsteno	28
4.3 Estructura de los polianiones de Molibdeno y Tungsteno	30
5. Naturaleza de las especies de Cobalto y Niquel en solución	
5.1 Especies de Cobalto	30
5.2 Especies de Niquel	33
5.3 Interacciones Co o Ni con el $MoO_3/Al_2O_3$	33
C. Maduración y secado	
1. Maduración	33
2. Secado	34

	PAG.
D. La calcinación	35
1. Efectos de la temperatura de calcinación	35
2. Naturaleza de las especies en función del contenido.	37
3. Modelos estructurales de las especies soportadas: Naturaleza de la fase soportada	37
E. Activación del Catalizador.	39
CAPITULO III: NATURALEZA DEL SITIO ACTIVO.	
A. El $\text{MoS}_2$ ( $\text{WS}_2$ ) soportado sobre alúmina.	43
B. El efecto promotor	46
1. Efecto promotor de el Co.	46
2. Efecto promotor del Ni.	48
C. Teorías para explicar el efecto promotor.	48
D. La fase Co-Mo-S.	50
CAPITULO IV: LA ALUMINA FLUORADA.	
A. Impregnación con $\text{NH}_4\text{F}$ sobre la alúmina estudio de sustitución de los grupos OH.	52
B. Influencia del Fluór en la alúmina.	
1. Cambio del Punto Isoeléctrico.	58
2. Efectos de la presencia del Fluór en la impregnación con Mo y W.	58
3. Efectos en la dispersión de Mo (W)	58
4. Efectos en la dispersión de Ni (Co)	60
5. Efectos sobre el área específica	61
6. Efectos en el tamaño y volumen de poros	61
CAPITULO V : EXPERIMENTAL	
A. Preparación de los catalizadores	65
1. Fluoración del soporte.	
2. Impregnación del catalizador.	
2.1 Catalizadores de Mo.	65
2.2 Catalizadores de W.	66
B. Síntesis de Ciclohexeno.	66
C. Activación del catalizador	67
D. Reacción.	67
1. Catalizadores de la serie NiMo.	67
2. Catalizadores de las series CoMo, Mo y NiW.	71
E. Analisis de las muestras.	71
F. Resultados.	73
CAPITULO VI: DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES	
A. Discusión de resultados.	
1. Comportamiento de los catalizadores Mo.	79
2. Catalizadores con promotor.	85
3. El sitio activo en el $\text{MoS}_2$ .	87
4. Papel electrónico del Fluór en los catalizadores con promotor	88
B. Conclusiones	89

	PAG.
SUGERENCIAS PARA TRABAJO FUTURO	
A. Impregnación de la alúmina	90
B. Sobre el papel del Promotor	90
C. El papel del Fluór	90
APENDICES: I	VI
Calculo aproximado de la distribución de Fluór sobre la superficie de la alúmina.	
II	VII
Calculos realizados para la preparación de catalizadores.	
III	IX
Notas al sistema de muestreo.	
IV	XV
Calculo de velocidades de reacción.	
LISTA DE FIGURAS	XXI
LISTA DE TABLAS	XXIII

## CAPITULO I

# HIDROTRATAMIENTO

## I. Hidrotratamiento (Hydrotreating)

En el presente capítulo se hablara acerca del hidrotratamiento, y de las reacciones más estudiadas en este proceso, así mismo se hace referencia de la reacción utilizada en este estudio y por último se realiza un acercamiento a la explicación de por que los pares NiMo, CoMo y NiW son los más activos.

### A. Concepto

El hidrotratamiento se encuentra clasificado dentro de los procesos llamados genericamente como hidroprocesamiento "hydroprocessing" (1), que son los encargados de mejorar la calidad de los productos de la refinación del petróleo y también de eliminar las impurezas presentes en los cortes "sucios" del petróleo.

Una parte importante del hidroprocesamiento la constituyen una serie de procesos cuya finalidad es eliminar los heteroátomos, átomos diferentes del hidrógeno y carbono en los compuestos orgánicos, presentes en los cortes de petróleo a tratar. Estamos hablando de procesos tales como la Hidrodesulfuración (HDS), la Hidrodenitrogenación (HDN), la Hidrogenación (HDY) y la deoxigenación. A continuación hablaremos brevemente acerca de los procesos más importantes del hidrotratamiento.

Para eliminar el azufre presente en el petróleo se utilizan los procesos de desulfuración y HDS. El azufre y los compuestos orgánicos que lo contienen destacan por su carácter indeseable ya que causan corrosión y también envenenan algunos de los catalizadores utilizados en procesos posteriores como los procesos de Reformación, Craqueo e Hidrocraqueo que son especialmente sensibles a la presencia del azufre; en estos procesos el azufre no sólo causa la pérdida del catalizador, sino que también disminuye la calidad de los productos.

En México el proceso de HDS es utilizado para la eliminación de azufre en los destilados intermedios, cuyo contenido de azufre va desde 100 a 200 ppm. Es también utilizado en el tratamiento de naftas de reformación en cuyo caso el contenido de azufre es del 1.2-1.6%. Este procedimiento (HDS) se emplea inclusive en el tratamiento del diesel y aceites lubricantes, pues si estos presentan algunas cantidades de azufre su combustión puede causar serios problemas de corrosión debidos a la formación de ácido sulfúrico debido a la presencia de  $SO_2$ .



Las reacciones de HDS son muy importantes pues en el petróleo se encuentran gran cantidad de compuestos en los cuales el azufre se encuentra incorporado en sus estructuras, como lo podemos ver en la tabla No. 1

En cuanto al nitrógeno, su presencia aumenta los problemas de envenenamiento de los catalizadores. Compuestos del tipo de la piridina e indol tienden a unirse fuertemente a los sitios activos de algunos catalizadores restando efectividad al catalizador. Otro problema derivado de la presencia del nitrógeno es el alto índice contaminante que presentan sus óxidos  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{N}_2\text{O}_3$ , etc. todos ellos producto de la combustión de compuestos nitrogenados. Para eliminar el nitrógeno de los cortes del petróleo se utiliza la Hidrodenitrogenación (HDN). En la tabla No. 2 podemos ver algunos de los compuestos nitrogenados presentes en los cortes del petróleo.

## B. Reacciones de hidrotratamiento.

En la mayoría de las reacciones de hidrotratamiento utilizadas como procesos industriales se trabaja con temperaturas comprendidas entre los 200 y 400 °C y presiones desde 1 a 60 atm. dependiendo de las características de los cortes de petróleo a procesar. Como ejemplo de este tipo de reacciones veamos algunas de las más estudiadas del hidrotratamiento.

### 1. Reacción de Hidrodesulfuración (HDS) del tiofeno.

El tiofeno es una de las moléculas prueba más utilizadas por los investigadores de este tipo de reacciones (HDS), debido a la dificultad con que sobre esta molécula se lleva a cabo la reacción de HDS.


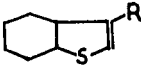
En la figura No. 1 podemos ver el esquema de reacción seguido por el tiofeno según Y. Kawaguchi (4).

### 2. Reacción de hidrodenitrogenación (HDN) de la quinoleína.

Se muestra la reacción de HDN sobre la quinoleína según Aboul-Gheith (5) se puede ver en la figura No. 2. Aunque las reacciones de HDN son más difíciles de realizar que las de HDS (6), se utiliza el mismo tipo de catalizador.

Tabla 1




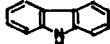


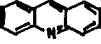
Compuestos de azufre más comunes en los cortes  
de petróleo

Mercaptanos	$R-SH$
Sulfuros (Tioeteres)	$R-S-R'$
Disulfuros	$R-S-S-R'$
Tiofenos	
Benzotiofenos	

tomada de la referencia 2.

Tabla 2

Compuestos representativos con contenido de nitrógeno  
en el petróleo crudo.

No heterocíclicos.	anilina	$C_6H_5-NH_2$	
Compuestos heterocíclicos no básicos.	pirrol	$C_4H_5N$	
	indol	$C_8H_7N$	
	carbazol		
Compuestos heterocíclicos básicos	piridina	$C_5H_5N$	
	quinoleína	$C_9H_7N$	
	acridina	$C_{13}H_9N$	

tomada de la ref. 3.

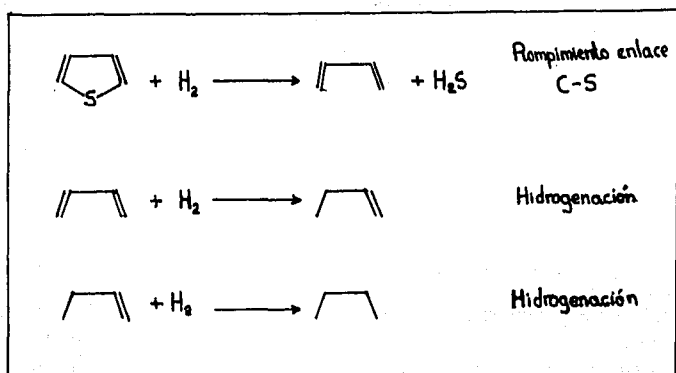


Figura 1 Reacción de hidrodessulfuración del tiofeno según Y. Kawaguchi (4).

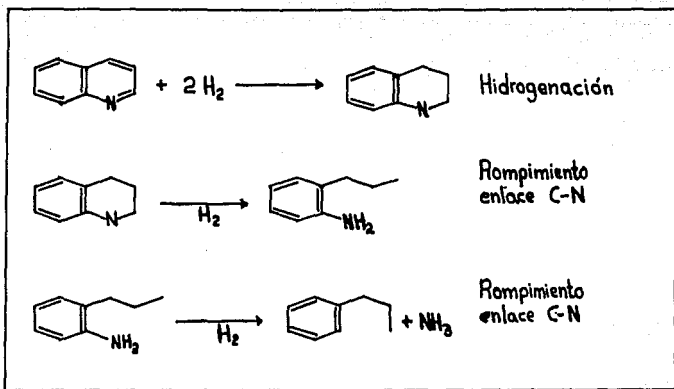


Figura 2 Reacción de Hidrodenitrógenación de la quinoleína según Aboul-Geith (5).

### 3. Hidrogenación del ciclohexeno

Observando las reacciones anteriores se puede concluir que el hidrotratamiento se lleva a cabo de la siguiente forma (no necesariamente en el orden enunciado).

- i) Rompimiento del enlace heteroátomo-carbono.
- ii) Hidrogenación de los enlaces C-C no saturados.

De lo anterior nos podemos dar cuenta que la hidrogenación es importante pues se presenta en ambas reacciones (HDS y HDN). Aún más dentro de los procesos petroquímicos existen algunos casos en que necesitamos eliminar el heteroátomo sin hidrogenar y viceversa. Entonces destaca la necesidad de estudiar el poder hidrogenante del catalizador de hidrotratamiento utilizado, así como la selectividad hacia la hidrogenación o hacia otra reacción. Para poder evaluar estas características en los catalizadores, en el presente trabajo utilizamos, la reacción de hidrogenación del ciclohexeno (figura 3) porque se presenta además de la hidrogenación, la reacción de isomerización lo cual nos permitirá evaluar otras propiedades del catalizador.

### C. Antecedentes

Ante los grandes problemas que ocasiona la presencia de heteroátomos, no es de extrañarse que los procesos de hidrotratamiento empiecen a utilizarse desde aproximadamente ochenta años. Fué en los años sesenta que el aumento en las necesidades de energía a nivel mundial provocó un aumento en el interés por los procesos petroleros. Como consecuencia se crearon nuevos y mejores procesos. Para estos nuevos procesos fueron necesarios mejores catalizadores (para los procesos de posthidrotratamiento) y el uso de estos aumento los problemas debidos a la presencia de heteroátomos y esta es la razón principal por la cual apartir de esa época algunos investigadores consideraron digno de atención al hidrótratamiento.

A partir de entonces, los catalizadores más utilizados son los catalizadores níquel-molibdeno y cobalto-molibdeno conocidos con los nombres de "molibdato de níquel" y "molibdato de cobalto" respectivamente. Estos nombres reflejan en realidad los problemas que se tienen para establecer la naturaleza de la fase activa en el catalizador.

En realidad los catalizadores activos son las especies sulfuradas, aún se desconocen las interacciones presentes en el catalizador y también se ignora como actúan las fases sulfuradas sobre la molécula, de la cual se desea eliminar el heteroátomo. Debido a la gran importancia del hidrotratamiento, se continúan los estudios sobre estos catalizadores y se emplea para ello técnicas más modernas con que se cuenta.

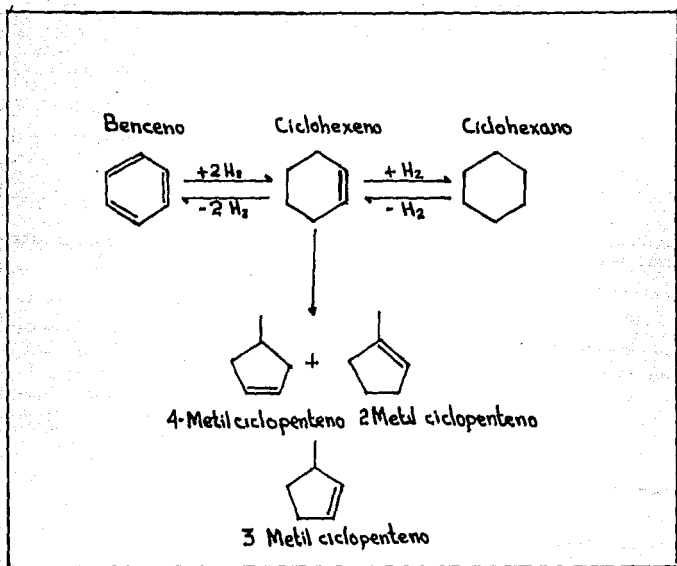


Figura 3 Posibles reacciones del ciclohexeno.

#### D. Materiales activos en el hidrotratamiento.

La experiencia industrial indica que los materiales más activos en el hidrotratamiento son los sulfuros de CoMo, NiMo y NiW. Es interesante preguntar ¿Por qué razón estas combinaciones son las que dan mejores resultados?

Para averiguar esto Chianelli (7) preparó los sulfuros de varios metales de transición (ver tabla No. 3) y probó como se comportan en la reacción de HDS del dibenzotiofeno (DBT) (figura No.4) ; los resultados que obtuvo, fueron los siguientes:

La habilidad para catalizar reacciones de HDS en los sulfuros de transición varía alrededor de tres ordenes de magnitud a partir del grupo IV hasta el grupo VIII.

La primera serie de metales de transición es relativamente inactiva.

La figura No. 5 muestra estos resultados en función de la posición que el metal ocupa en la tabla periódica.

La figura No.6 muestra la normalización respecto al área superficial del catalizador de la figura No. 5. Sólo se muestran ligeros cambios puesto que se ha demostrado que la actividad en HDS NO se correlaciona con el área BET en los catalizadores.

Observando la figura No. 5 se obtiene que el grupo VIII es el más activo comparado con los grupos IV-VIIA y los grupos I y IIB. En general se puede correlacionar la actividad catalítica mostrada con la configuración electrónica de los orbitales "d", utilizando el porcentaje de carácter "d" (del enlace metálico basado en la teoría de enlace valencia de Pauling) como se muestra en la figura 7.

Es de señalarse que existe una relación entre la actividad catalítica, el calor de adsorción y el calor de formación del correspondiente sulfuro; esta relación conocida como el principio de Sabatier (8), muestra que el máximo de actividad para una reacción dada ocurre con los compuestos que tienen calores de formación intermedios. Esto ocurre, al parecer, porque la estabilidad del complejo superficial formado con la molécula portadora de azufre debe de ser intermedia.

De los análisis realizados Chianelli concluyó lo siguiente:

- i) Los metales que presentan mayor actividad catalítica son Ru ( $4d^7 5s^1$ ), Rh ( $4d^8 5s^1$ ), Os ( $5d^6 6s^1$ ) e Ir ( $5d^7 6s^2$ ) que como vemos poseen una alta densidad electrónica en los orbitales "d".
- ii) El metal de transición utilizado debe de ser capaz de formar un enlace de fuerza intermedia (covalente) con los orbitales del azufre.



Tabla 3  
Sulfuros preparados por Chianelli y probados  
en la reacción de HDS del dibenzotiofeno

SÚLFUROS PREPARADOS			Posición tabla periódica
			Grupo
TiS <sub>2</sub>	ZrS <sub>2</sub>	HfS <sub>2</sub>	IV A
VS <sub>x</sub>	NbS <sub>2</sub>	TaS <sub>2</sub>	V A
Cr <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	MoS <sub>2</sub>	WS <sub>2</sub>	VI A
MnS <sub>2</sub>	---	ReS <sub>2</sub>	VII A
FeS <sub>x</sub>	RuS <sub>2-x</sub>	OsS <sub>x</sub>	] VIII
Co <sub>9</sub> S <sub>8</sub>	Rh <sub>2</sub> S <sub>2-x</sub>	IrS <sub>2</sub>	
NiS <sub>2</sub>	PdS <sub>2</sub>	PtS	
		Au <sup>0</sup>	IB
4 4s 3d 4p	5 5s 4d 5p	6 6s 5d 4f 6p	CONFIGURACION ELECTRONICA

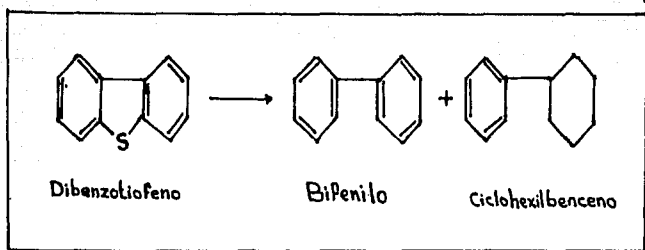


Figura 4 Reacción de Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno realizada por Chianelli (7).

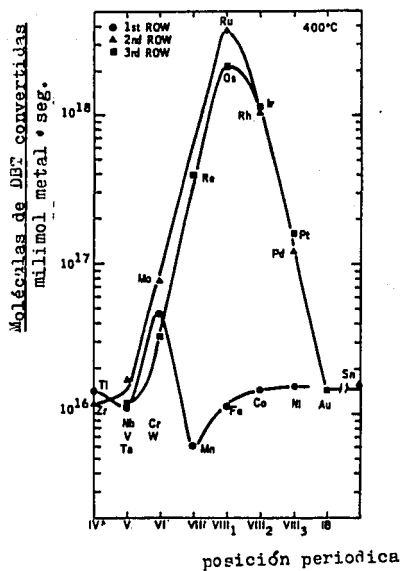


Figura 5 Tendencia periódica de los catalizadores basados en los sulfuros de los metales de transición (tabla 3) para la reacción de HDS del DBT (7).

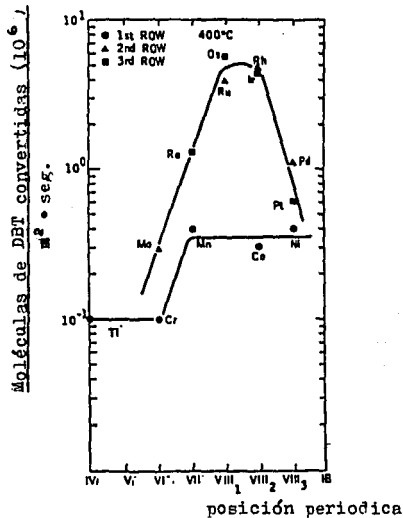


Figura 6 Tendencia periódica de los catalizadores basados en los sulfuros de los metales de transición (tabla 3) para la reacción de HDS del DBT normalizada por  $M^2$  de área específica en el catalizador (7).

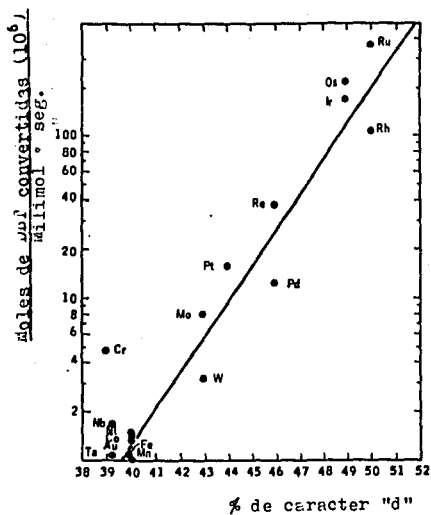


Figura 7 Porcentaje de caracter "d" (del enlace metálico) para los metales de transición vs, la actividad en HNS (7).

### 1. El efecto promotor

Algunas veces ocurre que la presencia de un segundo metal en el catalizador puede hacer que la actividad se incremente en gran medida. Esto ocurre con el Mo y W al añadirse Co y Ni.

Estudios realizados al respecto indican en este tipo de promoción la idea de "contacto sinergetico", en la cual los metales "trabajan juntos o cooperan". Chianelli (9) encontró una relación entre la actividad de estos "pares sinergeticos", las tendencias periódicas y los calores promedio de formación de estos "pares sinergeticos".

Como lo muestran Bernard y colaboradores (10), los calores de formación para los sulfuros están correlacionados linealmente con los calores de adsorción del azufre sobre la superficie del metal de transición correspondiente. Es de esperarse que la relación entre los  $\Delta H_{ads}$ , y la actividad refleje la fuerza del enlace del azufre con la superficie del metal en el catalizador.

Utilizando estas relaciones en la figura No. 8 se muestra que los pares NiW, CoW, NiMo y CoMo son considerablemente más activos.

