

00579



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA  
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSTGRADO**

**CATALIZADORES  $\text{CoMo}/\text{GAMA-}\text{Al}_2\text{O}_3$  Y  $\text{CoMo}/\text{TiO}_2$   
MODIFICADOS CON FLUOR**

**T E S I S**

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE

**MAESTRO EN INGENIERÍA QUÍMICA**

**( PROCESOS )**

**P R E S E N T A**

**ROGELIO CUEVAS GARCÍA**



**TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN**

MEXICO, D. F.

1993



## **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.

**Omni Ignotum Pro  
Magnifico  
LUTECIO**

El presente estudio se refiere a los catalizadores de Hidrotratamiento, los cuales son utilizados para "limpiar" los cortes petroleros, en los cuales podemos encontrar compuestos que contienen azufre, nitrógeno, oxígeno o algún metal pesado.

Se comienza hablando en la introducción de la importancia de los catalizadores de hidrotratamiento, sentando las bases que sustentan la necesidad de un trabajo como el presente.

Los antecedentes presentan una sucinta revisión bibliográfica que nos sirve para fijar los objetivos del trabajo.

En el capítulo I, descripción del trabajo experimental, además del trabajo experimental se habla acerca de las reacciones prueba escogidas al evaluar la actividad de los catalizadores. Adicionalmente se habla de las técnicas de caracterización utilizadas, describiendo a "grosso modo" los equipos utilizados así como los procedimientos para la aplicación de las mismas.

El capítulo II presenta los resultados obtenidos para los catalizadores soportados sobre alúmina. Se discute la influencia del Flúor principalmente sobre la dispersión del metal en el soporte.

Finalmente, se presentan los resultados de los catalizadores soportados sobre titanía. Además se presenta la aplicación de un modelo geométrico de Kastelan para describir lo que ocurre sobre el catalizador.

Esto es parte de un intento para pasar más allá de una descripción solamente cualitativa sobre lo que ocurre en estos catalizadores. Donde también se busca relacionar los resultados de las técnicas de caracterización con el comportamiento químico del catalizador.

---

## CONTENIDO

## RESUMEN

## INTRODUCCION

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| GENERALIDADES                        | 1  |
| A. EL HIDROTRATAMIENTO               | 1  |
| B. CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO | 3  |
| ANTECEDENTES                         | 5  |
| A. SOPORTES                          | 5  |
| B. MODIFICADORES                     | 7  |
| C. LA MODIFICACION CON FLUOR         | 8  |
| D. EL PODER HIDROGENANTE             | 9  |
| OBJETIVOS                            | 11 |

## CAPITULO I:

|   |    |
|---|----|
| DESCRIPCION DEL TRABAJO EXPERIMENTAL                    | 12 |
| A. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES                     | 12 |
| B. PRUEBAS CATALITICAS                                  | 15 |
| B.1 HIDRODESULFURACION (HDS) DEL TIOFENO                | 15 |
| B.2 HIDROGENACION (HYD) DEL CICLOHEXENO                 | 16 |
| C. EQUIPOS DE REACCION UTILIZADOS                       | 17 |
| D. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD | 19 |
| D.1 ACTIVACION DEL CATALIZADOR                          | 20 |
| D.2 EVALUACION DE LA ACTIVIDAD                          | 20 |
| E. ANALISIS DE LAS MUESTRAS                             | 21 |
| F. CARACTERIZACION DE LOS CATALIZADORES                 | 22 |
| F.1 PROCEDIMIENTOS GENERALES EN LAS CARACTERIZACIONES   | 24 |

CAPITULO II: CATALIZADORES  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(X)F$ 

|   |    |
|---|----|
| A. RESULTADOS   | 26 |
| A.1 ACTIVIDAD CATALITICA  | 26 |
| A.1.1 REACCION DE HDS DEL TIOFENO                                 | 26 |
| A.1.2 REACCION DE HYD DEL CICLOHEXENO                             | 28 |
| A.2 CARACTERIZACIONES   | 32 |
| A.2.1 ESPECIES SULFURADAS   | 32 |
| A.2.1.1 XPS (ESPECTROSCOPIA DE FOTOLECTRONES UTILIZANDO RAYOS X)  | 32 |
| A.2.1.2 IR (ESPECTROSCOPIA DE RAYOS INFRARROJOS) DE NO ADSORBIDO  | 38 |
| A.2.2 ESPECIES OXIDADAS   | 41 |
| A.2.2.1 DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA                         | 41 |
| A.2.2.2 XRD (DIFRACCION DE RAYOS X)                               | 42 |
| A.2.2.3 ACIDEZ  | 42 |
| A.2.2.4 DR5 (ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV)            | 44 |
| A.2.2.4.1 MOLIBDENO   | 44 |
| A.2.2.4.2 COBALTO   | 47 |
| B. DISCUSION  | 51 |
| B.1 LOS SITIOS ACTIVOS Y LA ACTIVIDAD CATALITICA                  | 51 |
| B.2 LA DISPERSION Y LOS SITIOS ACTIVOS                            | 51 |
| B.3 EFECTOS CAUSADOS POR LA PRESENCIA DEL FLUOR EN EL CATALIZADOR | 52 |
| B.3.1 EFECTO DEL FLUOR EN LA ACTIVIDAD EN HDS                     | 52 |
| B.3.2 EFECTO DE LA ADICION DEL FLUOR EN LA REACCION DE HYD        |    |
| B.3.3. INFLUENCIA DEL FLUOR EN EL CATALIZADOR                     | 54 |
| B.3.4 LA ADICION DEL FLUOR Y LA DISPERSION DEL MOLIBDENO          | 55 |
| B.3.5 EFECTOS EN LA DISPERSION DEL COBALTO                        | 59 |
| C. CONCLUSIONES   | 61 |

CAPITULO III: CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>-XDF

|  |    |
|--|----|
| A. RESULTADOS  |    |
| A.1 LA ACTIVIDAD CATALITICA  | 62 |
| A.1.1 REACCION DE HDS DEL TIOFENO  | 62 |
| A.1.2 REACCION DE HYD DEL CICLOHEXENO  | 64 |
| A.2 CARACTERIZACIONES  | 67 |
| A.2.1 ESPECIES SULFURADAS  | 67 |
| A.2.1.1 HREM (MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION)                                  | 67 |
| A.2.2 ESPECIES OXIDADAS  | 69 |
| A.2.2.1 DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA  | 69 |
| A.2.2.2 DRS (ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV)                                     | 70 |
| A.2.2.2.1. MOLIBDENO   | 70 |
| A.2.2.2.2. COBALTO   | 78 |
| B. DISCUSION   | 76 |
| B.1 EFECTOS EN LA ACTIVIDAD CATALITICA   | 76 |
| C. CONCLUSIONES  | 81 |
| <br>   |    |
| CONCLUSIONES   | 82 |
| <br>   |    |
| ANEXOS   |    |
| APENDICE I:  MODELO GEOMETRICO DE LA FASE ACTIVA EN LOS CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO. | 83 |
| APENDICE II:  LA DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES EN HYD                                 | 86 |

## RESUMEN

Los catalizadores de hidrotratamiento (HDT) son utilizados en la refinación del petróleo, y sirven para eliminar de los cortes petroleros a los heteroátomos (S, N, metales pesados, etc.). La importancia de este proceso crece con los problemas ambientales que enfrentamos en la actualidad. Uno de los caminos para lograr mejoras en el HDT se presenta en la modificación del soporte.

El presente trabajo de investigación se refiere a la modificación del soporte de los catalizadores utilizando flúor. Los soportes elegidos son la alúmina, que es el soporte comercial utilizado en la actualidad, y la titanía.

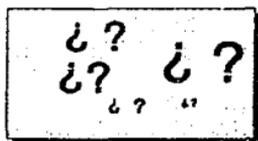
En ambos casos la modificación se realiza utilizando el método de impregnación por volumen de poro con  $NH_4F$ . Las cantidades de Flúor adicionadas fueron de 0.0, 0.2, 0.8 y 2.0% en peso.

Las pruebas catalíticas utilizadas fueron la HDS del tiofeno y la HYD del ciclohexeno.