Podemos resumir los resultados obtenidos por Chianelli en la siguiente forma:

Los sulfuros de los metales de transición más activos son los de aquellos que poseen una alta densidad electrónica en los orbitales "d".

Y tanto para los sulfuros de un metal, como para los bimetalicos, el enlace metal-azufre debe tener una fuerza intermedia (enlace covalente). Esta última característica se encuentra reflejada en los sulfuros de los pares NiMo, NiW y CoMo.

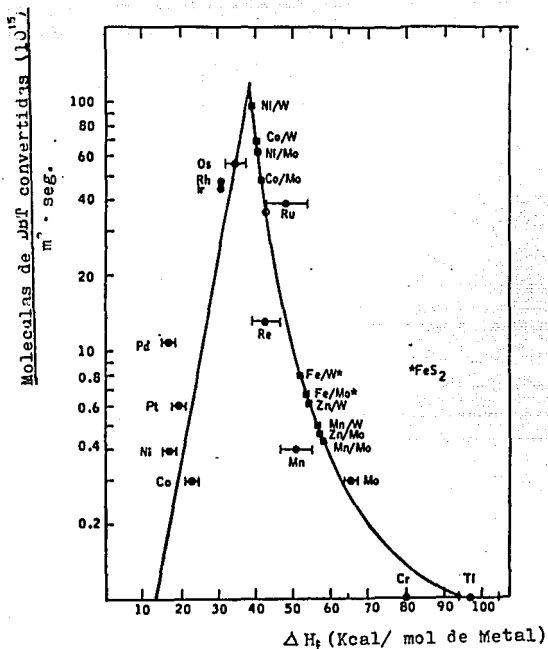


Figura 8 Actividad en HDS para sulfuros de los metales de transición VS. el calor de Formación promedio de los sulfuros (9).

Sulfuros metálicos

Sulfuros de los pares de metales de transición

Actividad medida al catalizador Co/Mo a 400 °C

## CAPITULO II

# PREPARACION DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO



## II. Preparación de catalizadores de Hidrotratamiento

El presente capítulo se refiere a las materias primas usadas en la elaboración de los catalizadores y los parámetros que influyen en su preparación como son: la química de solución, la naturaleza de las especies soportadas y los cambios que ocurren durante calcinación y la activación.

En la figura 9 se muestra el procedimiento de preparación. Las materias primas son: sales de Mo o W, las sales del promotor Co o Ni y el solvente.

Existen dos tipos de impregnación que son seca y húmeda. Se conoce como maduración al tiempo que se da para permitir que la concentración en los poros logre uniformidad.

En cuanto al secado nos permite la evacuación del solvente, mientras durante la calcinación se realiza la descomposición de las sales a fin de obtener el óxido precursor.

La activación o sulfuración dejan al catalizador listo para usarse.

### A. Componentes presentes en la elaboración del catalizador

#### 1. Metales base

Como se ha visto hasta ahora los metales más usados como base para los catalizadores de hidrotratamiento son el molibdeno (Mo) y el tungsteno (W).

Tanto el Mo como el W pertenecen al grupo VIA de la tabla periódica, al cual también pertenece el cromo (Cr). Sin embargo tanto el Mo como el W pueden distinguirse del Cr por la formación de compuestos; el estado divalente que caracteriza al Cr no ha sido bien definido para el Mo y el W, además los compuestos trivalentes del Mo y W no poseen la extraordinaria estabilidad que presentan los compuestos similares del cromo.

Ambos, Mo y W presentan numerosos estados de oxidación con una amplia variedad de estereoquímica, pudiéndose afirmar que sus químicas se encuentran entre las más complicadas de todos los elementos de transición.

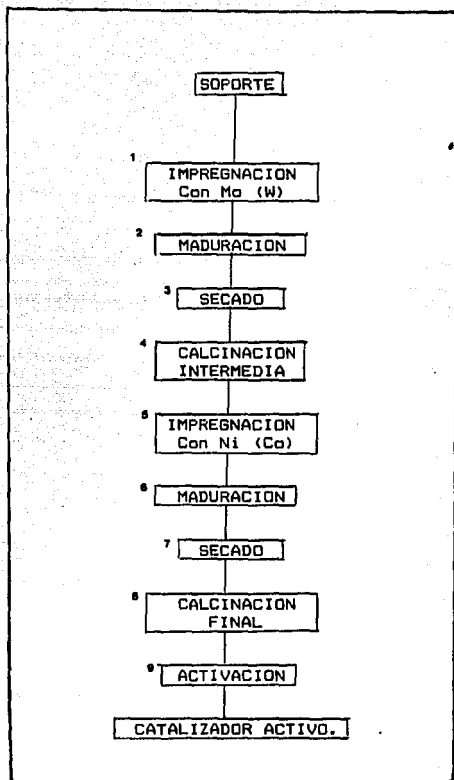


Figura 9 Procedimiento para la preparación de los catalizadores de hidrotratamiento.

En cuanto a sus propiedades metalurgicas y metálicas podemos decir que son notablemente similares. El principal mineral para la extracción del Mo es la Molibdita  $MoS_2$ , que despues de concentrada es convertida en  $MoO_3$  por tostación, este óxido es posteriormente reducido a metal usando hidrógeno.

Para el W los minerales más importantes son la wolframita, que es una solución sólida y/o una mezcla de las substancias isómorfas  $FeWO_4$  y  $MnO_4$ , la scheelita  $CaWO_4$  y la stolzita  $PbWO_4$ . Estos minerales se concentran por medios mecánicos y magnéticos para posteriormente hacer reaccionar los concentrados con NaOH fundido. Despues de enfriar estas masas fundidas se disuelven en agua para formar soluciones de tungstato de sodio. A partir de las cuales se puede obtener  $WO_3$  por acidificación. el óxido hidratado se seca y reduce finalmente a metal utilizando nuevamente hidrógeno.

Las conductividades eléctricas de ambos metales son aproximadamente del 30% de las de la plata y ambos se caracterizan por ser refractarios; el Mo funde a  $2610^\circ C$  mientras que el W funde a los  $3380^\circ C$ .

A fin de facilitar el estudio de sus propiedades químicas Cotton (11) las divide en los siguientes aspectos.

1. Química en medio acuoso de los oxocompuestos.

i) El Mo (VI) y el W (VI) forman oxoaniones tetraédricos  $MoO_4$  cuyas sales alcalinas son solubles en agua. Estas soluciones llegan a formar isopolianiones de gran complejidad, por medio de la acidificación de la solución. Si se encuentran presentes otros elementos también es posible la formación de heteropolianiones.

ii) Tanto el Mo (VI), como el W (VI) se combinan con los hidroxocompuestos orgánicos (azucares, ácido tartarico, etc.) para dar compuestos cuyas estructuras no son muy bien conocidas, estas son importantes desde el punto de de vista biológico.

iii) La reducción del Mo (VI) y del W (VI) puede conducir a oxoespecies de Mo(V) y W(V) con enlaces  $M=O$  y/o  $M-O-M$  siendo estas especies sensibles a la acción del aire, pero pueden estabilizarse con los ligantes adecuados.

iv) Los estados de oxidación inferiores (III y IV) pueden obtenerse en solución acuosa, mediante los procedimientos adecuados, pero en todos los casos estas soluciones tienen especies complejas que son sensibles a la acción del aire.

2. Compuestos que solo existen en estado sólido.

3. Compuestos con estado de oxidación II e inferiores. son muchos y muy variados pero solo involucran ligantes del tipo ácido- $\pi$  y/o involucran enlaces del tipo metal-carbono.

4. Química en medio no acuoso. Este aspecto concierne a los haluros de Mo y W así como sus derivados.

## 2. Promotores

### 2.1 Cobalto

Como lo resalta Cotton (12), en la naturaleza el cobalto se encuentra asociado al níquel y generalmente también al arsénico. Los minerales más importantes para la obtención del cobalto son la esmaltita  $\text{CoAs}_2$  y la cobaltita  $\text{CoAsS}$ ; sin embargo las fuentes más importantes del cobalto son los llamados "speisses", obtenidos al fundir los minerales arsenicales de níquel, cobre y plomo.

El Co es un metal duro, de color blanco azulado que funde a los  $1490^\circ\text{C}$ , este metal se combina con carbono, fósforo y azufre al ser calentado con estos elementos.

En cuanto a sus propiedades químicas, los estados de oxidación más comunes del Co son II y III. En soluciones acuosas y en ausencia de agentes complejantes la oxidación a Co(III) es muy desfavorable, como se indica a continuación:



Con lo cual podemos concluir que en ausencia de iones complejantes el  $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  es la especie más estable en solución acuosa.

### 2.2 Níquel

En la naturaleza encontramos al níquel en unión con el arsénico, el antimonio y el azufre en el mineral conocido con el nombre de millarita. El níquel posee un color blanco plata, funde a  $1452^\circ\text{C}$  y presenta propiedades típicamente metálicas, con conductividades térmica y eléctrica elevadas. A temperaturas ordinarias y en estado compacto es muy resistente al ataque por agua y aire, por lo cual se le emplea frecuentemente en galvanoplastia.

Para este elemento tenemos que su química se centra en el estado de oxidación II y en soluciones acuosas se coordina con el agua para formar el ión octaédrico hexacoordinado  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

## 3. Soporte (ref. 13)

Estequiométricamente sólo existe un óxido de aluminio; el conocido como alúmina. Sin embargo esta existe en varias formas polimórficas y especies hidratadas cuya formación depende de las condiciones de preparación.

La alúmina o  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , posee dos formas la alfa-alúmina y la gama-alúmina; la llamada "beta-alúmina" es en realidad  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6 \text{Al}_2\text{O}_3$ .

La forma alfa es estable a temperaturas altas y bajas temperaturas. Esta forma existe en la naturaleza (como mineral corindón) y también puede ser preparada a partir de la forma gama calentando a 1000 °C.

En la gama-alúmina los iones óxido forman un ordenamiento hexagonal compacto, teniendo a los iones  $Al^{3+}$  distribuidos en forma simétrica en los intersticios octaédricos.

Desde nuestro punto de vista la forma gama- $Al_2O_3$  tiene mayor importancia pues a partir de ella se hacen los catalizadores utilizados en el proceso de hidrotratamiento.

La gama alúmina presenta estructura de espinela, de forma tetraédrica con la siguiente fórmula:



Donde el signo  $\square$  representa un hueco.

La repartición de cationes en esos huecos no se conoce con precisión, ya que depende, entre otros factores de la temperatura. Cuando esta aumenta desaparecen los huecos tetraédricos. Las formas extremas posibles son:



Donde no se ha considerado la presencia de los grupos  $OH^-$

La composición real de la  $\gamma$ - $Al_2O_3$  es  $Al_2 O_3 \cdot 1/3 H_2 O$  con el radical hidroxilo colocado esencialmente en la superficie del cristal de forma:



Lippens (14) resalta que las fases cristalográficas en la gama-alúmina son las 100 y 110, como ejemplo tenemos que la fase 110 ocupa aproximadamente el 80% de la superficie de la alúmina. En esta fase tenemos apilamientos sucesivos de capas C y D en la secuencia CDCDCD tal y como lo muestra la figura 10.

La capa C presenta huecos o cationes tanto en sitios octaédricos como tetraédricos mientras que la capa D solo los presenta tetraédricos.

Como un calculo aproximado tenemos que en un área de  $1 \text{ nm}^2$  ( $100 \text{ \AA}^2$ ) existen 12 átomos de oxígeno, 6 aluminios en sitios octaédricos, 3 en sitios tetraédricos. Asimismo es posible encontrar de 1.0 a 1.5 huecos por  $\text{nm}^2$ .

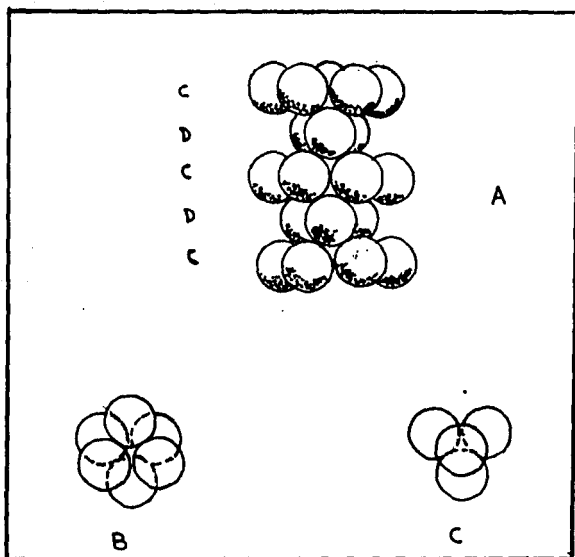


Figura 10

Apilamientos sucesivos en las capas C y D de la alúmina (fase 110).

A Secuencia de apilamiento CDDC

B Representación bidimensional de un hueco tetraédrico

C Representación bidimensional de un hueco octaédrico

Tomado de la ref. 15.

## B. La impregnación (ref. 14).

### 1. Parametros de la impregnación

El estudio de la impregnación lo dividiremos de la siguiente manera:

2. Tipos de impregnación.
3. Comportamiento del soporte en solución.
4. Naturaleza de las especies de Mo o W en solución.
5. Naturaleza de las especies de Ni o Co en solución.

### 2. Tipos de impregnación

Para preparar catalizadores de hidrotratamiento podemos utilizar dos tipos diferentes de impregnación:

#### 2.1 Impregnación en seco.

Se utiliza un volumen de solución impregnante igual al volumen de poros del soporte. La solución utilizada tiene la concentración necesaria del elemento catalítico para alcanzar la cantidad del elemento que se desea depositar; la deposición va siempre seguida del secado. Para esta técnica se prefieren sales como los nitratos, oxalatos y sales amoniacales, debido a que estas son generalmente muy solubles en agua. Además en esta técnica se requieren concentraciones en la solución muy altas pues el volumen de impregnación es muy pequeño.

Con esta técnica se conoce muy aproximadamente la cantidad de elemento que será depositado.

#### 2.2 Impregnación húmeda

Conocida también como impregnación en exceso, se le utiliza cuando se requiere obtener contenidos bajos del elemento catalítico en el soporte. El soporte se sumerge en un gran volumen de solución del elemento catalítico. Todo cambio se favorece por agitación y dejando que se alcance el equilibrio metal depositado-metal en solución. Esta técnica presenta la siguiente ventaja:

El exceso de solución permite medidas o análisis que nos dan información sobre los parametros de interacción solución soporte, concentración, temperatura, pH, durante el curso de la impregnación.

Sin embargo, tiene la desventaja de dificultar deposición de una cantidad predefinida de un elemento si se excede la capacidad de adsorción del soporte.

Además de las técnicas de impregnación existe la llamada secuencia de impregnación que en nuestro caso puede ser (tomando como referencia la figura 9):

La impregnación sucesiva; siguiendo el orden 1 a 8 e impregnación simultánea con las etapas 1 y 5 simultáneamente y de 6 hasta 8.

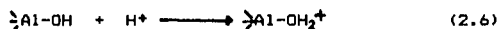
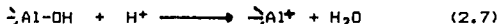
### 3. Comportamiento del soporte en solución

Como se vio con anterioridad, el soporte más ampliamente utilizado para preparar catalizadores de hidrotreatmento es la alúmina en su forma gama, la cual tiene grupos hidroxilo distribuidos en la superficie.

Estos grupos presentan una acidez diferente (en solución acuosa) en función de la fase cristalográfica y su localización en dicha fase. Los principales grupos de ellos se muestran en la figura 11, según Ratnasamy y Sivasanker (17).

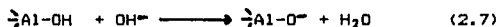
Estos grupos hidroxilo confieren a la alúmina sus características anfóteras donde el parámetro principal es el punto isoeléctrico (PI).

Cuando el pH de la solución impregnante es inferior al del PI, la gama-alúmina se comporta como una base y su superficie se carga positivamente como se indica a continuación:



La adsorción se da entonces con especies que compensen estas cargas. Esto se logra formando una doble capa eléctrica.

Si el valor de pH es mayor que el del PI ocurre entonces lo siguiente:



En este caso se adsorben preferentemente especies cuya carga sea positiva.



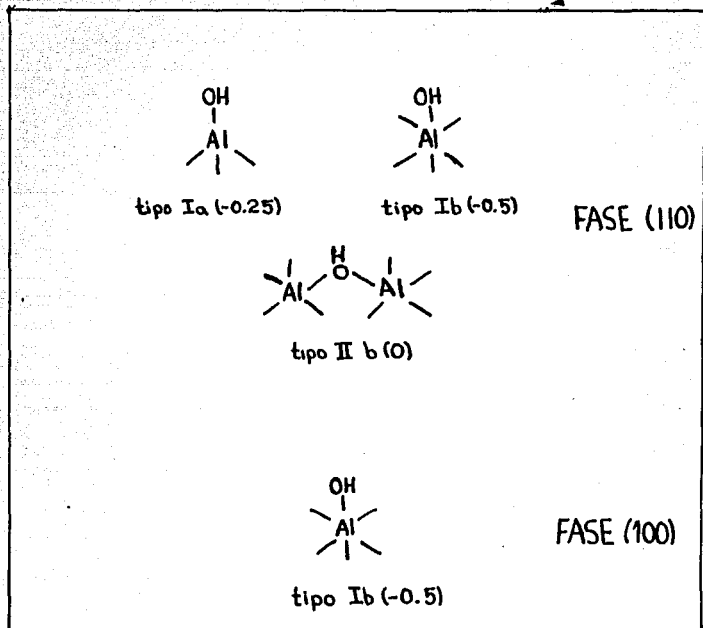


Figura 11

Tipos de grupos hidroxilo en la superficie de la fase cristalina de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

(Las cargas eléctricas asignadas al grupo OH se encuentran entre parentesis).

[Tomado de la referencia 14.]

El PI de la alúmina es generalmente igual a 9 pero puede variar de acuerdo a lo siguiente:

- @ Estructura cristalográfica de la alúmina
- @ Cantidad y naturaleza de los iones extraños retenidos durante la preparación,

Cada sólido presenta su PI particular; por ejemplo el PI de la silicé es 4.

Como se ha visto el PI juega un papel importante durante la impregnación.

#### 4. Naturaleza de las especies de Mo y W en solución.

##### 4.1 Molibdeno.

La sal impregnante utilizada para el molibdeno es el heptamolibdato de amonio (HMA)  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  que en solución acuosa da lugar al siguiente equilibrio:



Nos podemos dar cuenta que tenemos en solución iones oxigenados donde el Mo presenta un estado de oxidación VI. Estos iones son susceptibles a los efectos de algunos parámetros que influyen en su capacidad para formar polianiones, como se muestra en la figura 12.

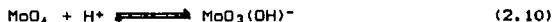
Con el fin de facilitar el estudio de las especies en solución acuosa podemos considerar dos zonas dependiendo de la concentración.

##### i) Concentraciones bajas ( $10^{-5}$ a $10^{-4}$ M).

En estas condiciones, primero ocurre una depolimerización del ión heptamolibdato de acuerdo con la reacción:



Donde parte del mecanismo que sugiere Cotton (18) es el siguiente:



Para después producirse una condensación de moléculas de agua;



De acuerdo con lo anterior se puede formar un puente oxo debido a que un oxígeno unido mediante un enlace doble al metal se encuentra labilizado.

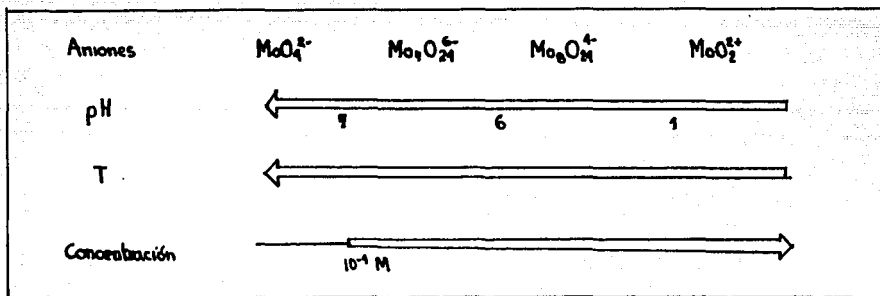
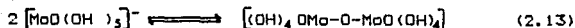


Figura 12

Efecto del pH, la temperatura y la concentración sobre el tipo de ión del Mo en solución.



Las etapas siguientes deben de ser más complicadas, siendo la reacción global la indicada en la ecuación (2.9).

Si la solución se acidifica pueden llegar a formarse especies como:



Que en realidad son óxidos hidratados, así el llamado ácido molibdico es realmente el óxido hidratado  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

ii) Concentraciones altas ( $C > 10^{-4}$ )

A concentraciones más elevadas, el pH juega un papel más importante en la determinación del grado de polimerización, como se ve en la figura 12.

Para explicar esto se ha sugerido que las polimerizaciones ocurren de acuerdo con las etapas mencionadas con anterioridad, pero se ha aceptado como válida la primera. (ecuación 2.9). En tiempos más largos se ha admitido la formación del  $\text{Mo}_8\text{O}$  de acuerdo con lo siguiente:



En los últimos años a aumentado grandemente el número de especies polimericas que se han observado en solución acuosa. T. H. Tylko y D. Glemser (19) proponen el esquema que se muestra en la figura No. 13. De las especies que se muestran solo se ha demostrado la existencia de  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_{36}\text{O}_{112}^{8+}$ . A pH menor ocurre la depolimerización cuyo producto principal es el  $\text{MoO}_2^{2+}$ .