Los catalizadores sobre alúmina se caracterizaron en su precursor oxidado por medición de área BET, XRD, Acidez por adsorción de  $NH_3$  y DRS. Para el catalizador sulfurado por XPS y IR-NO. Los resultados de XPS nos muestran que: no se presentan efectos electrónicos con la adición del Flúor, sin embargo existen cambios en la dispersión del Mo. El IR señala que adicionalmente la incorporación del Flúor aumenta el número de átomos de cobalto que actúan como promotor. Como consecuencia tenemos un máximo en la actividad de los catalizadores en ambas reacciones (HDS y HYD) en el contenido de 0.8 % F.

Para los catalizadores soportados sobre titanía se utilizó HREM en los catalizadores sulfurados y para los oxidados medición de área BET y DRS. Resultados de HREM nos permite determinar que la dispersión del Mo aumenta y el DRS sugiere la presencia de más cobalto actuando como promotor. Las actividades también un máximo en el catalizador con 0.8 % F. Lo cual se puede explicar con el aumento de dispersión. Para explicar los cambios observados se utiliza el modelo geométrico de Kazstelan y se presenta otro sobre los fenómenos que ocurren en la impregnación.

# INTRODUCCION



El Hidrotratamiento se usa para remover los heteroátomos de los cortes "sucios" de petróleo. Industrialmente los catalizadores de hidrotratamiento son los sulfuros de Mo (W) promovidos con Co (o Ni) sobre un soporte con gran área (generalmente alúmina). En la actualidad se requiere un mejor aprovechamiento de los recursos no renovables, lo cual ha traído consigo la necesidad de procesar cortes cada vez más pesados de petróleo. Para lo cual se deben mejorar los catalizadores de Hidrotratamiento. Un camino para producir estas mejoras es la modificación del soporte.

### GENERALIDADES

#### A. EL HIDROTRATAMIENTO.

En el procesamiento de los crudos se utiliza, después de la destilación, el proceso de Hidrotratamiento (HDT). Se entiende como HDT una serie de reacciones utilizadas para la "limpieza" de los cortes "sucios" del petróleo. Estas reacciones requieren la presencia de hidrógeno para separar los heteroátomos (S, N, O y metales) de las moléculas de hidrocarburos. Dentro de este proceso se incluyen las reacciones de Hidrodesulfuración (HDS), Hidrodenitrogenación (HDN), Hidrodemetalización (HDM), Hidrodearomatización (HDA) entre otras. Una lista sobre los compuestos con heteroátomos presentes en los crudos se puede encontrar en la bibliografía del tema <sup>1</sup>.

Desde el punto de vista económico, los catalizadores de HDT son importantes puesto que en el mercado de catalizadores el consumo mundial en 1990 fue estimado en 35 000 toneladas (equivalentes a \$ 250 millones de dolares) que corresponden al 10% del mercado mundial <sup>2</sup>.

<sup>1</sup> Cuevas G. R., "Catalizadores de Hidrotratamiento". tesis, FES-C, UNAM, 1990.

<sup>2</sup> Hoffman H.L., Hydrocarbon Process., Feb. 1990, pp 53.

Hoy día debido al uso extensivo que se ha dado a los derivados de petróleo, las reservas mundiales están descendiendo lo cual ha obligado al procesado de crudos cada vez más pesados.

Para lograr un aprovechamiento más completo del petróleo remanente se ha hecho necesario el procesar parte del crudo que anteriormente se desechaba (especialmente los asfaltenos) a fin de obtener productos más valiosos, para ello se utiliza la operación conocida como "Upgrading" y son los catalizadores de HDT los que se usan en esta operación<sup>3</sup>. Siendo los crudos a procesar más pesados, el Hidrotratamiento requiere de catalizadores más activos y resistentes al envenenamiento.

Para México, que es un productor de petróleo, la mayoría de sus reservas petroleras son de tipo maya, que corresponden a los tipos de crudo pesado. Lo anterior provoca que el país cuente con cierta cantidad de plantas de hidrotratamiento para las cuales sabemos que la capacidad instalada, en 1977, era de 422 miles de barriles por día<sup>4</sup>. En forma adicional en el país se usa el hidrotratamiento para reducir el contenido de azufre y nitrógeno en: Destilados intermedios (contenidos de azufre entre 100 y 200 ppm), naftas de reformación (1.2-1.6% en peso de azufre), Diesel, gas-oil, combustóleo y aceites lubricantes<sup>5</sup>. Porque si en estos últimos encontramos azufre (y/o nitrógeno) como resultado de su combustión se generan óxidos que causan serios problemas, primero de corrosión en los equipos y después ecológicos.