#### 4.2 Tungsteno

Para la impregnación con tungsteno se utiliza el paratungstato de amonio cuyo equilibrio inicial de disolución es:



El comportamiento del tungsteno en lo que respecta a la formación de polianiones es similar al del molibdeno. También en este caso se observa que el grado de agregación de las especies en solución aumenta con la disminución en el pH, habiéndose preparado numerosos tungstatos  $\text{M}^n_2\text{O} \cdot n\text{W}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$ , que difieren entre si por los valores de m y n.

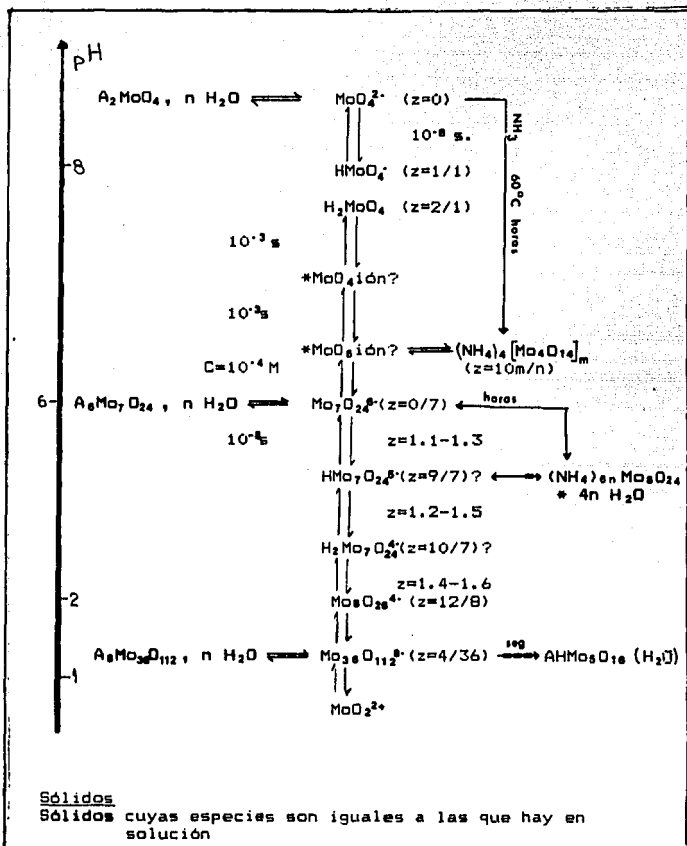


Figura 13 Especies de Mo en solución acuosa como función del pH, z=relación número de H / número de  $\text{MoO}_4^{2-}$  ? especies cuya existencia se duda.

Como lo indica Cotton (20) el comportamiento en solución concuerda con el esquematizado en la figura 14. Sin embargo existen ciertas evidencias de la existencia de etapas intermedias entre el paratungstato A y Z y entre el paratungstato y el metatungstato.

Las especies indicadas pueden encontrarse hidratadas, v.g. el  $W_{12}O_{41}^{10-}$  puede formularse en solución también como  $H_{10}W_{12}O_{46}^{10-}$ . La especie más importante para nosotros es el paratungstato Z.

#### 4.3 Estructuras de los polianiones de Mo y W

En los estudios realizados utilizando difracción de rayos X se ha encontrado que:

Los átomos de Mo y W se encuentran siempre en el centro de un octaédro conformado por átomos de oxígeno, y que estas estructuras pueden "construirse" uniendo los octaédros entre sí ya sea a través de los vértices o aristas comunes pero nunca compartiendo caras. Estos octaédros de  $MoO_6$  y  $WO_6$  se representan esquemáticamente en la figura 15. Es convenientemente señalar que las estructuras de los octaédros se encuentran frecuentemente deformadas.

De acuerdo con Cotton (21) se han determinado las estructuras de los iones paramolibdato  $(Mo_7O_{24})^{6-}$  en el HMA y la del  $(Mo_8O_{26})^{6-}$  en el  $(NH_4)_4Mo_8O_{26}$  cuyas estructuras se encuentran esquematizadas en la figura 15b y 15c.

### 5. Naturaleza de las especies de Cobalto y Niquel en solución

#### 5.1 Especies de Cobalto.

Estudiando las propiedades químicas de las soluciones acuosas; nos podemos dar cuenta de que el cobalto posee sólo dos estados de oxidación importantes, II y III.

En nuestro caso la sal utilizada para la impregnación es  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  cuyo equilibrio de disolución es:



Donde en realidad el ión  $Co(II)$  está hexacoordinado para dar el ión  $[Co(H_2O)_6]^{2+}$ .

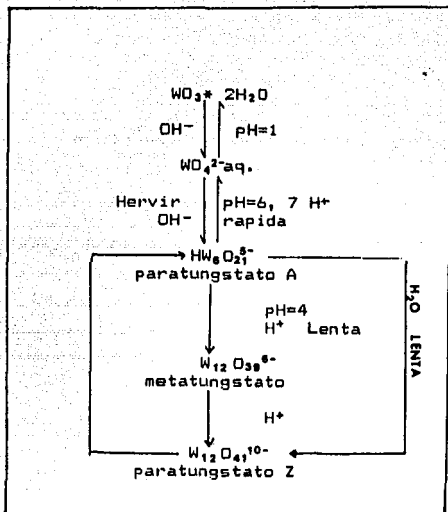


Figura 14 Isopolitungstatos en solución acuosa.  
(tomado de la referencia 20)

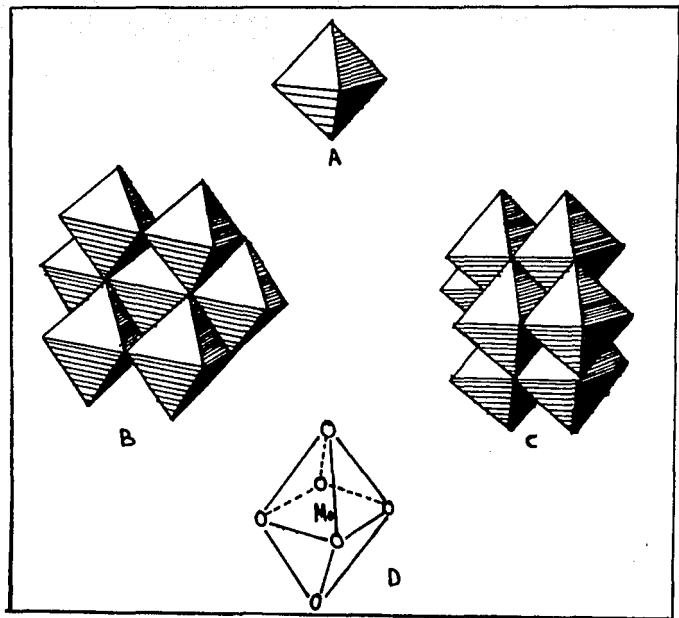


Figura 15

Representación esquemática de los octaédros MoO y WO

a) representación de la unidad fundamental

b) estructura del ión paramolibdato  $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$

c) estructura del ión octamolibdato  $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{6-}$

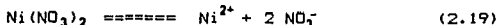
d) detalle de la unidad fundamental

[tomado de la referencia 21].



## 5.2 Especies de níquel.

En la química común de este elemento solo encontramos el Ni (II). Para nuestra impregnación utilizamos la sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  que se disuelve de la siguiente manera.



Donde el ión Ni(II) se encuentra, al igual que el ión Co(II) hexacoordinado para dar la especie  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

## 5.3 Interacciones Co o Ni con el $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

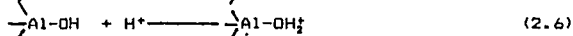
Esta cuestión es importante en el caso de impregnaciones sucesivas, se ha demostrado que la especie  $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  tiene un PI menor al del soporte (22), lo cual favorece la adsorción de los cationes hidratados.

### C. Maduración y secado.

#### 1. Maduración

Durante la impregnación la solución tiene un pH ligeramente ácido por lo que debemos esperar que las especies predominantes en la solución sean las siguientes:

En la alúmina estamos debajo del PI por lo cual esta se comporta como base como lo hemos visto en los equilibrios 2.5 y 2.6



En cuanto al Molibdeno y basandonos en la figura 13 las especies existentes pueden ser;  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ,  $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$ ,  $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ . Cuando se trabaja a concentraciones bajas la especie de molibdeno principal en solución es  $\text{MoO}_4^{2-}$ ; de otra manera lo es el  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ .

Sobre el W las especies predominantes son  $\text{WO}_4^{2-}$  y  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$  a menos que se haya preparado la solución a partir del paratungstato 2 en cuyo caso el ión principal es el  $\text{W}_{12}\text{O}_{41}^{10-}$ .

Como se vio con anterioridad tanto para Ni como para Co, las especies existentes en solución presentan la forma  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ .

La maduración permite que se alcance uniformidad en la concentración en la superficie del soporte. La distribución de las especies esta relacionada con la distribución que presentan los distintos tipos de iones hidroxilo sobre la superficie de la alúmina, debido a que estos poseen cargas diferentes y por lo tanto el grado de interacción con las especies en solución es diferente. Más aún la naturaleza de los iones hidroxilo ejerce una influencia marcada sobre los estados oxidado y sulfurado del catalizador como lo indica Topsøe (23).

## 2. Secado (ref. 24)

Durante el secado se favorece la evacuación del solvente, y la fijación de algunas especies.

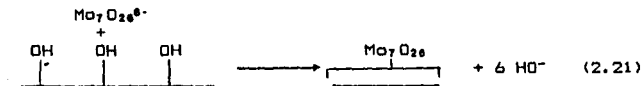
Sobre la forma de fijación de las especies los modelos de interacción se basan en intercambios del tipo:



La existencia de este intercambio se basa en la evidencia siguiente:

- En el comienzo de la impregnación se destaca la importancia del pH
- la desaparición de las bandas características de los grupos OH que se demuestra con la utilización de espectroscopia infrarroja.
- La fuerza de interacción no puede explicarse por otro tipo de intercambio.

Para la deposición de especies poliméricas se supone que ocurre de acuerdo al equilibrio siguiente:



Este equilibrio depende de la solubilidad del heptamolibdato de amonio, y consecuentemente se espera la deposición de este durante el secado.

Durante el secado ocurre la desaparición de elementos volátiles, ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) por lo cual se favorece la acidulación donde ocurre la polimerización con más facilidad.

Por último debemos señalar que los iones que no pueden depositarse en solución durante el secado se acercan a la superficie, y logran el enlace con el soporte durante la calcinación.

#### D. La Calcinción

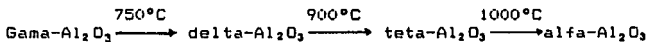
-35-

Durante la calcinción se formaliza la interacción electrostática y aún las especies que no tenían ese tipo de interacción pueden, eventualmente, formar un enlace con el soporte. También ocurre la eliminación de los residuos de la impregnación y el secado, como son el agua y amoniaco.

##### 1. Efectos de la temperatura de calcinción

Se sabe (25) que la alúmina existe en el estado natural en dos formas isomorfas que son las formas gama y alfa, es posible generar la forma alfa apartir de la gama, si esta última se calienta a 1000 °C; ocurre un cambio estructural en la alúmina.

En realidad los cambios se presentan desde los 750 °C cuando se presenta una alteración en la textura de la alúmina (algunos autores llaman a esta alúmina como la forma delta), otro cambio similar ocurre a los 900 °C (forma Teta). Así podemos decir que la estructura de la alúmina cambia de acuerdo al siguiente esquema (26):



(2.22)

Donde el cambio más importante es la pérdida progresiva de área en la superficie de la alúmina. Debemos señalar que en la preparación de catalizadores de hidrotatamiento, la temperatura de calcinción no rebasa los 500 °C, por lo cual se espera que no existan problemas por la pérdida de área en la alúmina utilizada.

Otro de los problemas debido a la temperatura es la difusión de los iones en las primeras capas de la alúmina, siendo principalmente el Ni y el Co los que difunden. A diferencia del Mo y W, el Co tienen una gran afinidad por los huecos octaédricos mientras que el Ni la presenta por los huecos tetraédricos.

Lo anterior fué comprobado por de Bork y cols. (27) que trabajando en la reducción con hidrógeno de níquel soportado sobre alúmina y utilizando la técnica de TPR (reducción con temperatura programada) encontraron la existencia dos tipos de Ni que necesitan diferentes temperaturas para reducirse, estos son (ver figura 16).

@Los que se reducen a bajas temperaturas, que corresponden a Ni sobre la alúmina y,  
@Aquellos que se reducen a temperaturas más altas, lo que indica la dificultad de reducirlos, y que corresponden a el Ni que se difundió en la alúmina.

El fenómeno no es significativo si la temperatura de calcinción es menor a 600 °C.

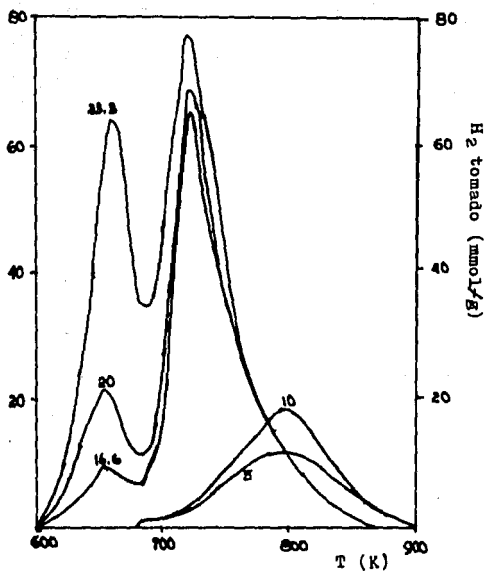


Figura 16

Perfiles TPR obtenidos en diferentes catalizadores Ni- $\gamma$ - $Al_2O_3$  con diferente carga (% en peso) obtenidos por De Borx (27).

## 2. Naturaleza de las especies en función del contenido

Toda vez que se ha demostrado que la estructura de las especies de Mo y W en solución es la misma que existe en las especies sólidas, se destaca la importancia de la influencia de los parámetros existentes durante la impregnación sobre la estructura final en el catalizador.

El contenido de Mo es un parámetro que determina la naturaleza de la fase soportada a partir de un óxido precursor, podemos distinguir cuatro tipos de especies en función del contenido de Mo sic. (28) .

- \* Contenidos Bajos: de 0.0 a 0.6 átomos de Mo por nm<sup>2</sup>. se ha observado una especie monomérica de coordinación tetraédrica (banda Raman característica 920-930 cm<sup>-1</sup>), aparentemente esta banda proviene de la especie MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. que en solución presenta coordinación tetraédrica.
- \* De 0.6 a 4.3-5.3 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>, se encuentra una especie del tipo polimolibdato (característica de punto Mo-O-Mo, banda Raman 220 y 950 cm<sup>-1</sup>).
- \* Paralelamente a lo anterior de 3 a 5 átomos de Mo/nm. se identifican cristales libres de MoO<sub>3</sub> (banda Raman característica 820 y 999 cm<sup>-1</sup>.)
- \* Altos contenidos 4-5 átomos Mo/nm<sup>2</sup>, después de calcinaciones demasiado largas, se detecta la fase Al<sub>2</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> que indica una transformación del soporte no deseada.

En cuanto al tungsteno este presenta un comportamiento similar al mostrado por el Mo.

## 3. Modelos estructurales de las especies soportadas Naturaleza de la fase soportada

En el concepto desarrollado por Lipsch y Schuitt (29); cada monocapa se constituye a partir de la especie MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> que se fija en lugar del OH, para formar la especie mostrada en la figura 17a. También se han encontrado especies de naturaleza polimérica como las mostradas en la figura 17e y 17f.

Para explicar la existencia de la fase polimolibdica se usan varios modelos como son:

- a) Modelo de la cadena: que corresponde a la fijación en línea de los Mo a través de la cadena de los OH en la alúmina deshidratada.
- b) Modelo del pavimento: sugiere la fijación de los iones paramolibdato y la consecuente agregación y separación parcial, durante el secado y la calcinación.
- c) Modelo oligomérico de Wielgold (30): estudia la presencia de los grupos terminales M=O.

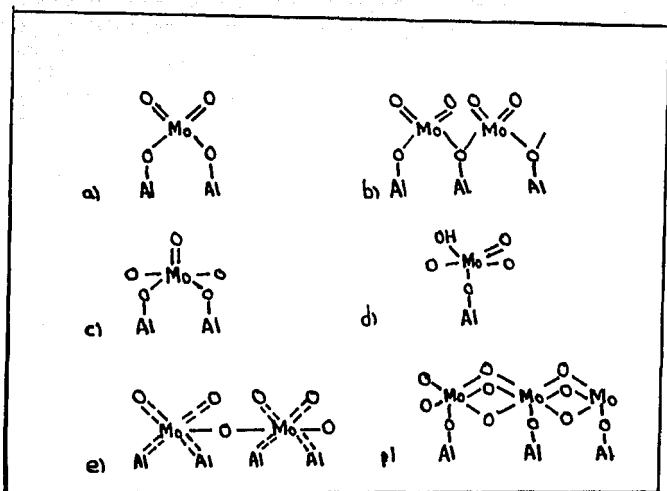


Figura 17

Diferentes especies de oxidos molibdicos fijados en la superficie de la  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

a) especie monomerica

b), c), d), e) especies polimericas (28).

f) modelo oligomerico de Wielgold. (30)

A partir de XPS (Fotoespectroscopia de rayos X) (31) se ha establecido que el grado de oxidación en el Mo en sus óxidos precursores es VI. sin embargo los enlaces Mo 3d en estos iones son más largos que los que existen en el MoO<sub>3</sub>, lo cual se explica por la presencia de Mo en los sitios tetraédricos y octaédricos de los alrededores. Según Hercules y cols. (32) los alargamientos pueden explicarse por la interacción de los iones Mo<sup>5+</sup> con los alrededores.

La distribución de los sitios tetra y octaédricos no está bien definida, si existe una baja concentración de Mo entonces la fase dominante es la polimolibdica.

La técnica de respuesta fotoeléctrica permite determinar la naturaleza de las especies en función del contenido, como se ve en la figura 18. Las curvas se constituyen por una línea recta hasta el cambio de inclinación en 3-5.5 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>. resultado que se interpreta como un aumento en la cantidad de superficie cubierta hasta llegar a la saturación en la monocapa. Apartir de lo cual comienza la formación de MoO<sub>3</sub>. Esta distribución fue descrita originalmente por Lipsch y Schuitt (33) que consideran también la característica bidimensional de la fase paramolibdato.

Para los sistemas Mo/SiO<sub>2</sub>, W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, y W/SiO<sub>2</sub> las curvas son muy similares.

#### E. Activación del catalizador

De acuerdo con Grange (34) la reacción global de activación puede escribirse como:



Donde se pueden observar dos procesos:

- i) Reducción del Mo; que pasa de un estado de oxidación Mo(VI) a Mo(IV).
- ii) Cambio en la estructura; pues el MoO y el MoS presentan estructuras totalmente diferentes como se ve a continuación.

En la figura 15d se muestra la unidad estructural de los óxidos de Mo y W. Es muy posible que hasta antes de la activación el catalizador, los óxidos presentes en la superficie de la alúmina tengan una estructura similar a la mostrada, como lo señalan Chiu y Cols. (35). Para fines de comparación esta figura se muestra de nuevo en la figura 19a, en cuanto al MoS Joffre, Geneste y Jener (36) muestran como celda unidad la mostrada en la figura 19b.

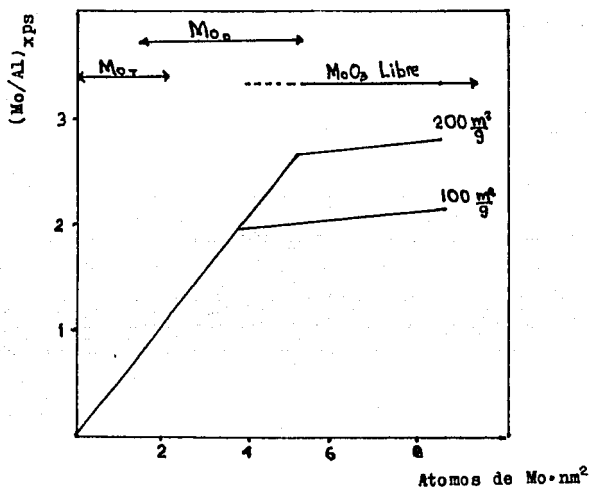
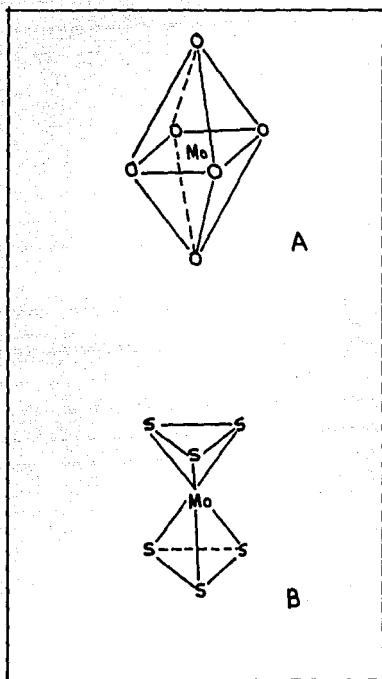


Figura 18

Variación de la respuesta fotoeléctrica en función del contenido (átomos de  $\text{Mo} \cdot \text{nm}^2$ ) para muestras de  $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con áreas específicas de 100 y 240  $\text{m}^2/\text{g}_{\text{cat}}$ . (tomado de la ref. 28)





**Figura 19**  
**Comparación de las celdas fundamentales estructurales de los óxidos ( $\text{MoO}_3$ ) y los sulfuros ( $\text{MoS}_5$ ) de Molibdeno y Tungsteno.**

- A unidad fundamental en los óxidos (tomada de la figura 15)
- B celda unidad en los sulfuros de acuerdo a Joffre. (76).

El cambio de estructura que ocurre al pasar del estado oxidado (figura 17a) al estado sulfurado (figura 17b), puede inducir el rompimiento de las especies poliméricas, hecho que probablemente induzca una redispersión del Mo, a esto se debe probablemente que la temperatura de sulfuración afecte a la actividad.

Como hemos visto hasta aquí los procesos de reducción del Mo y cambio en la estructura ocurren en forma simultánea, así que es muy difícil explicar detalladamente como ocurren estos cambios. Chiu (37) intentó seguirlos obteniendo los espectros EXFAS de los cristales de molibdeno (Mo-K; en la orilla de los cristales) durante las fases de reducción. Y obtuvo los siguientes resultados.

- El pico inicial debido a la presencia del  $\text{Mo}^{6+}$ , con localización en los 8 eV, se mueve hacia voltajes más bajos llegando hasta 1 eV que es característico del  $\text{Mo}^{4+}$ .
- Utilizando las áreas características de los picos pudo estimar una velocidad de transformación de primer orden.
- Calculó la energía de activación para la reacción y obtuvo un valor aproximado de 4.5 kcal/mol.
- La transformación de óxido a sulfuro es siempre incompleta, un residuo mayor al 30% de átomos de Mo permanecen unidos al oxígeno. Parece ser que bajo las condiciones de reacción y en presencia de  $\text{H}_2$  y  $\text{H}_2\text{S}$  disminuye este porcentaje.

No obstante lo anterior el ordenamiento cristalino es mejor en la fase sulfurada que en la oxidada.

Ahora que ya conocemos la influencia que presentan las variables de impregnación y los fenómenos que ocurren en las etapas posteriores, nos es posible preparar catalizadores con las características adecuadas a nuestros requerimientos;

Primero, deseamos obtener una carga fija en el catalizador por lo cual nos conviene utilizar la impregnación en seco, con el volumen de poros como volumen de impregnación.

Segundo, aunque no conocemos que sucede con la dispersión, nos es posible mover algunos parámetros con la finalidad de lograr una gran dispersión, por ejemplo si utilizamos una cantidad de Mo (o W) que sea menor a la necesaria para alcanzar 3 átomos por  $\text{nm}^2$ , es posible que solo se forme una monocapa.

Tercero, Con una temperatura de calcinación igual a 500 °C reducimos la difusión de iones Co (Ni) dentro de la alúmina y también evitamos que esta sufra un cambio en su cristalografía.

Por último tenemos que dos horas de maduración y un tiempo de secado largo son suficientes para que se alcancen los equilibrios electrostáticos y de deposición esperados.

## CAPITULO III

### NATURALEZA DEL SITIO ACTIVO

### III. Naturaleza del sitio activo.

En en el presente capitulo se pretende un acercamiento a la naturaleza del sitio activo, a fin de lograr una mejor comprensión acerca de la manera en que estos catalizadores actuan.

#### A. El $\text{MoS}_2$ ( $\text{WS}_2$ ) soportado sobre alúmina

Cotton y Wilkinson (38) hablan sobre la similitud que presentan ambos metales en los sulfuros, de aquí que en lo tratado en lo sucesivo todo lo se refiera al  $\text{MoS}_2$  también pueda aplicarse al  $\text{WS}_2$ .

Como señala Ratnasamy (39) la fase  $\text{MoS}_2$  sobre la alúmina. se encuentra altamente dispersa y presenta una estructura defectuosa, en donde podemos encontrar:

$\text{Mo}^{6+}$ , debido principalmente a la presencia de especies oxidadas que permanecen sin reducirse durante la sulfuración.

$\text{Mo}^{5+}$ , en cantidades de aproximadamente el 1% (vid. ref 40). Y  $\text{Mo}^{4+}$  rodeado de azufre, en esta forma encontramos la mayor parte del Mo.

También se han detectado especies como  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MoOS}_2$  y  $\text{MoO}_2\text{S}$  todas ellas resultado de la reducción imperfecta del  $\text{MoO}_3$ , de acuerdo con Walton (41).

Sabiendo que la mayor parte del Mo subsiste como  $\text{MoS}_2$ , veamos su estructura. En la figura 20a se muestra una vista superior de la estructura del  $\text{MoS}_2$  y en la 20b una vista lateral. se pueden distinguir tres tipos de azufre que son:

- i) Tipo Sa: Átomos de azufre situados en el plano basal del  $\text{MoS}_2$  y que se encuentran coordinados a tres iones  $\text{Mo}^{4+}$ .
- ii) Tipo Sb: Átomos de azufre situados en las orillas, coordinados con dos iones de  $\text{Mo}^{4+}$ .
- iii) Tipos Sc: Átomos situados en las orillas y esquinas del cristal y coordinados con un solo ión  $\text{Mo}^{4+}$ .

De acuerdo a Ratnasamy (42) la diferencia de coordinación ocasiona una diferencia en la carga eléctrica que soporta el átomo de azufre.

En la tabla No. 4 podemos observar la carga que soporta el azufre con respecto al número de coordinación del azufre respecto al Molibdeno.

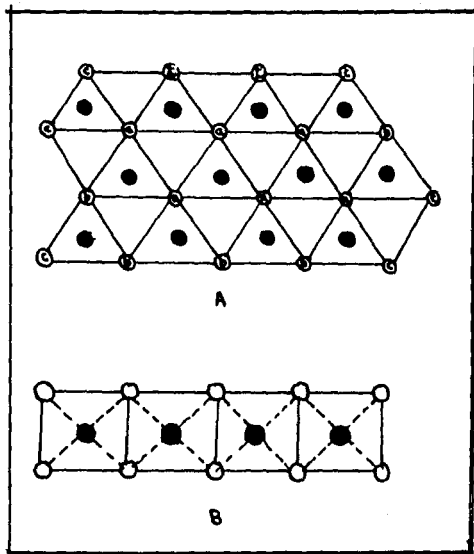


Figura 20

Cristales de MoS<sub>2</sub>

A vista superior

B vista lateral

○ AZUFRE

● MOLIBDENO

Se señalan los tipos de azufre presentes en el cristal

a tipo Sa

b tipo Sb

c tipo Sc

tomado de la referencia 42.

Tabla 4

Carga que soporta cada átomo de azufre respecto a su número de coordinación con el Molibdeno

Tipo de azufre	Localización	No. de Coordinación respecto al Mo	Carga neta
Sa	plano basal	3	0
Sb	orillas	2	-2/3
Sc	orillas y esquinas	1	-4/3

Tomada de ref. 42.

Para que un cristal  $\text{MoS}_2$  tenga existencia debe de mantener una carga eléctrica igual a cero, dicho de otra manera debe de mantener una estabilidad electrónica, para lo cual tiene dos caminos:

- i) El crecimiento de los cristales de  $\text{MoS}_2$  de tal manera que la relación  $S_a/(S_b+S_c)$  aumente, con esto se logra que la mayoría de los átomos de azufre se localicen en el plano basal y tengan una carga igual a cero.
- ii) La pérdida de los iones de las orillas y las esquinas, esta forma de mantener la estabilidad es adoptada por los cristales pequeños.

Desde el punto de vista de los catalizadores de hidrotratamiento el punto ii) es importante, pues como veremos a continuación este mecanismo parece ser el que crea los sitios activos.

Como lo vio Ratnasamy (43) la fase  $\text{MoS}$  en la alúmina se encuentra altamente dispersa, con lo cual podemos pensar que la mayoría de los cristales son pequeños. Para estos cristales es más conveniente ganar estabilidad electrónica eliminando los tipos de azufre  $S_b$  y  $S_c$  en presencia de  $\text{H}_2$  para dar  $\text{H}_2\text{S}$ , dejando vacantes aniónicas en la estructura del  $\text{MoS}_2$ .

De acuerdo con Joffre, Geneste y Lerner (44) estas vacantes aniónicas pueden asociarse con el sitio activo, ellos presentan los modelos que encontramos en las figuras 21a y 21b.

### B. El efecto promotor

Como se ha mencionado anteriormente la presencia de  $\text{Co}$  o  $\text{Ni}$  en el catalizador aumenta la velocidad de las reacciones en el Hidrotratamiento. Sin embargo los investigadores aún no se han puesto de acuerdo sobre la forma en que los promotores actúan.

#### B.1 Efecto promotor del Co.

Chung y Massoth (45) nos refieren que para el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los niveles de sulfuración son mayores que los encontrados sobre los catalizadores sin promotor.

No obstante lo anterior Okamoto (46) nos dice que la presencia de  $\text{Co}$  hace descender el grado de sulfuración del  $\text{Mo}$ , debido a que el  $\text{Co}$  realiza un papel de estabilizador en el cristal de  $\text{MoS}_2$ .

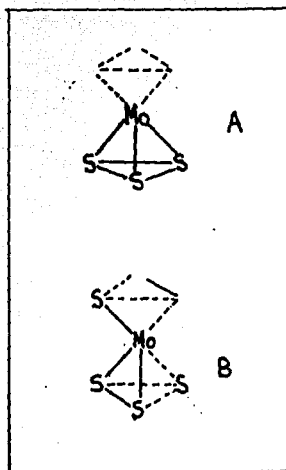


Figura 21

Modelos de sitios activos en HDS para el MoS  
según Joffre, Lerner y Geneste (44).

A sitio activo simetrico

B sitio activo asimetrico.



Chiu y cols. (47) sostienen que la presencia de Co inhibe la velocidad inicial de la transformación de óxido a sulfuro. También sostienen que la presencia del Co favorece el crecimiento del cristal de  $\text{MoS}_2$ .

### B.2 Efecto promotor del Ni.

Laine y cols. (48) nos dicen que la presencia del Ni disminuye la velocidad y extensión de la desactivación de los catalizadores basados en Mo, mejora la sulfuración y aumenta la carga óptima de Mo sobre el soporte. Así mismo aumenta la dispersión de los cristales en la superficie del catalizador.

Como vemos el efecto promocional del Co y Ni no se han definido de manera completa, aún no se han definido los efectos que la presencia del Co (o Ni) provocan sobre los cristales en el catalizador activo. Pero el principal efecto, que es el aumento de la velocidad de reacción, se ha tratado de explicar con las siguientes teorías:

### C. Teorías para explicar el efecto promotor

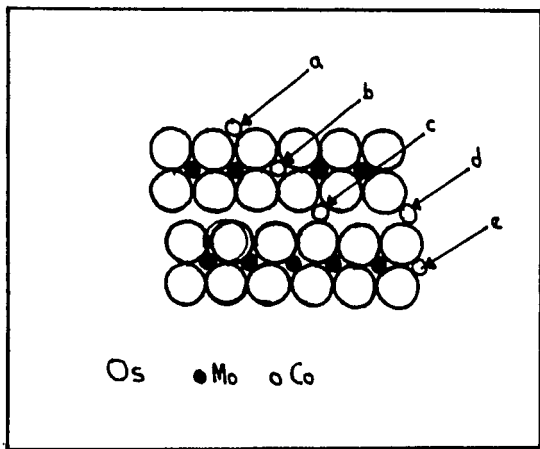
El origen de la fuerte promoción, en la actividad, para las reacciones de hidrotratamiento que puede observarse al agregar Ni o Co a los catalizadores que presentan Mo o W como metal base; siempre ha llamado la atención y se ha intentado explicar de muchas formas la causa de este efecto de promoción. Por facilidad en lo sucesivo nos referiremos sólo al catalizador  $\text{CoMo}$ , recordando que lo que se diga acerca de él es aplicable a los catalizadores  $\text{NiMo}$  y  $\text{NiW}$ .

Todos los modelos presentados se basan en el lugar que ocupa el Co, en el cristal de  $\text{MoS}_2$ , para cualquier modelo lo primero es conocer las fases presentes en el catalizador.

Como se vio en el presente capítulo sección A, gran parte del Mo se encuentra como  $\text{MoS}_2$ , además del cual existen especies como  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoS}_3$ ,  $\text{MoOS}_2$  y  $\text{MoO}_2\text{S}$  en pequeña cantidad. En cuanto al Cobalto se han encontrado especies como  $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoMo}_2\text{S}_4$ ,  $\text{Co}_2\text{S}_3$ ,  $\text{CoS}_2$ ,  $\text{Co}_3\text{S}_4$  y  $\text{CoS}_x$  (49); además de la fase Co-Mo-S.

Una vez que conocemos que la mayor parte del Mo se encuentra como  $\text{MoS}_2$  podemos pensar en las localizaciones posibles de los átomos de Co (figura 22).

De acuerdo a lo anterior tenemos los siguientes modelos de descripción (50):



**Figura 22**

**Localizaciones propuestas para el Co en el cristal de  $\text{MoS}_2$**

- a) localización en el plano basal
- b) sustitución de un átomo de Mo
- c) intercalación
- d) "pseudo intercalación"
- e) sustitución en la orilla del cristal

tomado de la referencia 50.

- i) Modelo de la monocapa: por Lipsch, Schit y Gates asumen que la monocapa de Mo en los catalizadores calcinados permanece esencialmente igual durante la sulfuración. excepto por el remplazo de algunos iones  $O^{2-}$  terminales por S. (ref. 50 sic.). Massoth introduce cambios a este concepto para considerar efectos estericos y ajustar el contenido de S.
- ii) Modelo de "pseudointercalación" ; Voorhoeve y Stui-ver proponen que el Co se intercala en la red cristalina del  $MoS_2$  , esto ocurre solo en los bordes del cristal
- iii) Modelo sinergetico por Delmon; propone que las fases activas se encuentran en las fases separadas  $Co_2S_3$  y  $MoS_2$  , y que el efecto promocional es debido al contacto entre ambas.
- iv) Fase Co-Mo-S por Topsoe y Clausen; este es el modelo en boga y se vera en forma un poco más detallada a continuación.

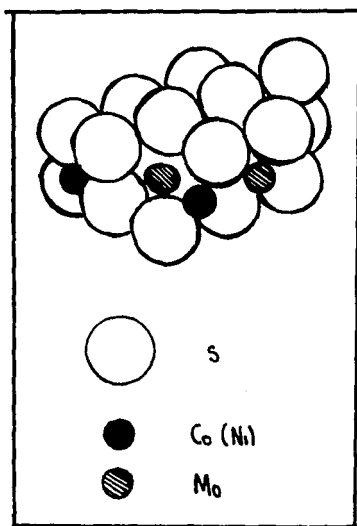
#### D. La fase Co-Mo-S

Basados en los resultados proporcionados por MES (Mösbauer Emission Spectroscopy) Topsoe y Clausen (51) proponen que la fase activa es la fase Co-Mo-S.

Esta fase Co-Mo-S presenta una estructura tridimensional igual a la del  $MoS_2$  con el Co en posiciones superficiales, (figura 23) ya sea en el plano basal o en las orillas del cristal (resultado basado en la absorción de  $O_2$  y  $NO$  ). El Cobalto se une de una manera relativamente debil al cristal de  $MoS_2$  y sin embargo la distancia Co-S ( 2.27 Å ) es menor a la distancia Mo-S en el  $MoS_2$  ( 2.41 Å ).

Como se vio, la formación de la vacante anionica  $Mo^{4+}$ , que es el sitio activo más aceptado en reacciones de hidrot ratamiento; puede formarse en el cristal, para mantener la estabilidad electrónica dentro de este.

La presencia de la fase Co-Mo-S puede describirse, como lo señala el mismo Topsoe, suponiendo al  $MoS_2$  , como un "soporte primario" para los átomos de Co y en cuanto a la alúmina (u otros soportes) es de hecho un "soporte secundario" cuya función principal es la de permitir la preparación y estabilización de especies altamente dispersas del  $MoS_2$  capaces de acomodar altos contenidos de cobalto en la fase Co-Mo-S.



**Figura 23**

**Representación de la fase Co-Mo-S  
(adaptado de la referencia 51).**

## CAPITULO IV

### LA ALUMINA FLUORADA

#### IV. Alúminas Fluoradas

La finalidad del presente capítulo es la de realizar un estudio sobre los cambios introducidos en los catalizadores preparados (CoMo, NiMo, NiW y Mo) por la presencia del Fluór en la alúmina.

Desde hace tiempo se ha reconocido que la incorporación de Fluór a los catalizadores oxidados aumenta su actividad en las reacciones catalizadas por ácidos como son: isomerizaciones, rompimientos, alquilaciones y polimerizaciones. Porque la incorporación del Fluór incrementa las propiedades ácidas en el catalizador (52).

Debemos señalar que en nuestro caso la alúmina no es el catalizador, sin embargo, la presencia del Fluór en la alúmina promueve cambios importantes en nuestro soporte y sobre todo en el ambiente electrónico del sitio activo.

##### A.1 Impregnación con NH<sub>4</sub>F sobre la alúmina. Estudio de sustitución de los grupos OH .

La impregnación del soporte se realiza con NH<sub>4</sub>F, en solución acuosa, utilizando el volumen de poro como volumen de impregnación. La concentración de NH<sub>4</sub>F es la necesaria para alcanzar la cantidad de Fluór requerida en el catalizador (Ver Capítulo V).

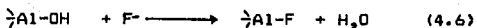
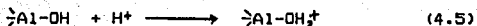
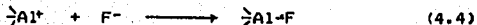
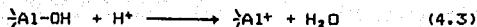
Siendo el NH<sub>4</sub>F una sal iónica presenta el siguiente equilibrio de disolución:



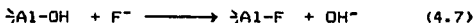
En esas condiciones el pH está dado por la siguiente ecuación:



Que establece un pH mayor al del punto isoeléctrico en la alúmina (PI=9.2). Tenemos por lo tanto que la alúmina predomina en su forma básica, la sustitución de los grupos OH superficiales puede realizarse según el siguiente esquema:



Notese que con estas reacciones el pH se torna más alto (debido a la desaparición de los protones). Otro posible mecanismo de sustitución puede ser el siguiente:



Para ambos esquemas de sustitución es determinante la carga que soporta el grupo hidroxilo. Por ejemplo, para el paso de protonación de los grupos OH se protonarán más fácilmente aquellos grupos superficiales que soporten una mayor carga negativa.

Basandonos en lo anterior y en las tablas presentadas por Knozinger (53) donde se presenta la carga neta que soportan el grupo hidroxilo (tabla 5), nos es posible calcular la distribución aproximada de Fluór sobre la superficie de la alúmina. Considerando que los grupos hidroxilo serán desplazados en la siguiente forma: Ib, Ia, III, IIb y IIa.

Las tablas 6 y 7 presentan los resultados obtenidos como tablas de distribución de los grupos superficiales OH y F en las alúminas modificadas, con las cuales se trabajo. Los datos están basados en los cálculos realizados en el apéndice I.

Se puede ver que en estos cálculos, en la tabla 7 y por consideraciones estequiométricas, podemos suponer que en nuestra alúmina modificada, no tenemos especies del tipo  $\text{AlF}_3$  o  $\text{AlOF}_2$ ; y podemos esperar que la mayoría de las especies que tengamos sean como la mostrada en la figura 24.

Como lo reporta Sadaki (54) en las condiciones de calcinación trabajadas (cap. V) no existe una gran pérdida de Fluór en la alúmina, sin embargo y como se vio con anterioridad bajo estas condiciones si se pueden perder otros volátiles como son el amoníaco y el agua.

Tabla No. 5  
Grupos OH en la superficie de la  
alúmina.

TIPO	Número de coordinación		Carga Neta	Localización		Número de sitios*
	Al(VI)	Al(IV)		Fase crystalina	Capa	
Ia		1	-0.25	110	A	0.36
				110	C	0.47
Ib	1		-0.5	110 y 100	D	0.93
IIa	1	1	+0.25	111	A	1.08
IIb	2		0.0	111	B	1.08
				110	C	0.47
III	3		+0.5	111	B	0.36

\* ( $10^{15}$  \*  $\text{cm}^2$ ).

tomado de la referencia 53.



Tabla No. 6  
 Grupos OH y F en la superficie de la  
 alúmina modificada 0.2 % de Fluór

TIPO	Número de coordinación		Carga Neta	Localización		Número de sitios*
	Al(VI)	Al(IV)		Fase crystalina	Capa	
Ia		1	-0.25	110	A	0.36
				110	C	0.47
Ib	1		-0.5	110 y 100	D	0.896
IIa	1	1	+0.25	111	A	1.08
IIb	2		0.0	111	B	1.08
				110	C	0.47
III	3		+0.5	111	B	0.36
Fluór						
	1		-0.5	110 y 100	D	0.034

\* ( $10^{15}$  \*  $cm^2$ ).

(basada en la tabla 5 y los resultados del apéndice I)

Tabla No. 7  
 Grupos OH y F en la superficie de la  
 alúmina modificada 0.8 % de Fluor.

TIPO	Número de coordinación		Carga Neta	Localización		Número de sitios*
	Al(VI)	Al(IV)		Fase cristalina	Capa	
Ia		1	-0.25	110	A	0.36
				110	C	0.47
Ib	1		-0.5	110 y 100	D	0.795
IIa	1	1	+0.25	111	A	1.08
IIb	2		0.0	111	B	1.08
				110	C	0.47
III	3		+0.5	111	B	0.36
Fluór						
	1		-0.5	110 y 100	D	0.135

\* ( $10^{15}$  \*  $cm^2$ ).