De acuerdo a lo expuesto, existe la necesidad de contar con catalizadores de hidrotratamiento más eficientes en actividad y más resistentes al envenenamiento. Es evidente que para lograr estas mejoras se requiere una mejor comprensión de que son y como actúan estos catalizadores.

---

<sup>3</sup> Henker M., K. P. Wendlant, E. S. Shpiro, O. P. Tkachenko, "Phase and Surface Composition and Dispersion of  $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Catalysts", *Applied Catalysis*, Vol. 61, (1989). pp.

<sup>4</sup> Hydrocarbon Processing, Edición especial. Junio 1977, sec. 2.

<sup>5</sup> Vazquez L. E. "Hidrodesulfuración: HDS" apuntes cursos regionales. IMIQ, 1985.

---

## B. CATALIZADORES DE HIDROTRAMIENTO

Los catalizadores utilizados en las reacciones de hidrotreatmento están formados por un metal base, que pueden ser Molibdeno o Tungsteno, más un metal promotor como son el Cobalto y el Níquel sobre un soporte de gran área, generalmente alúmina. Los metales adecuados se depositan en el soporte utilizando soluciones acuosas para después convertirlos en el óxido respectivo por medio de una calcinación y finalmente se sulfuran en atmósfera reductora, para tener la fase activa que son los sulfuros de Mo (o W) promovidas con Co (o Ni). Sobre estos catalizadores se han realizado numerosos estudios que van desde la etapa de impregnación <sup>6</sup>, los precursores en estado oxidado <sup>7</sup>, la fase activa sulfurada <sup>8</sup>, la estructura del sitio activo <sup>9</sup> y el efecto promotor ejercido por el Co (o Ni) sobre el Mo (o W) <sup>10</sup>.

Las investigaciones actuales siguen los siguientes caminos como opciones para mejorar los catalizadores de HDT:

- 
- <sup>6</sup> Keely W. M., P. Jerus, E. K. Daniels, A. L. Hausenberg "Preparation Techniques for Hydrotreating Catalysts and their Influence on the Location of the Metal Oxides and Performance". Catal. Rev-Sci. Eng., (1984), Vol. 25, No. 3 pp.
  - <sup>7</sup> Lipch J. M., et. al. J.Catal., (1969), Vol 45, pp. 179.
  - <sup>8</sup> Glissy H., R. Bartsch, C. Taniellian, "Hydrodesulfurization III: Relation between Pretreating Conditions and Hydrodesulfurization Activity of Co-Mo-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts". J. Catal., (1980), Vol. 65, No. 1, pp. 150-157.
  - <sup>9</sup> Ratmasamy D., S. Sivasanker, "Structural Chemistry of Co-Mo-Alumina Catalysts", Cat. Rev-Sci. Eng., (1980), Vol. 22, No 3, pp. 40.
  - <sup>10</sup> Topsøe H., 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
-

i) Uso de fase activas distintas: Las actividades más altas para metales sin promover corresponden a Ru, Os, Ir y Rh. <sup>11</sup>

ii) Preparación de los catalizadores a partir de precursores distintos de los tradicionales: Nechardi-Boutarfa <sup>12</sup> mostró que los sulfuros de Mo y W preparados a partir de tioales del metal respectivo, como son el tetratiomolibdato o el tetratiotungstanato de amonio, son buenos catalizadores en la reacción de HDS de Dibenzotiofeno y en la Hidrogenación (HYD) del Bifenilo.

iii) Modificación del soporte: Muralidhar G. <sup>13</sup> probó el efecto de varios aditivos al soporte, sus resultados muestran que la adición de un halógeno (F, Cl) al soporte provoca un aumento y después un descenso en la velocidad de HDS del tiofeno, conforme aumenta la cantidad del halógeno, por otra parte al agregar un alcalinoterreo, descendía la velocidad de reacción.

iv) Utilización de soportes nuevos: Para los catalizadores de hidrotratamiento la influencia del soporte sobre las fases en el catalizador no pueden soslayarse; así se ha demostrado que un catalizador preparado sobre titanía es más activo (por átomo de Mo) que uno preparado sobre alúmina en las mismas condiciones <sup>14</sup>.