(básada en la tabla 5 y los resultados del apéndice I)

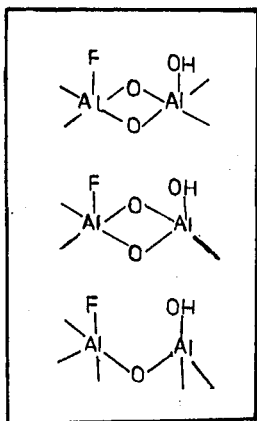


Figura 24  
Especies sobre las alúminas modificadas

## B. Influencia del Fluór en la alúmina.

### B.1 Cambio en el punto isoelectrico

Se ha visto que la presencia de Fluór en la alúmina, reemplazando los grupos OH superficiales, polariza la estructura cristalina, debido a que el Fluór es mucho más electronegativo que los grupos que substituye. Esto causa un aumento en la actividad para la acidez tanto en los sitios protonicos (acidez de Bronsted-Lowry) como en los sitios no protonicos (acidez de Lewis).

Este aumento en la acidez causa un descenso en los valores del PI en la alúmina. ver figura 25.

### B.2 Efectos de la presencia del Fluór en la impregnación con Mo y W

Como se vio en las secciones 2.8.3 y 2.8.4 el PI es un parámetro importante en la impregnación. Toda vez que la presencia del Fluór altera de manera mensurable la localización del PI veamos como se afecta la impregnación de Mo o W en las alúminas modificadas que se trabajarán.

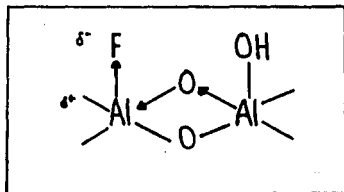
Para nuestras alúminas y despues de una titulación preliminar Laura Gasqué (55) informó que para la alúmina con el 0.2% en peso de Fluór, el PI es de alrededor de 7 y para la alúmina con el 0.8% es de aproximadamente de 5.

En estas condiciones y recordando que en la solución impregnante tenemos un pH de 5.5. Tenemos lo siguiente; para la alúmina con 0.2% de F la impregnación con Mo (W) y con Co (Ni) sigue el camino señalado en el capítulo II.

Para la alúmina con 0.8 % de F, es posible que predomine la especie neutra y los equilibrios de desplazamiento mostrados en la ecuación 2.21 son factibles, más aún debido a la cercanía del PI y el pH es posible que subsistan la mayoría de los equilibrios enumerados en el capítulo II con la salvedad indicada en la sección siguiente.

### B.3 Efectos sobre la dispersión de Mo (W).

El aumento de acidez sobre los sitios protonicos, no solo ocasiona un descenso en el valor del PI, también es posible que ocasiona un fenómeno que puede afectar en gran medida la dispersión del Mo (W) sobre la superficie de la alúmina, este mismo fenómeno puede afectar en igual medida la deposición del metal promotor.



**Figura 25**

**Polarización de la estructura cristalina de la alúmina por la presencia del Fluór.**

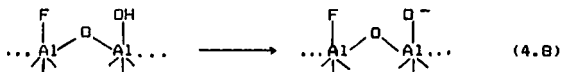
Para entender este fenómeno veamos como puede depositarse el Mo (W), tomando como centro el átomo de Fluór soportado por la alúmina. Existen tres posibilidades que son:

- El Mo (W) se deposita sobre el átomo de Fluór.
- El Mo (W) substituye uno o varios de los grupos hidroxilo adyacentes al átomo de Fluór.
- El Mo (W) substituye preferentemente a los grupos hidroxilo más alejados del Fluór.

Si recordamos el capítulo II, en la solución impregnante tenemos que predominan las siguientes especies:  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  y  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{6-}$  para el Mo, y  $\text{WO}_4^{2-}$  y  $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{6-}$  para el tungsteno. Todas ellas con carga negativa. Con esta información analicemos las tres posibilidades enunciadas:

Para a) El Mo (W) se deposita sobre el átomo de Fluór. Tenemos que el F es un elemento muy electronegativo, lo que significa que tiende a soportar una parcial de carga negativa. por razones electrostáticas es difícil que el Mo (W) se deposite sobre este.

b) El Mo (W) substituye los grupos adyacentes al átomo de F. Como se ha visto la presencia del Fluór polariza la estructura cristalina de la alúmina y vuelve más débil el enlace O-H, haciendo más ácido al protón por lo tanto durante la impregnación ocurre;



Donde ahora el oxígeno soporta una carga negativa, haciendo difícil que el Mo (W) se deposite, sobre él.

c) El Mo (W) substituye a los grupos OH más alejados del átomo de Fluór. Mientras más alejado se encuentre el grupo OH del Fluór puede esperarse que los efectos de la polarización "se diluyan", en estos grupos crece la posibilidad de que se deposite el Mo (W).

#### B.4 Efectos en la dispersión de Ni (Co).

Para los promotores la especie en solución es del tipo  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  siendo M el Níquel o el Cobalto. La situación es contraria a la que ocurre con el Mo y W donde las especies a depositarse presentan carga negativa. Para las especies de promotores los sitios de adsorción son:

- a) Los grupos OH adyacentes a los átomos de Fluór
- b) Los grupos del Mo (W) que debido a que presentan un PI menor al de la alúmina, tienen carga negativa
- c) Los grupos OH en la alúmina que no está modificada.

Donde los sitios se han enunciado por orden de importancia.

### B.5 Efectos sobre el área específica

Siendo el área específica una propiedad importante en los catalizadores; analizaremos que ocurre con ella durante el proceso de fluoración.

En forma general se ha aceptado que la fluoración en la alúmina disminuye el área superficial. Este decremento es función del contenido del Fluór y del proceso de fluoración utilizado, y ocurre debido al cambio de estructura al pasar de la alúmina al compuesto  $AlF_3$  [Gosh (56)].

En la figura 26 se muestran los cambios en el área específica para varios investigadores en sus procesos de fluoración según Gosh (57).

Para averiguar la disminución provocada por la presencia del Fluór, en el área específica de las alúminas con las cuales se trabajó; Luis Cedeño (58) les determinó el área utilizando un B.E.T. micromeritics modelo AccuSorb 2100, los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

### B.6 Efectos en el tamaño y volumen de poros.

Gosh (59) basado en los reportes de Skokart reporta que el volumen total de poros no cambia significativamente, pero el diámetro de poros se incrementa de aproximadamente 60 a 150 Å después de una fluoración extensa (hasta 39 % en peso de Fluór). Podemos esperar razonablemente que esto se aplique a las alúminas utilizadas.

La presencia de Fluór en la alúmina nos afecta en la preparación de catalizadores de tres maneras importantes, para dos de ellas podemos decir que nos afectan en forma negativa estas son:

- i) La disminución en el área específica en el catalizador.
- ii) El descenso en el PI de la alúmina que puede llegar a crear problemas en la impregnación.

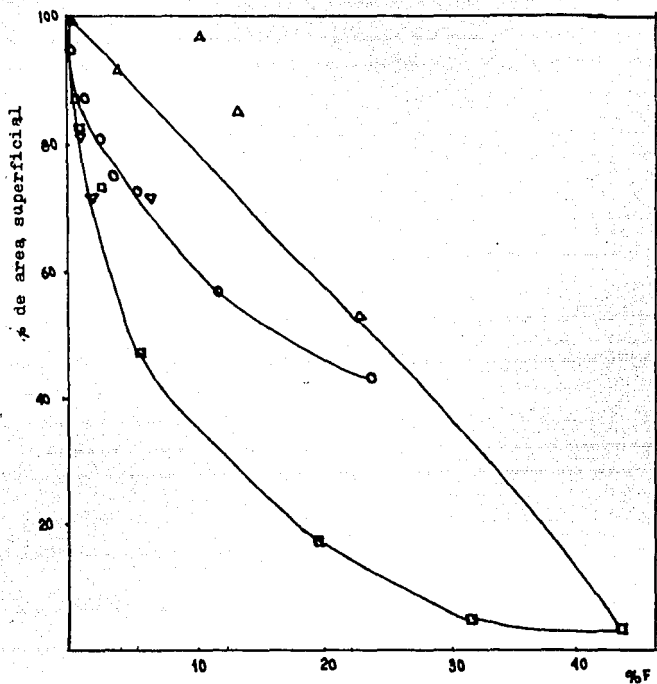


Figura 26

Area superficial relativa para varios catalizadores de alúmina fluorada como función del contenido de Fluór.

Δ datos de J.M. Kerkohf

◻ datos de S. Kowalak

▽ datos de T.A. Antipina

○ datos de P.O. Skocart

adaptado de la referencia 57.



Tabla No.8

Relacion entre el contenido de Fluór y el  
área superficial en las alúminas trabajadas

Contenido de Fluór % en peso	área superficial $m^2/g_{top}$
0.0	145
0.2	133
0.3	136

Como vimos la condición ii) no llega a darse de manera importante en los catalizadores empleados.

El tercer efecto debido a la presencia del Fluór parece estar asociado a la forma en que se depositan los elementos constitutivos en el catalizador, de este tenemos dos subefectos que son:

- 1) El Mo (W) tiende a depositarse lo más alejado posible del átomo de Fluór.
- 2) EL Ni (Co) se deposita preferentemente cerca del Fluór y cristales de  $MoS_2$  ( $WS_2$ ) .

**CAPITULO V**

**EXPERIMENTAL**

## V. Parte Experimental

En este capítulo se explican cuales fueron las técnicas utilizadas en la preparación de los catalizadores, síntesis de reactivos y prueba de los catalizadores, y también se presentan los resultados obtenidos.

### A. Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores preparados así como las cantidades de metal base y promotor se encuentran en la tabla 9. Todos se prepararon sobre la siguiente alúmina.

gamma-alúmina  $\gamma$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  Girlder T-126  
área superficial  $S_g=188 \text{ m}^2 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$   
volumen de poros  $V_p=0.39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$

Datos proporcionados por el fabricante.

#### A.1 Fluoración del soporte

El proceso de fluoración fue realizado siguiendo los siguientes pasos (60).

- i) Precalcinación del soporte para su limpieza a 773 K (500 °C)
- ii) Impregnación por vía seca con  $\text{NH}_4\text{F}$  en solución acuosa
- iii) Maduración por un día
- iv) Calcinación por dos horas a 673.15 K (400 °C).

Después de la fluoración cada soporte se almacenó hasta su uso en atmósfera libre de humedad y temperatura ambiente dentro de un desecador.

#### A.2 Impregnación del catalizador

##### A.2.1 Catalizadores de Mo

Los nueve catalizadores de Mo se prepararon de la siguiente manera:

- i) Impregnación por volumen de poros con Mo utilizando como sal de impregnación el Heptamolibdato de amonio HMA  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  marca Merck.

- ii) Dos horas de maduración.
- iii) Secado por 18 hrs. a una temperatura de 353 K (80 °C).
- iv) Calcificación intermedia a 723 K (450 °C) por dos horas
- v) Impregnación con Co o Ni utilizando como sales impregnantes  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  o  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  marca J.T. Baker.
- vi) Dos horas de maduración
- vii) Secado por 18 hrs. a una temperatura de 353 K (80 °C)
- viii) Calcificación final por dos horas a 723 K (450 °C)

#### A.2.2 Catalizadores de W

Se prepararon siguiendo el esquema mencionado para el Mo con las siguientes variantes:

- i) La sal de impregnación en el paso i) fue el paratungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_{10}(\text{W}_6\text{O}_{22})_2 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$  marca Fulka.
- ii) Debido a que la sal de tungsteno es muy insoluble se realizaron cuatro impregnaciones sucesivas repitiendo los pasos i-iv por cuatro veces, después de lo cual se siguió el esquema establecido en B.2.

#### B. Síntesis de Ciclohexeno.

Para las pruebas se utilizó la hidrogenación de ciclohexeno, que se hubo de preparar a partir de ciclohexanol (grado industrial) por medio del siguiente procedimiento basado en el propuesto por Brewster (61).

- i) Preparar una mezcla 1:1 en volumen de agua y ácido sulfúrico concentrado (98 %), enfriando después de cada adición de ácido por medio de un baño de hielo o de agua fría.
  - ii) Preparar una nueva mezcla 1:1 de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y agua con ciclohexanol, también se debe de enfriar después de cada adición al ciclohexanol.
  - iii) Se destila la mezcla  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , agua y ciclohexanol, colectando la fracción destilada entre 65 y 75 °C en un matraz erlenmeyer rodeado de hielo.
  - iv) Se destila de nuevo esta fracción, se colecta la fracción que destila a 75 °C.
  - v) Se añade un gramo de  $\text{CaCl}_2$  como agente desecante.
- Utilizando este método se obtuvo un rendimiento del 60%.

Como comprobación de que el producto obtenido era ciclohexeno se realizó la prueba de espectrometría de masas, cuyos resultados se muestran en la figura 27. Las pruebas demostraron que el compuesto sintetizado fue ciclohexeno de alta pureza.

### C. Activación del Catalizador

El sistema utilizado en la activación del catalizador se muestra en la figura 28.

El proceso de activación para todos los catalizadores fue el siguiente:

- i) Periodo de calentamiento: El catalizador a activar fue puesto en flujo de  $N_2$  mientras se calentaba hasta los 673 K (400°C), la velocidad de calentamiento fue de 10 °C/min.
- ii) Sulfuración por cuatro horas; en corriente de  $H_2S/H_2$ , 10 % en volumen con un flujo de 10 ml/min.
- iii) Enfriamiento con  $N_2$  hasta la temperatura ambiente.

Se tomaban normalmente 0.3 g de catalizador para su activación, después la muestra se dividía en dos partes. La primera se almacenaba en un frasco sellado en atmósfera de Ar para estudios posteriores y la otra se llevaba al reactor donde se le almacenaba en atmósfera de Ar con una presión de 2 atm. hasta su uso.

### D. Reacción

La reacción se llevo a cabo de dos diferentes maneras, dependiendo del catalizador que se estaba probando.

#### D.1. Catalizadores de la serie NiMo.

Para estos catalizadores la reacción se llevo a cabo en condiciones isotermicas, a 573 K (300 °C) y una presión de 62 atm. (900 psig) para poder empezar la reacción se procedía de la siguiente manera:

- i) En el reactor seco se colocaron 0.9861 moles de ciclohexeno, se burbujeaba Ar, con el fin de eliminar el oxígeno disuelto en el ciclohexeno.
- ii) Se agregaba el catalizador al ciclohexeno y se cerraba el reactor.
- iii) Se substituye la atmósfera interna en el reactor por otras de Ar, así se le almacenaba hasta el otro día.

Tabla No. 9  
Catalizadores preparados

Clave Catalizador	%F*	Cantidad de Metal base ** (10 <sup>3</sup> )	Relación atómica metal promotor (Mp / (Mb+Mp))
H-CoMo-0	0.0	2.8	0.3
H-CoMo-2	0.2	2.8	0.3
H-CoMo-8	0.8	2.8	0.3
H-NiMo-0	0.0	2.8	0.5
H-NiMo-2	0.2	2.8	0.5
H-NiMo-8	0.8	2.8	0.5
H-Mo-0	0.0	2.8	---
H-Mo-2	0.2	2.8	---
H-Mo-8	0.8	2.8	---
H-NiW-2	0.2	2.8	0.5

\* Porcentaje de Fluór en peso.

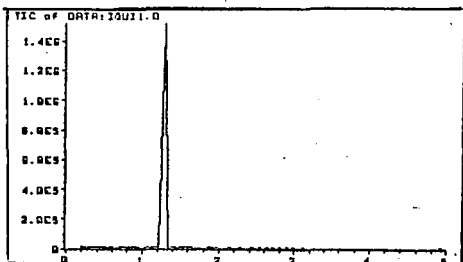
\*\* Atomos / A<sup>3</sup>.

Características de la alúmina utilizadas:

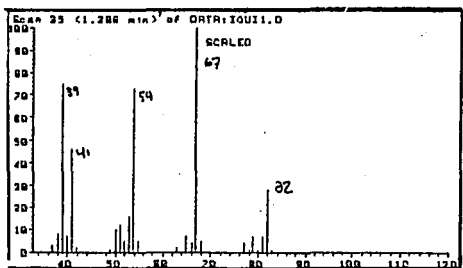
gama alúmina Girdler T-126

Volúmen de poros = 0.39 cm<sup>3</sup>\* g<sub>sup</sub>

Area específica = 148 m<sup>2</sup>\* g<sub>sup</sub>



A



B

Figura 27

Resultados del análisis realizado en espectrometría de masas (DEPG, Fac. de Química UNAM) sobre el producto de la síntesis realizada.

A cromatografía de gases

B espectrometría de masas



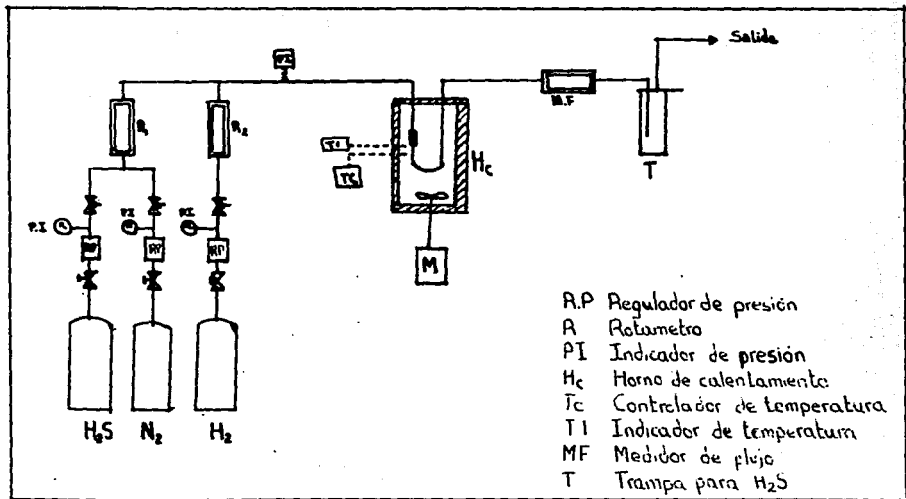


Figura 28

Sistema utilizado en la activación del catalizador.

- iv) Substitución de la atmósfera de Ar por H<sub>2</sub>. (inicio de reacción). Se llevaba la presión del H<sub>2</sub> hasta 31.38 atm. (450 psig.)
- v) Calentamiento hasta 573 K (300 °C) y 62 atm (900 psig)

Cada 20 min. se tomaba una muestra.

#### D.2 Catalizadores de las series CoMo, Mo y NiW.

Para estos catalizadores la reacción es muy lenta en esas condiciones (300 °C). Por esta razón se probaron condiciones de reacción no isotermicas, el procedimiento que se siguió fue el siguiente:

- i) Todos los puntos hasta el v, que se realizaron para la serie NiMo, después de lo cual se realizó lo listado a continuación.
- ii) Calentamiento hasta 563 K y 62 atm (900 psig).
- iii) La reacción permanece en 290 °C por 40 min, se toman muestras cada 20 min, esto es en 0, 20 y 40 min.
- iv) Se aumenta la temperatura por 20 °C y se ajusta la presión. La reacción permanece aquí por 40 min, se toman muestras cada 20 min.
- v) Se repite iv hasta llegar a 663 K (390 °C).

En la figura 29 se muestra un esquema del reactor utilizado para la reacción

#### E. Análisis de las muestras.

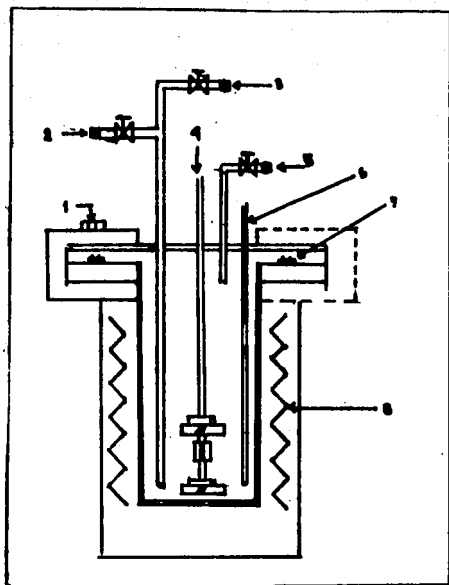
Como se dijo con anterioridad se tomaba una muestra cada veinte minutos, esta muestra era líquida, una información más detallada del sistema de muestreo se encuentra en el apéndice II. Para el muestreo se utilizó una jeringa micrométrica con graduación hasta de un microlitro, marca Cole-Palmer.

Para el análisis de muestras se usó cromatografía de gases, utilizando los siguientes cromatográficos:

- a) Cromatográfico de gases marca Perkin-Elmer modelo sigma 3b, con un detector de ionización de flama. Acoplado a una estación de datos Perkin-Elmer modelo sigma 15
- b) Cromatográfico de gases marca Gow-Mac serie 550, con detector de conductividad térmica. Acoplado a un graficador-integrador Gow-Mac 750.

Se utilizó en ambos casos el método de análisis por estándar externo, con referencia al ciclohexeno. La columna utilizada fue la siguiente.

Carbowax 20m/Cromosorb BMW	longitud	1.82 m (6 ft).
	diametro	0.3175 cm. (1/8 ")



**Figura 29**  
**Esquema del reactor a alta presión (Parr) utilizado**

1. Tornillos sujetadores
2. valvula de muestreo para líquidos
3. valvula de entrada de gas
4. agitador
5. valvula de muestreo gas.
6. termopozo
7. sello de teflon
8. sistema de calentamiento.

La temperatura para detectores e inyectores fue de 375 K (100 °C). Mientras que la del horno fue de 333.15 K (60 °C). los tiempos de retención de los productos analizados varían desde 0.06 min. hasta 6.48 min.

Los resultados de una corrida típica se muestran en la figura 30.

#### F. Resultados

Los resultados obtenidos se muestran en el siguiente orden:

Catalizadores serie NiMo figura 31  
Catalizadores serie CoMo figura 32  
Catalizadores serie Mo figura 33  
Catalizador serie NiW figura 34.

La forma en que se llegó a estas gráficas se muestra en el apéndice IV

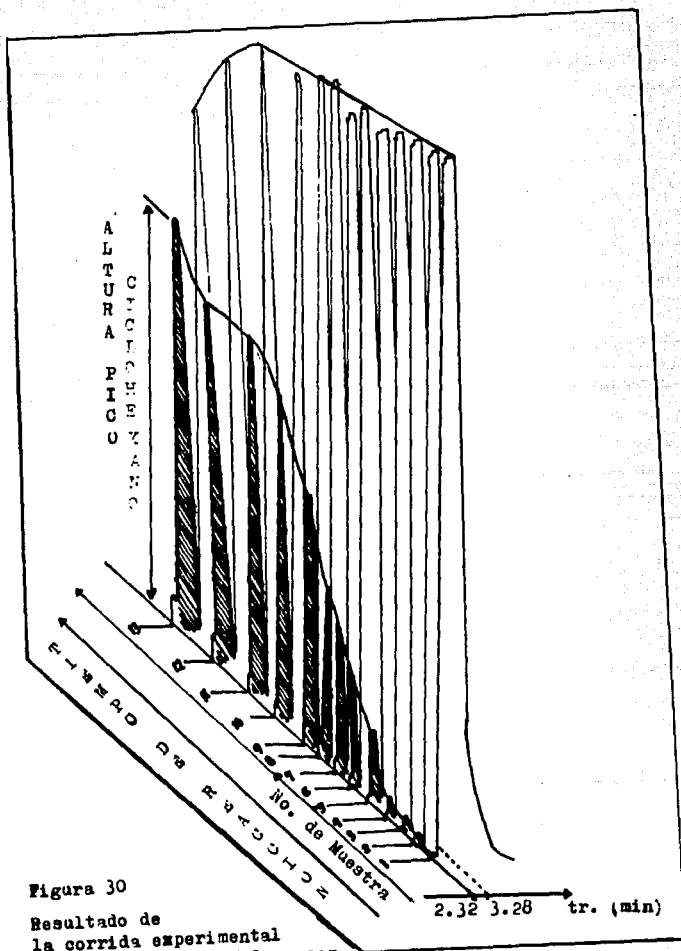


Figura 30

Resultado de  
la corrida experimental  
del catalizador NiW-2 en con-  
diciones no isotermicas.

Ciclohexano tr. 2.32 min.  
Ciclohexeno tr. 3.28 min.

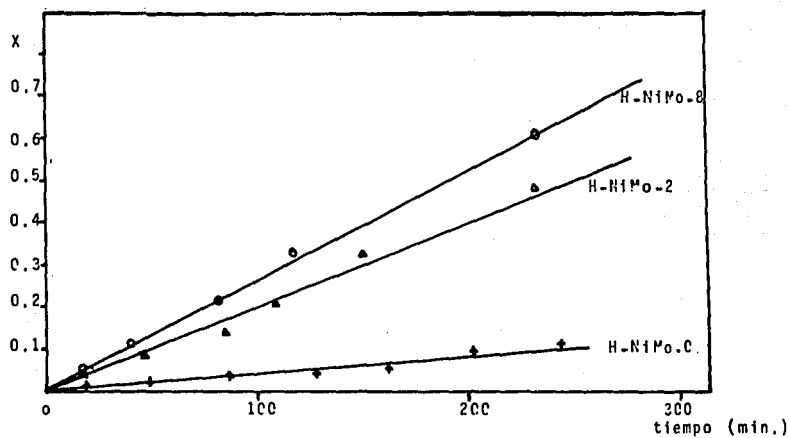


Figura 11

Comportamiento de la serie de catalizadores H-NiMo basado en la reacción a 300 °C.

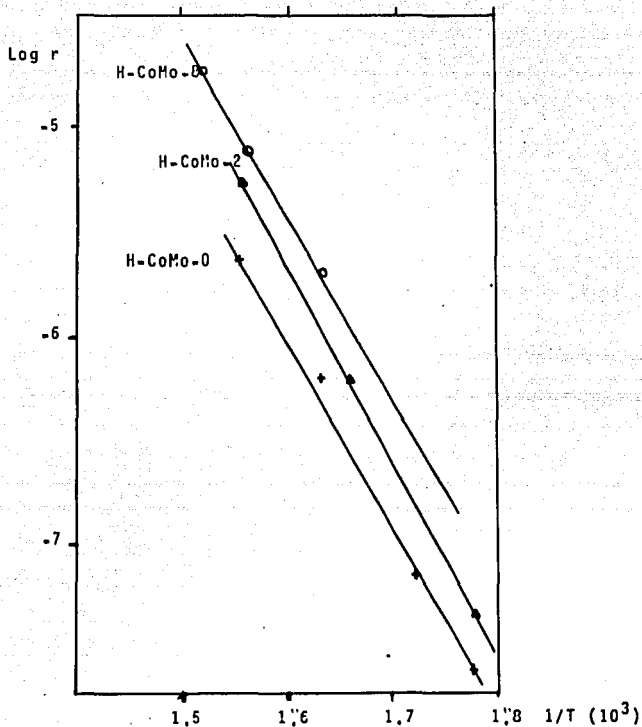


Figura 32

Comportamiento de los catalizadores de la serie H-CoMo.

ECUACION DE ARRHENIUS:

H-CoMo-0	$Y=8,9513-9325X$	$cc. r=-0,9958$	$Ea=18\ 530\ cal/mol$
H-CoMo-2	$Y=8,6064-8924X$	$cc. r=-0,9987$	$Ea=17\ 769\ cal/mol$
H-CoMo-8	$Y=7,60-8\ 346X$	$cc. r=-0,9637$	$Ea=16\ 585\ cal/mol$

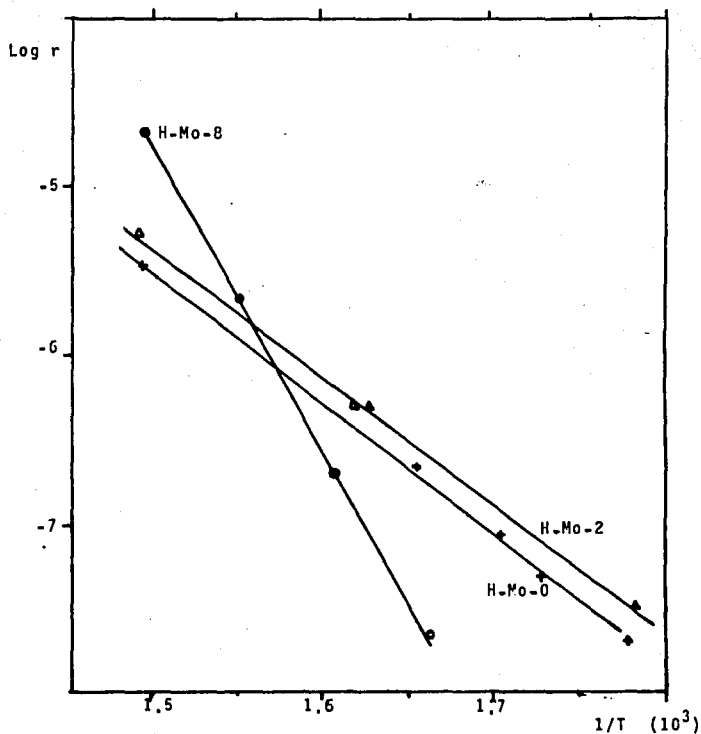


Figura JJ

Comportamiento de la serie de catalizadores H-Mo  
EQUACION DE ARRHENIUS.

H-Mo-0	V=6.47-8000X	cc.=-0.9753	Ea=15 897 cal/mol
H-Mo-2	V=6.82-8161X	cc.=-0.9909	Ea=16 217 cal/mol
H-Mo-8	V=23.55 + 17 819X	cc.=-0.9996	Ea=35 411 cal/mol



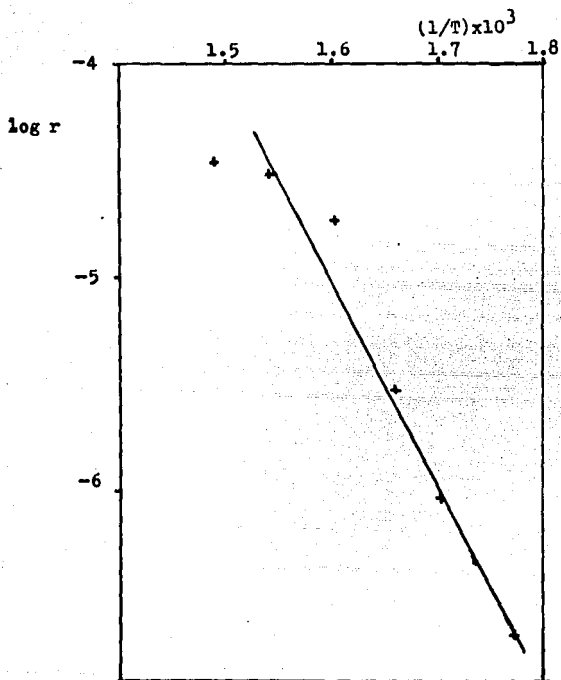


Figura 34

Comportamiento del Catalizador H-NiW-2

ECUACION DE ARRENIUS

$$Y=9.87-9325X$$

$$cc.=-0.9989 \quad E_a= 18\ 530 \text{ cal/mol}$$

## CAPITULO VI

### DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

## VI. Discusion de resultados y conclusiones

### A. Discusion de resultados

#### 1. Comportamiento de los catalizadores Mo.

De los catalizadores probados, solo los H-Mo-2 y H-Mo-8 tuvieron un comportamiento diferente con respecto a los demás catalizadores preparados. Estos catalizadores presentan otra reacción además de la hidrogenación identificada como isomerización por los resultados de espectrometria de masas (figura 35).

La figura 36 muestra que en estos catalizadores la velocidad de reacción de hidrogenación permanece constante. Sin embargo la presencia de la reacción de isomerización aumenta la velocidad de reacción total.

La adición de Fluór en los catalizadores provoca que la velocidad total aumente debido a un aumento en la velocidad de isomerización (ver figura 37). Lo anterior significa que la reacción de isomerización es favorecida con la presencia del Fluór.

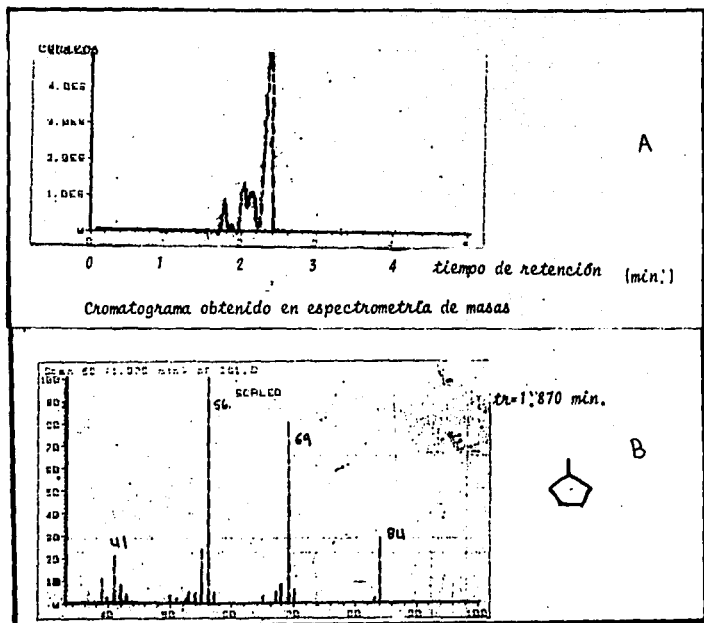
A cada reacción se puede asignar un tipo diferente de sitio activo. Veremos a continuación la naturaleza de cada uno de los sitios activos.

De acuerdo con Ternan (62), sobre los catalizadores de hidrotratamiento soportados sobre alúmina podemos encontrar dos tipos de aceptores de electrones: Los sitios ácidos presentes en la alúmina, asociados con la reacción de isomerización y el segundo tipo de centro activo, que se encuentra sobre el  $\text{MoS}_2$ , relacionado a la hidrogenación.

El primer tipo de centro activo puede asignarse a especies como:



En la reacción de isomerización la presencia del Fluór aumenta la velocidad de esta reacción (Figura 37). Esto lo explica Gosh (63) de la siguiente manera; estos sitios ácidos son los responsables de reacciones como el rompimiento, la isomerización, la alquilación y las polimerizaciones. Todas ellas envuelven mecanismos basados en el ión carbonilo



**Figura 35**

Resultados de los análisis realizados por espectrometría de masas (DEPG, Facultad de Química) a los productos de reacción de los catalizadores H-No-7 y H-No-8.

a) Cromatograma obtenido

b) espectrometría de masas del primer producto eluido.

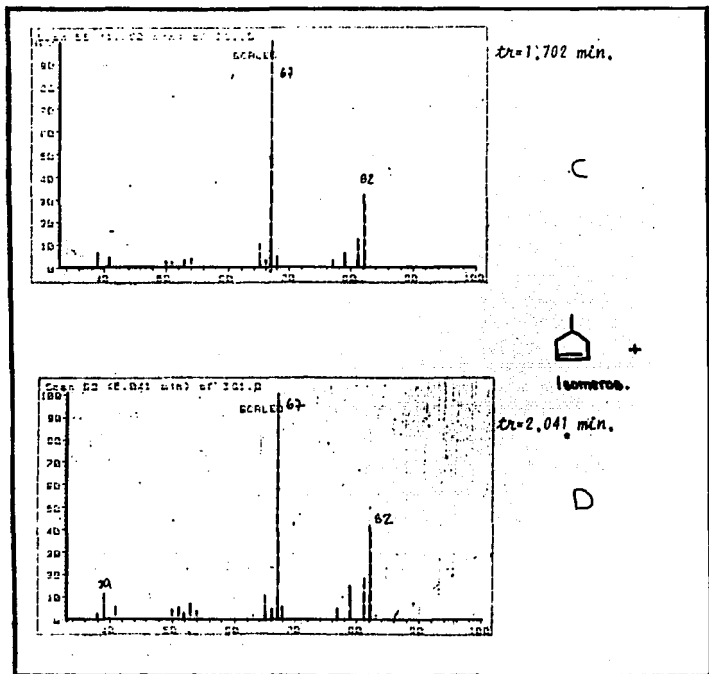
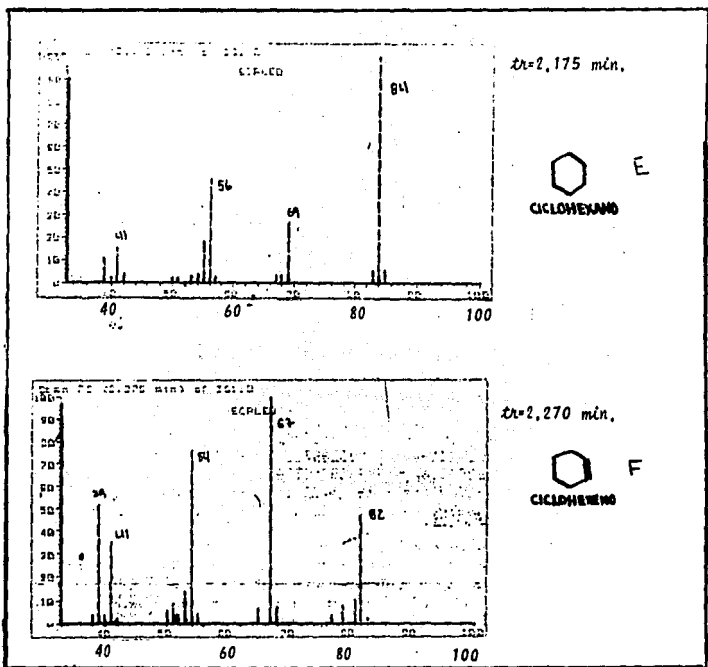


Figura 35

Resultados de los análisis realizados por espectrometría de masas (DEPG, Facultad de Química) a los productos de reacción de los catalizadores H-Mo-2 y H-Mo-8.

- c) espectrometría de masas del segundo producto eluido.
- d) espectrometría de masas del tercer producto eluido.

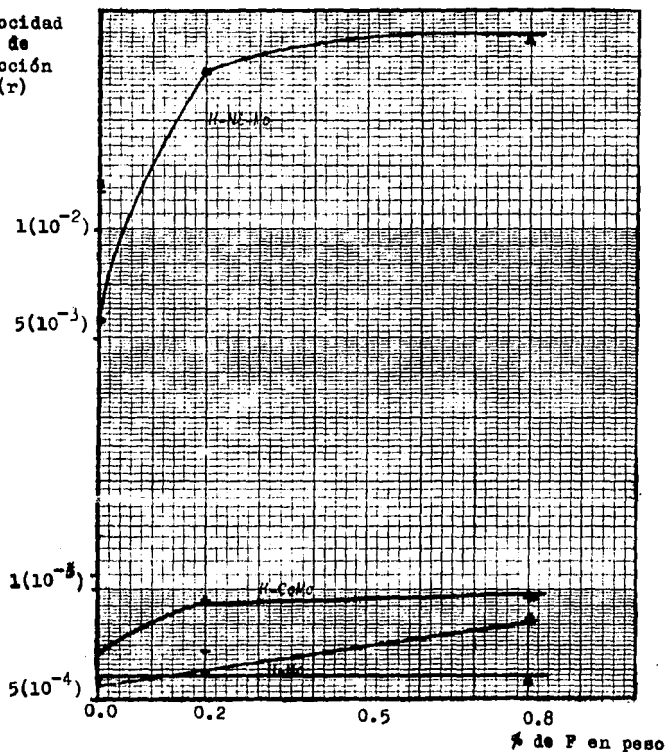


**Figura 35**

Resultado de los análisis realizados por espectrometría de masas (DEFG, Facultad de Química) a los productos de reacción de los catalizadores H- $\gamma$ -2 y H- $\gamma$ -8.

- e) espectrometría de masas del cuarto producto eluido.
- f) espectrometría de masas del quinto producto eluido.

Velocidad de  
reacción  
(r)



$$r = \frac{\text{moles de i formados}}{\text{g}_{\text{cat}} \cdot \text{min}}$$

Figura 3b

Velocidades de reacción de Hidrogenación para las series de catalizadores preparados.

La línea punteada representa la velocidad de reacción total para los catalizadores de la serie H-Mo.

(Basada en las velocidades de reacción a 300 °C).

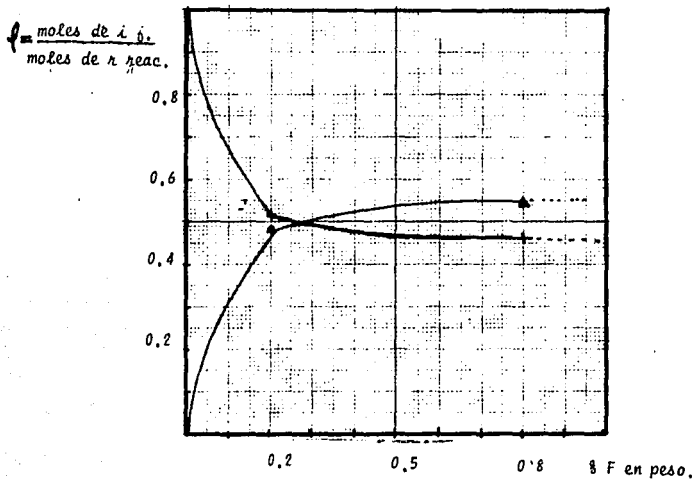


Figura 27

Rendimiento fraccional global para los catalizadores de la serie H-10

(basados en tiempo=380 min Temperatura 400°C)

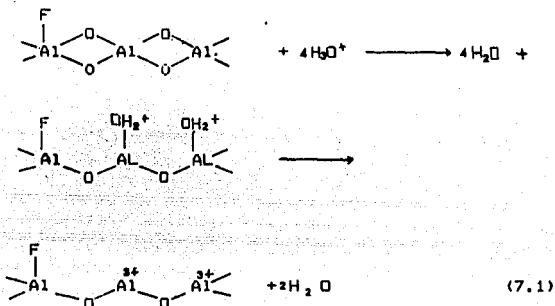
Reacciones de hidrogenación e isomerización.

+ Hidrogenación

Δ Isomerización



Es de esperarse que el Fluór estabilice las especies ácidas, basandonos en los estudios realizados en el capítulo IV, este tipo de especies se formarían por un tipo de mecanismo como el mostrado a continuación.



donde se muestra la formación del sitio a partir de la especie deshidratada. En ese mismo mecanismo es posible ver como el Fluór estabiliza la carga que soporta el Al.