<sup>11</sup> Chianelly R. R. "Fundamental Studies of Transition Metal Sulfide Hydrodesulfurization Catalysts", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1984), Vol. 26, No. 3 y 4, pp. 361-393.

<sup>12</sup> Nechardi-Boutarfa N. "Proprietes Catalytiques en Hydrogenation et el Proprietes Adsorbates des Sulfures des Metaux de Transition", tesis doctoral, Universite Claude Bernard-Lyon 1, Lyon, Francia, 1981.

<sup>13</sup> Muralidhar G., F. E. Massoth, J. Shabtai, "Catalytic Functionalities of Supported Sulfides I: Effect of Support and Activities on CoMo Catalysts". J. Catal., (1984), Vol. 85, pp. 42.

<sup>14</sup> M Vrinat, M. Breysse, S. Fuentes, M. Lacroix, J. Ramirez "Support Effects and Sulfiding Temperature Influence on Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Mo Based Catalysts", XI Simp. Iberoamericano Cat., Gto. México, 1988.

Hasta ahora se ha visto la necesidad de mejorar a los catalizadores de HDT; haciéndolos más activos, más selectivos y más resistentes al envenenamiento. Además se han descrito brevemente los caminos existentes para lograrlo.

El objetivo de el presente trabajo consiste en explorar una de las posibilidades de mejoramiento, de entre las cuatro existentes. Se ha elegido la modificación con Halógenos, pues se ha sugerido que su presencia favorece la actividad en HDS para el tiofeno <sup>15</sup>. Debido a la bastedad del tema el presente trabajo se centra en la modificación con fluor.

### ANTECEDENTES

Ya se ha hablado sobre la necesidad de mejorar los catalizadores de HDT y las posibles maneras de lograrlo, también se señalo que el presente trabajo se refiere a la modificación con Fluor. Veremos a continuación una breve revisión bibliografica la cual nos servira para precisar el objetivo del trabajo de investigación a realizar, al mismo tiempo que explicará el porque de la elección de los soportes y modificador.

#### A SOPORTES

Un buen soporte de HDT debe cumplir con ciertos criterios tanto físicos como económicos entre los que se deben incluir los siguientes <sup>16</sup>:

1) Estabilización de los óxidos de los grupos VIB (metales base) y VIII (promotores) en fases altamente dispersas o microcristalinas, sin interacciones que nos lleven a la formación de fases inactivas.

---

<sup>15</sup> Muralidhar G., et. al., op. cit.

<sup>16</sup> Luck F. "A Review of Support Effects on the Activity and Selectivity of Hydrotreating Catalysts" Bull. Soc. Chim. Bel. (1991), Vol. 100, No. 11-12, pp. 781.

---

ii) Estabilización de los sulfuros correspondientes en fases altamente dispersas

iii) Alta pureza, o al menos ausencia de cualquier impureza que tenga una influencia negativa en la fase activa.

iv) Que no se presenten reacciones indeseables debidas al soporte.

v) Estabilidad térmica bajo las condiciones de reacción.

vi) Resistencia mecánica y facilidad de moldeo para darle la forma de extruidos adecuada.

vii) Sin efectos adversos en la recuperación de los metales de los catalizadores usados.

viii) Adecuada estructura de poros y área superficial.

La Alúmina cumple con la mayoría de estas características y por ello es el soporte más utilizado para preparar los catalizadores de HDT.

De las formas cristalográficas de la alúmina la más utilizada es la forma  $\gamma$ , preparada por cristalización de hidróxidos como la gibsitita o por precipitación de geles, seguida de una descomposición térmica.

Además de las alúminas podemos utilizar otros soportes como son: silicas, silicas-alúminas, zeolitas, minerales naturales (por ejemplo bauxitas, sepiolitas, etc.) cerámicas, titanias y algunos óxidos binarios.