El otro tipo de centro activo corresponde al cristal de  $\text{MoS}_2$ , y podemos decir que es el responsable de la reacción de hidrogenación, porque en el catalizador H-Mo-O solo se detectan trazas de la reacción de isomerización.

## 2. Catalizadores con promotor.

El primer efecto que causa la adición del promotor al catalizador es el aumento en la velocidad de reacción que se puede ver en la figura 3B, esto se debe al efecto promotor ampliamente discutido con anterioridad (vid. capítulos I y III). El segundo efecto es la desaparición de la reacción de isomerización que sólo produce trazas en estos catalizadores; por lo cual podemos decir sólo hay reacción de hidrogenación.

En el capítulo IV se mostró la posibilidad de que los promotores se depositen sobre los grupos hidroxilo que rodean al Fluór, estos grupos son los más ácidos y como vimos en la sección anterior son los responsables de la reacción de isomerización, así pues la deposición de los promotores inhibe la formación de los grupos aceptores de electrones más fuertes en la alúmina. Esta situación puede ser la razón de porque desaparece la reacción de isomerización con la presencia del promotor.

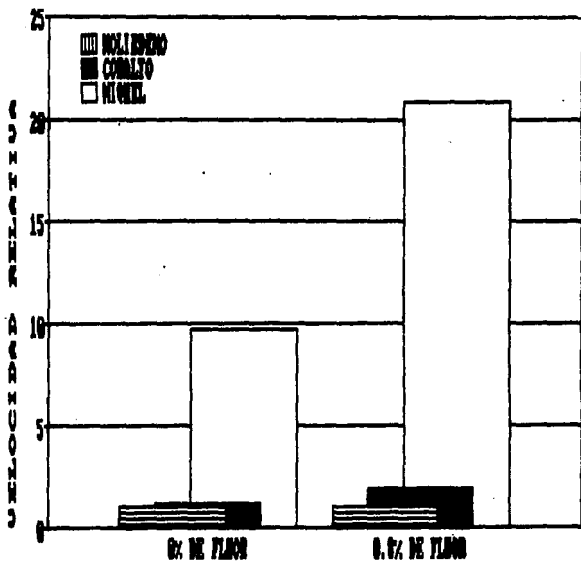


Figura 38

Efecto promotor debido a la adición de Cobalto o Níquel a los catalizadores de  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Realizando un análisis más detallado de como se puede depositar el metal promotor: De acuerdo con el capítulo IV tenemos los siguientes tipos de sitios sobre los cuales puede depositarse el metal promotor.

- 1) Los grupos OH adyacentes a los átomos de Fluór
- 2) Los grupos del Mo (W)
- 3) Los grupos OH en la alúmina "sin modificar"

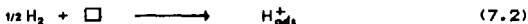
Los resultados que se presentan con los catalizadores H-Mo-2 y H-Mo-8, nos indican que cuando menos una parte de los promotores se depositan sobre los grupos OH adyacentes a los átomos de Fluór, otros más se depositan sobre los grupos del Mo (W), y después sobre los grupos OH de la alúmina "sin modificar". Esto nos hace pensar que la adición del Fluór nos lleva a una deposición "guiada" cuya consecuencia principal es:

El promotor se deposita preferentemente en las orillas y sobre los cristales de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ).

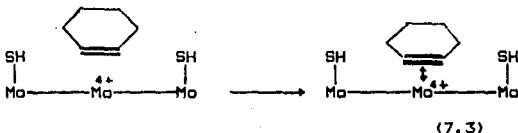
### C. El sitio activo en el $\text{MoS}_2$ .

En el capítulo IV se vio que el sitio activo se asocia tradicionalmente con la vacante aniónica Mo y como se puede formar este a partir de la pérdida de los grupos  $\text{S}^{2-}$ , la labilidad de estos grupos crea "huecos electrónicos" como los encontrados en los semiconductores del tipo "p", que pueden asociarse con una deficiencia electrónica asociada con todo el cristal. Existe una correlación experimental de el incremento de la conductividad del tipo "p" con la actividad del catalizador en la reacción de HDS (64).

Wentreek y Wise (65) muestran que la quimisorción de hidrogeno se da en estos "huecos electronicos" puede ocurrir así:



Podemos esperar que la vacante iónica  $\text{Mo}^{4+}$ , en los cristales de  $\text{MoS}_2$ , sea capaz de adsorber moléculas con alta densidad electrónica de la siguiente forma:

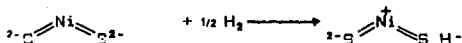


Donde el sistema pi del ciclohexeno es la fuente de alta densidad electrónica. Se puede visualizar que la transferencia de carga (conductividad de tipo "p") es importante para la adición de protones a este sistema pi.

#### 4. Papel electrónico del Fluór en los catalizadores con promotor

Como se puede apreciar en la figura 36 el aumento en el contenido de Fluór en los catalizadores de la serie H-CoMo y H-NiMo provoca un aumento en la velocidad de reacción. Este aumento posiblemente sea mayor del esperado por un simple efecto de dispersión (especialmente en la serie de catalizadores H-Ni-Mo); esto podría explicarse de acuerdo a lo siguiente:

Como Wentreck y Wise (66) nos refieren la presencia del promotor aumenta la conductividad del tipo "p" en el cristal del MoS, aumentando con ello la quimisorción de hidrógeno. De acuerdo con Ternan (67) el mecanismo probable sería:



(7.5)

Con respecto a nuestro catalizador tenemos lo siguiente:

- 1) El Fluór adicionado al retirar carga electrónica estabiliza este tipo de centros y facilita la transferencia de carga al cristal de MoS.
- 2) Como se vio con anterioridad con el fenómeno de la deposición "guiada" el Fluór facilita la quimisorción del H<sub>2</sub> al exponer al Co y Ni al medio circundante.

## B. Conclusiones

1. La presencia del Fluór influye en la dispersión del Mo sobre la superficie de la alumina. Lo anterior se apoya en el comportamiento de la serie de catalizadores H-Mo, en los cuales podemos distinguir dos sitios activos diferentes. Se debe señalar que el aumento de los sitios ácidos, provocado por el aumento del Fluór en la alumina, provoca un descenso en la velocidad de la reacción de hidrogenación (aún cuando el contenido de Mo en los catalizadores es el mismo). Debemos preguntarnos: ¿ El descenso es el resultado de la competencia entre los sitios activos o se debe a una mala dispersión del Mo ?

2. La presencia del Fluór influye en la dispersión del promotor sobre la superficie de la alumina y en el cristal del MoS<sub>2</sub>. Basandonos en el hecho de que al agregar un promotor (Ni o Co) se inhibe la reacción de Isomerización debida a los sitios ácidos. Lo que nos sugiere la desaparición de estos, probablemente debido a que se deposita el promotor sobre ellos (vid. capítulo IV). Podemos decir que el Fluór crea una deposición "guiada".

3. "Efecto electrónico" del Fluór. Se distingue la posibilidad de que el Fluór presente un "efecto electrónico", debido a que los aumentos en las velocidades de reacción ¿Son mayores al esperado por un efecto simple de deposición? Se debe señalar que el comportamiento de las series de catalizadores H-NiMo y H-CoMo es muy similar (ver figura 36), puesto que ambas curvas tienen la misma forma. Esto nos indica que el efecto del Fluór sobre ambas series es del mismo tipo.

4. El comportamiento seguido por los catalizadores puede explicarse por la teoría de la fase Co-Mo-S. Sin embargo los resultados obtenidos refutan la afirmación de Topsøe y Clausen (68) en el sentido de que el soporte (alumina en nuestro caso) es meramente una estructura sobre la cual se puede depositar y lograr una adecuada dispersión de los cristales de MoS<sub>2</sub>, que en realidad son un segundo soporte del Ni (Co). Se muestra que existe relación entre el aumento de acidez de la superficie del soporte y la velocidad de reacción. Lo anterior destaca el papel "electrónico" del medio en el cual se encuentra la fase Co-Mo-S.

## Sugerencias para trabajo futuro

### A. Impregnación de la alúmina

Es importante hacer notar que en el presente trabajo se maneja una idea diferente de la tradicional sobre los fenómenos que ocurren durante la impregnación. Generalmente se piensa que la secuencia de sustitución de los grupos hidroxilo sobre la superficie de la alúmina es aleatorio (69). Mientras que aquí se dice que los grupos hidroxilo se substituyen en función del tipo de carga que soporta. Esta idea se introduce como resultado de la ausencia de la reacción de isomerización en las series de catalizadores H-NiO y H-CoMo puesto que si la sustitución se diera al azar, esta reacción no debería de disminuir su velocidad tan drásticamente. Para comprobar estas aseveraciones es importante realizar estudios de dispersión sobre los catalizadores trabajados. Pery (70) nos refiere que es posible identificar los diferentes grupos hidroxilo por medio de IR, quizá sea posible utilizar esta técnica para realizar los estudios requeridos.

### B. Sobre el papel del Promotor

Hasta el presente se han presentado teorías acerca de como esta colocado el promotor (Co o Ni) en el cristal del MoS<sub>2</sub>, y se ha olvidado explicar la forma en que el promotor actúa. En este trabajo se rescata la idea de Wentreck y Wise (71) en el sentido de que el MoS puede ser un buen semiconductor del tipo "p" y se introduce la teoría de que el promotor sea un generador de "huecos electrónicos" que los transfiera al cristal del MoS.

El papel del promotor puede estudiarse por medio de la cinética, de acuerdo con la idea de Ternan (72), los estudios pueden realizarse de la siguiente manera:

Es posible que algunas reacciones de hidrotratamiento (HDS por ejemplo) requieran de dos sitios activos para llevar a cabo la reacción (por ejemplo en la HDS del tiofeno, puede ocurrir la Hidrogenación y la desulfuración; ver figura 1) estos sitios son:

- 1) La vacante anionica Mo (representada en adelante como Mo<sup>4+</sup>)
- 2) Los "huecos electrónicos" (●).

Si esto es cierto la ecuación cinética puede ser del tipo:

$$r = k [Mo^{4+}]^a [●]^b \quad (VIII.1)$$

Esto en el cristal de  $\text{MoS}_2$ , si ahora agregamos el promotor y si este es en realidad productor de "huecos electrónicos"; al aumentar la concentración del promotor, se debe de llegar al punto en que VIII.1 ya no dependa de  $[\text{O}]$ , entonces se esperaría un cambio de orden de reacción a:

$$r = k^1 [\text{Mo}^{4+}]^\alpha \quad (\text{VIII.2})$$

El problema se complica si en realidad se trata del mismo centro que actúa de dos maneras distintas Boutrafa (73) .

### C. El papel del Fluór

Al parecer la presencia del Fluór en el catalizador tiene dos efectos.

- a) influencia en la dispersión
- b) influencia electrónica

Para distinguir el "efecto electrónico" del "efecto de dispersión" se requieren amplios estudios de dispersión, ya sea por microscopía electrónica u otro medio.

Un camino alternativo sería cambiar de aditivo, para lo cual existen dos formas:

1) Cambiando la electronegatividad del elemento aditivo, sin alterar la dispersión. Esto puede lograrse si en lugar de impregnar el Fluór se logra impregnar otro de los halógenos (Cl o Br)

2) Cambiando el patrón de dispersión y la electronegatividad del elemento. Por ejemplo, si se impregna Li en lugar del Fluór, todos los efectos deben de invertirse.

APENDICE I Cálculo aproximado de la distribución de F sobre la superficie de la alúmina.

1) Catalizador 0.2% en peso de F.

$$\text{Tenemos que } \frac{\text{g F}}{\text{g F} + \text{g Alúmina}} = 0.2 \%$$

en un gramo de catalizador  $\text{g F} + \text{g Alúmina} = 1$

por lo tanto  $\text{g F} = 0.02/100 * 1 = 0.002$

siendo el PM del Fluór 18.9984 g/gmol tenemos:

$$0.002 \text{ g F } \left| \frac{\text{g mol F}}{18.9984 \text{ g F}} \right| = 1.05272(10^{-4}) \text{ g mol F}$$

$$1.05272(10^{-4}) \text{ g mol F } \left| \frac{6.023(10^{23}) \text{ iones F}}{1 \text{ g mol F}} \right| = 6.3395(10^{19})$$

Por otra parte:

$$\text{en la alúmina utilizada } A_s = 188 \text{ m}^2 \left| \frac{100 \text{ cm}}{1 \text{ m}} \right|^2 = 1.88(10^6) \text{ cm}^2$$

con lo cual tomando el No de sitios presentes para en tipo Ib (ver tabla 5) tenemos  $1.7484(10^{21})$  grupos OH del tipo Ib. De estos llegan a ocuparse:

$$\frac{6.3395(10^{19})}{1.7484(10^{21})} = 0.03625 \quad \text{o el } 3.62 \% \text{ de los sitios presentes.}$$

Para el catalizador con 0.8 % tenemos.

por un gramo de catalizador 0.008 g F.

$$0.008 \text{ g F } \left| \frac{1 \text{ mol F}}{18.9984 \text{ g F}} \right| \left| \frac{6.023(10^{23}) \text{ iones F}}{1 \text{ mol F}} \right| = 2.5358(10^{20}) \text{ iones F}$$

con los cuales se ocupa el 14.5 % de los grupos OH del tipo Ib.

Nota: Los grupos Ib son los que presentan la carga negativa más alta y son por lo tanto los primeros en substituirse (ver Capítulo IV).



APENDICE II Calculos realizados para la preparación de los catalizadores.

Se requiere preparar catalizadores Mo (W) con una carga de 2.8 átomos/nm<sup>2</sup>; es conveniente encontrar un factor que exprese g sal/m<sup>2</sup><sub>sup</sub>. Para lo cual se realiza lo siguiente: Tenemos que:

La sal impregnante de Mo es HMA (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo7O<sub>24</sub>·4 H<sub>2</sub>O  
PM=1235.86 g / gmol ; recordemos que 1nm= 1(10<sup>-9</sup>)m

$$2.8 \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{nm}^2} \left| \frac{1 \text{ nm}}{1(10^{-9}) \text{ m}} \right|^2 = 2.8 (10^{18}) \frac{\text{átomos de Mo}}{\text{m}^2}$$

$$2.8 \frac{\text{A.Mo}}{\text{nm}^2} \left| \frac{1 \text{ molecula HMA}}{7 \text{ átomos Mo}} \right| \frac{1 \text{ mol HMA}}{6.023(10^{23}) \text{ mol. HMA}} \left| \frac{1235.86 \text{ g HMA}}{1 \text{ mol}} \right|$$

$$= \underline{0.24(10^{-4}) \text{ g HMA/m}^2}$$

De manera similar para el Tungsteno tenemos :

$$\underline{1.25(10^{-3}) \text{ g PTA/m}^2}$$

donde siendo PTA (NH<sub>4</sub>)<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(W<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>6</sub>·9 H<sub>2</sub>O PM=3222.7268 g/gmol, el PTA da 12 átomos de W por molecula de PTA.

Los datos de la alúmina base son:

gama alumina Girdler T-126

área superficial= 188 m<sup>2</sup> / g<sub>sup</sub> Volumen de poros=0.39 cm<sup>3</sup>/g<sub>sup</sub>

La cantidad a preparar de cada catalizador sera 0.5 g

De lo anterior tenemos que el volumen de impregnación es:

$$\text{Volumen de impregnación} = (0.39 \text{ cm}^3/\text{g}) * (0.5 \text{ g}) = 0.195 \text{ ml}$$

Catalizadores de Mo

la cantidad de sal impregnante requerida es:

$$0.24(10^{-4}) \text{ g HMA} \left| \frac{188 \text{ m}^2}{\text{gcat}} \right| (0.5 \text{ g cat}) = 0.0775 \text{ g HMA} =$$

$$= 6.2709(10^{-5}) \text{ moles HMA} =$$

$$= 6.2709(10^{-5}) \text{ mmoles HMA}$$

para obtenerlas se requiere una concentración en la solución de:

$$\frac{6.2709(10^{-5}) \text{ mmol HMA}}{0.195 \text{ cm}^3} = \underline{0.3215 \text{ M}}$$

De igual manera obtenemos para los catalizadores de W,

$$\text{concentración de la solución} = \underline{0.1867 \text{ M}}$$

impregnante

la cual es igual a 0.6025 g/ml. que es mucho más de lo que se puede disolver a temperatura ambiente (como lo indica la referencia 65 a 20 °C solo se disuelven 1.064 g/100 ml). La razón anterior es la causa de que se utilicen cuatro impregnaciones sucesivas (a 62 °C se disuelven 6.145 g/100 ml).

Para los promotores se requiere una relación atómica de

$$\text{Co: } \frac{\text{Co}}{\text{Co+Mo}} = 0.3 \quad \text{Ni: } \frac{\text{Ni}}{\text{Ni+Mo}} = 0.5$$

Para Co tenemos que  $\text{Co} = 0.3 \text{ Co} + 0.3 \text{ Mo}$  de donde:

$$(1-0.3)\text{Co}=\text{Mo} \quad \text{y} \quad \text{Co}=\frac{1}{(1-0.3)}\text{Mo}=0.4286\text{Mo}$$

Si en la solución impregnante tenemos 6.2709 ( $10^{-9}$ ) moles entonces tenemos  $7*(6.2709(10^{-9}))*\text{NaO}=2.6438(10^{20})$  A. Mo y requerimos  $2.6438(10^{20})*0.4286 = 1.1332(10^{20})$  A. Co como una molécula de  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 * 6 \text{ H}_2\text{O}$  nos da un átomo de cobalto se requieren:

$$1.1332(10^{20}) \text{ A. Co} \left| \frac{1 \text{ mol } \text{Co}(\text{NO}_3)_2}{6.023(10^{23}) \text{ A. Co}} \right| = 1.8816(10^{-4}) \text{ mol de } \text{Co}(\text{NO}_3)_2$$

y la concentración en la solución requerida es:

$$\frac{0.1881 \text{ mmol } \text{Co}(\text{NO}_3)_2}{0.195 \text{ ml}} = 0.9649 \text{ M}$$

para el catalizador NiMo procediendo de la misma manera tenemos:

$$\text{Conc. solución imp.} = 2.25 \text{ M.}$$

y para el catalizador NiW

$$\text{Conc. solución imp.} = 2.1298 \text{ M}$$

## APENDICE III Notas al sistema de muestreo

Para realizar un muestreo correcto se deben conocer las condiciones termodinámicas en que se encuentra la mezcla de reacción de manera que sepamos los cambios que sufre al pasar a las condiciones ambientales. En la figura 36 se muestra el diagrama P-H para el ciclohexano obtenido a partir de la ecuación de estado de Redlich-Kwong basándose en el programa presentado por Weber (74). Es preciso señalar que el ciclohexano tiene casi el mismo diagrama (pues sus constantes críticas son muy parecidas).

En este diagrama se puede apreciar fácilmente que en las condiciones de reacción ( $P=61.24$  atm y  $T$  entre  $300$  y  $400$  °C) el ciclohexano se encuentra arriba de su punto crítico. Es evidente que al tomar una muestra (a través de la llave de muestreo de líquidos (ver figura 29)). Ocurre un "flasheo" de la muestra, este es un proceso irreversible que podemos aproximar como isoentropico (línea punteada en la figura 36). Al pasar por la llave nuestra muestra se divide en dos fases con composición diferente en cada una de ellas. El tomar una muestra líquida o gaseosa tal y como sale del reactor nos daría una concentración errónea.

Para corregir esto es suficiente un sistema de condensación para llevar a nuestra muestra al punto marcado como A en la figura 36 en el cual toda la muestra es líquida. Para ello se utilizó un refrigerante de vidrio por el cual circulaba agua como agente enfriador.

Otro de los puntos realizados fue la calibración de los cromatografos utilizados, con el fin de utilizar el método de análisis por estándar externo, como compuestos de referencia se utilizó el ciclohexano (Merck) y el ciclohexano sintetizado. Las curvas de calibración obtenidas se muestran en las figuras 36 y 37 para el cromatógrafo Perkin-Elmer y en las 38 y 39 para el Gow-Mac.

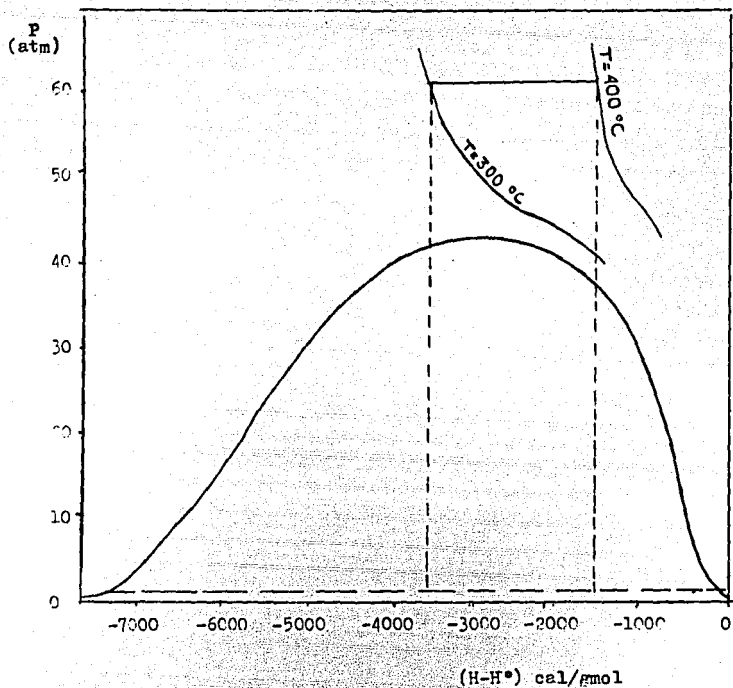
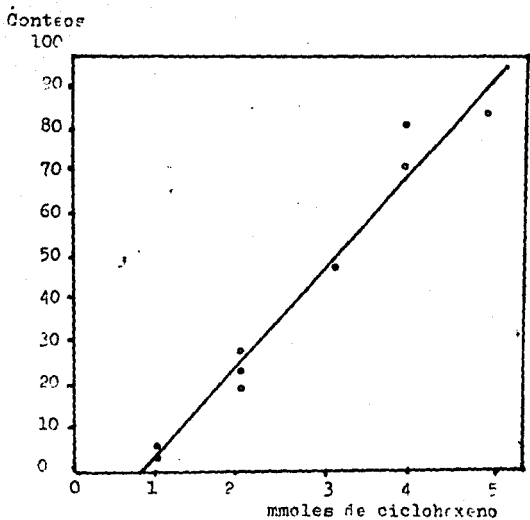
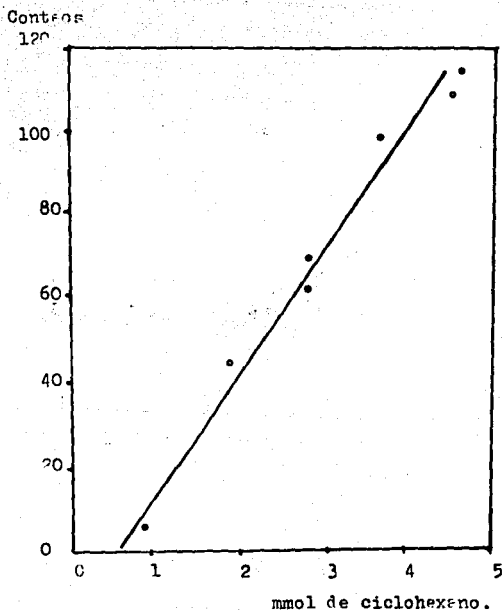


Figura 39.

Diagrama P-H para el ciclohexeno  
 $H^*$  entalpia molar del gas ideal.



**Figura 40**  
Curva de calibración para el cromatógrafo Perkin-Elmer.  
Compuesto: Ciclohexeno.  
Condiciones de operación:  
T horno: 60 °C ; T iny. = T det. = 100 °C.



**Figura 41**  
Curva de calibración para el cromatógrafo Ferkin- Elmer  
compuesto: Ciclohexano.  
Condiciones de operación:  
T horno = 60 °C ; T iny. = T det. = 100 °C.

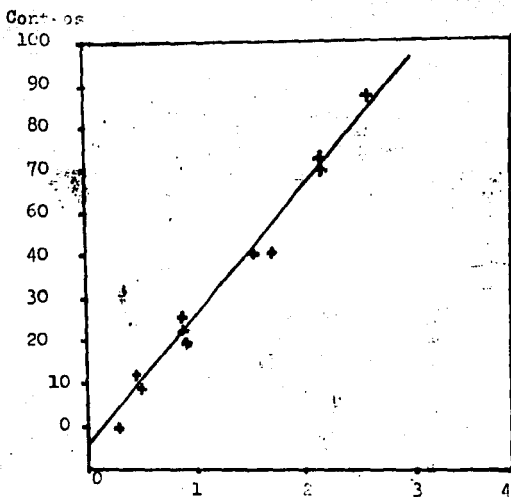


Figura 42  
Curva de calibración del cromatógrafo Gow-Mac  
compuesto: Ciclohexeno  
Condiciones de operación :  
T horno = 60. °C ; T iny= T det= 100 °C .

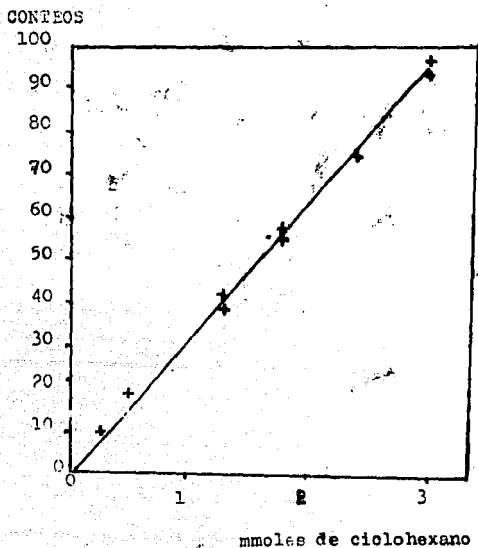


Figura 43  
Curva de calibración del cromatógrafo Gow-Mac.  
compuesto: Ciclohexano.  
Condiciones de operación:  
 $T_{\text{horno}} = 60^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{\text{iny}} = T_{\text{det}} = 100^{\circ}\text{C}$



## APENDICE IV Calculos de las Velocidades

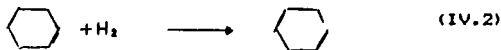
### A. Calculo de la ecuación de Arrhenius.

Para fines de comparación de los catalizadores de las series CoMo, NiW y Mo con los catalizadores NiMo se hace necesario estimar la velocidad de reacción a 573 K (300 °C) lo cual se realiza de manera indirecta utilizando la ecuación de Arrhenius.

Por conveniencia nuestra velocidad de reacción tiene las siguientes dimensiones.

$$r = \frac{\text{moles de } i \text{ formados}}{(\text{g cat}) (\text{tiempo})} \quad (\text{IV.1})$$

Tenemos que el ciclohexano participa en la siguiente reacción:



NOTA: Excluyendo los catalizadores H-Mo-2 y H-Mo-8 podemos decir que esta es la única reacción que ocurre.

De la reacción anterior podemos escribir:

$$r = k C_{C_6H_{10}}^a C_{H_2}^b \quad (\text{IV.3})$$

La ecuación de Arrhenius es:

$$k = A \exp \left( - \frac{E_A}{R T} \right) \quad (\text{IV.4})$$

La cual substituida en IV.3 da:

$$r = A \exp \left( - \frac{E_A}{R T} \right) C_{C_6H_{10}}^a C_{H_2}^b \quad (\text{IV.5})$$

Quando  $\Delta t$  tiende a cero  $C_{Co}$  y  $C_{H_2}$  son esencialmente constantes y IV.5 puede reescribirse como:

$$r = A' \exp \left[ \frac{E_A}{R T} \right] \quad (IV.6)$$

De donde tomando logaritmos tenemos:

$$\log r = \log A' - \frac{1}{T} \left( \frac{E_A}{R} \right) \quad (IV.7)$$

Que corresponde a la ecuación de una línea recta de la forma:

$$y = b + mx \quad (IV.8)$$

Donde  $y = \log r$ ;  $b = \log A'$ ;  $m = \frac{1}{T}$  y  $x = \frac{E_A}{R}$ .

#### B. Cálculo de las velocidades de reacción.

Para calcular  $r$  a partir de los datos experimentales se realiza un balance de materia. Recordando que se trabajó en un reactor Batch, con agitación y condiciones de reacción isobaricas.

$$\begin{array}{l} \left| \begin{array}{l} \text{Masa del reactante} \\ \text{alimentada al} \\ \text{elemento de Vol.} \end{array} \right| \quad - \quad \left| \begin{array}{l} \text{Masa del reactante} \\ \text{que sale del} \\ \text{elemento de Vol.} \end{array} \right| \quad - \\ \left| \begin{array}{l} \text{Masa del reactante} \\ \text{convertida en el} \\ \text{elemento de Vol.} \end{array} \right| \quad = \quad \left| \begin{array}{l} \text{Acumulación de reactivo} \\ \text{en el} \\ \text{elemento de Vol.} \end{array} \right| \end{array}$$

Siendo  $m$  la masa en moles del reactante correspondiente a la conversión cero y  $X$  la conversión en el tiempo  $\Delta t$ , la acumulación del reactante en el intervalo de tiempo  $\Delta t$  es  $-m\Delta X$  y por lo tanto la ecuación IV.9 se convierte en:

$$-rW\Delta t = -m\Delta X \quad ; \quad r = \frac{m\Delta X}{W\Delta t} \quad (IV.10)$$

Las ecuaciones IV.7 y IV.10 se utilizan para calcular las energías de activación para la reacción de hidrogenación del ciclohexeno para los catalizadores Mo, CoMo y NiW.

## BIBLIOGRAFIA

- (1) Chianelli R. R. "Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalyst" ; Cat. Rev. -Sc. Eng.; (1984); Vol. 26 Nos. 3 y 4 pp. 361-393
- (2) Vazquez L. E. ; "Hidrodesulfuración - HDS" Apuntes cursos regionales IMIQ 1985
- (3) Shah Y. T. and D. C. Cronauer ; "Oxygen, Nitrogen, and Sulfur Removal Reaction in Donor Solvent Coal Liquefaction"; Cat. Rev.-Sc. Eng.; (1979); Vol. 20; No.2; pp 209-301
- (4) Kawaguchi Y. ;I.G. Dalla and F.D. Otto; "Hidrodesulfurization of Thiophene Over a NiO-MoO<sub>3</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst; Can. J. Chem. Eng. ; (1978); Vol. 56; pp. 65-71
- (5) Aboul-Gheit A.; "Comparison of the Hydrodenitrogenation of Petroleum Model Nitrogen Compound" ; Applied Cat. (1985)
- (6) E.M. Blue and B. Spurlock; Chem. Eng. Prog.; (1960); Vol. 56; p. 54
- (7) Chianelli R. R. ; op. cit.; pp. 361-393
- (8) ibid. p. 361-393
- (9) ibid. p. 361-393
- (10) Bernard J.; et. al. ; s.t. ; Surf. Sci.; (1979); Vol 88; pp L35-L41
- (11) Cotton F.A. y G. Wilkinson  
"Química Inorgánica Avanzada"  
1ra. Edición  
Editorial Limusa  
México D.F. 1974 pp. 963-964
- (12) Ibid. p. 896
- (13) Lippends B.C.  
"Structure and Texture of Alumina"  
Thesis delf.; University of Technology  
The Netherlands.
- (14) Lippends B.C. ; op. cit.

- (15) Jolli W. L.  
"Principios de Química Inorganica"  
1ra. edición  
Ed. Mc Graw-Hill  
México 1977, pp. 161, 168
- (16) apaud; Tesis proporcionada por el Dr. Ramirez (Depto.  
de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM,  
Capítulo II, sn., s. a.
- (17) Ratnasamy D. and Sivasanker; "Structural Chemistry of  
Co-Mo-Alumina Catalyst" ; Cat. Rev.-Sci Eng.; (1980);  
Vol. 22; No. 3; pp. 40
- (18) Cotton F.A. y G. Wilkinson; op. cit.; p 972
- (19) apaud; loc. sit.
- (20) Cotton F.A. y G. Wilkinsor; op. cit.; p 973
- (21) ibid.; p 976
- (22) apaud; loc. sit.
- (23) Topson, N. ; "Infrared Study of Sulfided Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
Catalyst: The Nature of Surface Hydroxyl Groups"; J.  
Cat.; (1980); Vol. 64; No. 1; pp 235-237
- (24) apaud; loc. sit.
- (25) Cotton F.A. and G. Wilkinson; op. cit. pp.
- (26) Lippends B. C. ; op. cit.
- (27) De Bork W.B.; A. Wassenburg and J. M. Geus;  
"Interaction of Nickel Ions with  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Support During  
Deposition from Aqueous Solution"; J. Cat.; (1987);  
Vol. 104; No. 1; pp 86- 98
- (28) Topsoe H. and B. S. Clausen; "Importance of Co-Mo-S Type  
Structures in Hydrodesulfurization"; Cat. Rev.-Sci.  
Eng.; (1984); Vol. 26; Nos. 3 y 4; pp 395-420
- (29) Lipsch J. M. and G. A. Schuitt; J. Cat.; (1969); Vol.  
15; p. 179
- (30) Wielgold H.; "The nature of Molybdenum Oxide Species  
Mounted on Alumina an Oligomer Model"; J. Cat.; (1983);  
Vol. 83; No. 1; pp 85-98
- (31) apaud; loc. sit.
- (32) Hercules D. M. et. al.; J. Phys. Chem. ; (1980); Vol  
89; p. 2898

- (33) Lipch J.M. ; G. A. Schuit ; op. cit.
- (34) Grange P.; "Catalytic Hydrodesulfurization"; Cat. Rev.-Sci. Eng.; (1981); No. 1; pp 135-181
- (35) Chiu N.S.; S.H. Bauer; and M.F.L. Johnson; "Co/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Structure Determination by EXAFS; II MoK Edge of the Sulfide State"; J. Cat.; (1986); Vol 98; No. 1; pp 32-50
- (36) Joffe J.; G. Geneste and D.A. Lerner; " A Quantum Chemical Study of Site Modeling for the adsorption and Desulfurization of Thiophene"; J. Cat.; (1986); Vol. 97; No. 2; pp 45-48
- (37) Chiu N.S.; et. al.; op. cit.
- (38) Cotton F. A. y G. Wilkinson; op. cit., p 969
- (39) Rathasamy R. and S. Sivasanker; op. cit.
- (40) Brinen J.; J. Cat.; (1978); Vol. 54; p 57
- (41) Walton; J. Cat.; (1976); Vol 44; p 335
- (42) Rathasamy R. and S. Sivasanker; op. cit.
- (43) *ibid.*
- (44) Joffe J. G. Geneste and D. A. Lerner; op. cit.
- (45) Chung K. S. and F. E. Massoth ; "Studies on Molybdena Catalyst: VII Effect of Cobalt on Catalyst Sulfiding" J. Cat. ; (1980); Vol. 64; No. 2; pp 332-345
- (46) Okamoto Y.; T. Imanaka; S. Teranishi; "Surface Structure of CoO-MoO<sub>3</sub> / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalyst Studied by X Ray Photoelectron Spectroscopy"; J. Cat.; (1980); Vol. 66; No. 2; pp 448-460
- (47) Chiu N. S.; S. H. Bauer and M. F. L. Johnson ; op. cit.
- (48) Laine J.; J. Brito; J. Gallardo and F. Severino; "The Role of Nickel in the Initial Transformation of Hydrodesulfurization Catalysts"; J. Cat.; (1985); Vol. 91; No. 1; pp 64-68
- (49) Topsoe H.; et. al.; "In Situ Mosbauer Emission Spectroscopy Studies of Unsupported and Supported Sulfided Co-Mo Hydrodesulfurization Catalysts: Evidence for Nature of Co-Mo-S Phase"; J. Cat.; (1981); Vol. 68; No. 2; pp. 433-435

- (50) Topsøe H. and B. S. Clausen; "Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization"; Cat. Rev.-Sci. Eng.; (1984); Vol. 26; Nos. 3 y 4; pp 395-420
- (51) Topsøe H. and B.S. Clausen; op. cit.
- (52) Gosh A. K. and R. A. Kydd; "Flourine Promoted Catalysts"; Cat. Rev.-Sci. Eng.; (1985); Vol. 27; No. 4; p 340
- (53) Knözinger H. and P. Ratnasamy; Cat. Rev.-Sci. Eng.; (1978); Vol. 17; p 3
- (54) Sadaki M. and S. Takai; "Characterization of Modified Alumina as an Adsorbent for Gas-Solid Chromatography"; J. Chromatography; (1984); Vol. 95; pp 73-80
- (55) Laura Gasqué, colaboración personal; UNAM, Facultad de Química, departamento de Ingeniería Química.
- (56) Gosh. A.K. and R. A. Kydd; op. cit.
- (57) *ibid.*
- (58) Luis Cedeño; Colaboración personal; UNAM, Facultad de Química, departamento de Ingeniería Química
- (59) Gosh. A.K. and R. A. Kydd; op. cit.
- (60) González L. et. al. ; J. Chem. Soc. Faraday Trans.; (1985); I ; 79; p 2543
- (61) Brewster R. G. ; C. A. Van der Weerf y W. F. Mc. Ewen  
"Curso practico de Química Organica"  
1ra. Edición  
Ed. Alhambra  
pp. 67-69
- (62) Ternan M.; "Catalysts Molecular Weight Change and Fossil"; J. Can. Chem. Eng.; (1983); Vol. 61; pp 133-147
- (63) Gosh A.K. and R. A. Kydd; op. cit
- (64) Aoshima K. and H. Wise; J. Cat.; (1975); Vol. 34; p. 145
- (65) Wentreek P.R. and H. Wise; "Defect Control of Hydrogenation Activity of Molybdenum Sulfide Catalysts"; J. Cat.; (1976); Vol. 45; pp 349-355
- (66) Wentreek P.R. and H. Wise; op. cit.
- (67) Ternan M. ; op. cit
- (68) Topsøe H. and B. S. Clausen ; op. cit.

- (69) Gosh A.K. and R. A. Kydd; op. cit
- (70) Pery J. B.; "A Model for the Surface of  $\gamma$ -Alumina" ;  
J. of Phys. Chem.; (1965); Vol. 69; pp. 220-230;
- (71) Wentreek P.R. and H. Wise ; op. cit.
- (72) Ternan M. op. cit.
- (73) Nechardi-Boutarfa N.  
"Proprietes Catalytiques en Hydrogenation et Propietes  
Adsorbantes des Sulfures des Metaux de Transition"  
Tesis para obtener el grado de Doctor (especialidad en  
fisicoquimica)  
Universidad Claude Bernard (Lyon I)  
Junio 1987 Lyon
- (74) Weber F.  
"Basic programs for Chemical Engineering"  
Ira ed.  
pp. 10-15

## LISTA DE FIGURAS

1. Reacción de hidrodesulfuración del tiofeno
2. Reacción de hidrogenitrogenación de la quinoleína
3. Posibles reacciones del ciclohexeno
4. Reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno realizada por Chianelli
5. Tendencia periodica de los catalizadores basados en los sulfuros de los metales de transición para la reacción de HDS del DBT
6. Tendencia periodica de los catalizadores basados en los sulfuros de los metales de transición para la reacción de HDS del DBT normalizada por  $m^2$  de área específica del catalizador
7. Porcentaje de carácter "d" (del enlace metálico) para los metales de transición vs. la actividad en HDS
8. Actividad en HDS para los sulfuros de los metales de transición contra el calor de formación promedio de los sulfuros correspondientes
9. Procedimiento utilizado para la preparación de los catalizadores
10. Apilamientos sucesivos en las capas C y D de la alúmina
11. Tipos de grupos hidroxilo en la superficie de las fases cristalinas de la alúmina
12. Efecto del pH, la temperatura y la concentración sobre el tipo de ión de Molibdeno en solución
13. Especies de Molibdeno en solución acuosa en función del pH
14. Isopolitungstos en solución acuosa
15. Representación esquemática de los octaédros de  $MoO_3$  y  $WO_3$
16. Perfiles TPR obtenidos para catalizadores  $Ni-\gamma-Al_2O_3$  con diferente carga
17. Diferentes especies de óxidos molibdicos fijados en la superficie de la alúmina



18. Variación de la respuesta fotoeléctrica en función del contenido ( $\text{At}\cdot\text{nm}^2$ ) para muestras de  $\text{MoO}_3$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  con áreas específicas de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $240 \text{ m}^2/\text{g}$
19. Celda unidad en la estructura de los sulfuros de Molibdeno y Tungsteno.
20. Cristales de MoS vistas superior y lateral
21. Modelos para el sitio activo en el  $\text{MoS}_2$
22. Localizaciones propuestas para el Co en el  $\text{MoS}_2$
23. Representación de la fase Co-Mo-S
24. Especies sobre las alúminas modificadas
25. Polarización de la estructura cristalina de la alumina debida a la presencia del Fluór
26. Area superficial relativa para varios catalizadores de alumina fluorada.
27. Resultados del análisis en espectrometría de masas.
28. Sistema utilizado en la activación del catalizador.
29. Esquema del reactor utilizado.
30. Resultados de una corrida típica.
31. Comportamiento de la serie de catalizadores H-NiMo.
32. Comportamiento de la serie de catalizadores H-CoMo.
33. Comportamiento de la serie de catalizadores H-Mo.
34. Comportamiento de la serie de catalizadores H-NiW.
35. Espectrometría de masas para los productos de reacción de los catalizadores H-Mo-2 y H-Mo-8
36. Velocidades de reacción de Hidrogenación en función del contenido de Fluór.
37. Rendimiento Fraccional global para los catalizadores de la serie H-Mo
38. Efecto promotor.
39. Diagrama P-H para el ciclohexeno
- 40-43. Curvas de calibración para los cromatógrafos utilizados

## LISTA DE TABLAS

1. Compuestos de azufre más comunes en los cortes de petróleo
2. Compuestos representativos con contenido de nitrógeno en el petróleo
3. Sulfuros preparados por Chianelli y probados en la reacción de HDS del dibenzotiofeno.
4. Carga que soporta cada átomo de azufre respecto a su número de coordinación respecto al Molibdeno en el cristal del MoS
5. Grupos OH en la superficie de la alúmina
6. Grupos OH y F en la superficie de la alúmina modificada con 0.2% de Fluór
7. Grupos OH y F en la superficie de la alúmina modificada con 0.8% de Fluór
8. Relacion entre el contenido de Fluór y el área superficial de los catalizadores trabajados.
9. Lista de los catalizadores preparados.