De todos ellos un soporte prometedor es la titanía. Las propiedades físicas de la titanía (extruibilidad, resistencia a la abrasión, densidad y área superficial) son menos favorables que las de la alúmina.

Sin embargo estudios realizados muestran que la velocidad de reacción intrínseca (por átomo de Mo) es de 1.6 a 4.4 veces mayor, dependiendo de las condiciones, para el catalizador Mo/TiO<sub>2</sub> que para el Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>17,18</sup>. Debido a esto los catalizadores soportados sobre titanía presentan un gran potencial como soportes alternativos de HDT.

### B. MODIFICADORES

Llamamos modificadores a los aditivos que se agregan a el soporte y que provocan un cambio en la actividad para los catalizadores de HDT (debemos recordar que en estos catalizadores el Co (o Ni) son promotores de los átomos de Mo (o W)).

La idea de los modificadores surge como resultado de las investigaciones llevadas a cabo sobre el efecto que tiene el soporte sobre las propiedades catalíticas del sulfuro de Mo, promovido con Co<sup>19</sup>. Este trabajo muestra que la actividad y selectividad del MoS<sub>2</sub> cambia al encontrarse este sobre diferentes soportes. La pregunta es: ¿Se pueden aumentar las ventajas que presenta un soporte determinado cambiando sencillamente sus propiedades?

G. Muralidhar<sup>20</sup>, realizó un estudio sobre los efectos de los siguientes modificadores sobre alúmina y sílica-alúmina en catalizadores de HDT: flúor, cloro, fósforo, zinc, sodio, magnesio, calcio, boro y titanio.

- 
- 17 Shimada H. T. Sato, Y. Yoshimura, H. Haraishi y A. Nishina. J. Catal., (1988), Vol. 110, pp. 275.
- 18 Ramirez J., S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, "Hydrodesulphurization Activity and Characterization of Sulfided Molybdenum Catalysts", Applied Catalysis, (1989), Vol. 52, pp. 211-224.
- 19 Ramirez J., et. al., op. cit.
- 20 Muralidhar G., F. E. Massoth, y J. Shabtai. J. Catal. Vol. 85, pp 36
-

Encontró que la actividad en HDS del tiofeno aumento con Cl y F, mientras que disminuyó con Na, Ca y B. Midió también la actividad en HYD del 1-Hexeno, obteniendo que esta aumento para F, Ti y B. Finalmente probó la actividad en Hidrocraqueo (HYC) del 2,4,4 trimetil-1 penteno encontrandose que la actividad aumenta cuando se usa F, Cl, y B. De lo anterior se desprende que la actividad en las tres reacciones mencionadas aumentan con la presencia del flúor.

### C. LA MODIFICACION CON FLUOR

Al agregar flúor a soportes como la alúmina el resultado es un aumento en la acidez del tipo Lewis. Porque el flúor es una base dura. Cuando la superficie de la alúmina se hidrata la acidez de Lewis se transforma en de Bronsted.

Por otra parte, las reacciones de rompimiento (HYC) se favorecen, en fase homogénea, con la acidez de Brönsted. Por esta razón las alúminas fluoradas se utilizan como catalizadores de HYC<sup>21</sup>.

Siguiendo esta línea de acción Boorman<sup>22</sup>, preparó una serie de catalizadores de  $\gamma$ -alúmina utilizando cobalto, molibdeno y flúor, como modificadores y los probó en la reacción de rompimiento de cumeno a benceno. Encontro que el flúor favorece el HYC, no así el  $MoO_3$ , aunque este último aumenta la acidez de Brönsted en la alúmina.

- 
- 21 Gosh A. K., R. A. Kidd, "Fluorine Promoted Catalysts", Cat. Rev-Sci Eng., Vol 27, (1985), No. 4, pp. 540.
- 22 Boorman P. M., R. A. Kidd, Z. Sarbak, A. Somogyvari "Surface Acidity and Cumene Conversion" J. Catal., (1983), Vol. 61, pp. 133.
-

Dado que la impregnación con F aumenta la acidez superficial en el soporte, es razonable suponer que este aumento provoque un aumento en la actividad de HDT como sucede con otras reacciones<sup>23</sup> y como lo probó Muralidhar<sup>24</sup>. Un incremento en la actividad permitiría trabajar a temperaturas más bajas, y como consecuencia disminuirían los problemas debidos a la desactivación por deposición de coque.

Existen en la literatura varias referencias que muestran que efectivamente, la impregnación con F aumenta la actividad en HDT ya sea que se impregne después del Mo y Co<sup>25,26</sup>, o antes<sup>27</sup>.

#### D. EL PODER HIDROGENANTE

Adicionalmente los catalizadores industriales Co-Mo, Ni-Mo y Ni-W difieren en sus selectividades y la aplicación de cada tipo de catalizador depende de las características del crudo a procesar y del propósito final de la operación de HDT que se esta realizando.

En cuanto a las selectividades para estos catalizadores se pueden distinguir dos tipos:

- 
- 23 Choudhary V. R., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., (1977), Vol. 16, pp. 12.
- 24 Muralidhar G., et. al., op. cit.
- 25 Papadoupoulou Ch., Ch. Koudulis, A. Lycourghiotis, Reac. Kinet. Cat. Lett., (1987), Vol. 33, pp. 259
- 26 Papadoupoulou Ch., A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, Applied Catalysis, (1988), Vol. 38, pp. 255
- 27 Cuevas G. R. "Catalizadores de Hidrot ratamiento" Tesis, FES-C, UNAM. México, 1989.
-

a) Selectividad hacia la formación de intermediarios (formación de butenos en HDS del tiofeno, dihidrobenzotiofeno en HDS del benzotiofeno, piperidina en HDN de la piridina), en esquemas de reacciones complejas. Existe relación entre la facilidad de introducir hidrógeno a la molécula (poder hidrogenante) y la formación de estos intermediarios.

b) Selectividad en reacciones paralelas (HDS del dibenzotiofeno y HDA del naftaleno, HDS del tiofeno y HDN de la piridina). Esto se refiere a todas las reacciones que pueden presentarse durante el proceso de HDT.

El poder hidrogenante controla la selectividad a los intermedios a través de dos reacciones parciales:

a) Hidrogenación, i. e. la adición de hidrógeno a enlaces saturados y,

b) Hidrogenólisis, rompimiento de los enlaces C-S, C-N, etc.

Después de la anterior revisión bibliográfica se puede puntualizar sobre el objetivo del presente trabajo:

---

OBJETIVOS

Estudiar el efecto de la adición del Flúor a la alúmina y a la titanía para catalizadores CoMo en las reacciones de HDS del tiofeno y en la HYD del ciclohexeno.

lo cual se va lograr a través de las siguientes actividades:

1) Preparar catalizadores CoMo sobre soportes modificados con flúor.

2) Evaluar la actividad en HDS del tiofeno e HYD del ciclohexeno.

3) Caracterización de los catalizadores para ello se hace uso de las técnicas de: medición de área superficial por el método de BET, XPS, XDR, DRS, IR-quimisorción de NO, determinación de la acidez por adsorción de amoniaco, para los catalizadores sobre alúmina. Y para los catalizadores soportados sobre titanía: determinación del área superficial por el método de BET, HREM y DRS.



CAPITULO I  
DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

En el presente capítulo se muestra el método de preparación de los catalizadores empleados. También se describen y explican las técnicas experimentales usadas en las evaluaciones de actividad y en la caracterización de los catalizadores.

A. PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Los catalizadores utilizados se prepararon siguiendo el método mostrado en la figura 1.1

Todos los soportes fueron previamente calcinados, en presencia de aire, para su limpieza a 600 °C por 12 horas.

A continuación se impregnan, por el método de volumen de poro, con F; utilizando una solución acuosa de  $\text{NH}_4\text{F}$  cuya concentración es la adecuada para alcanzar la cantidad de F en el soporte requerida. La cantidad de F impregnada corresponde a 0,0, 0,2, 0,8 y 2,0 % en peso.

Después de cada impregnación los catalizadores se almacenan por dos horas (maduración) y posteriormente se secan durante 12 hrs a 110 °C, temperatura suficiente para eliminar el agua de la etapa anterior de la preparación.

El paso siguiente en la preparación es una calcinación intermedia a 450 °C. La temperatura de calcinación elegida es aquella en la cual la pérdida de flúor durante la calcinación es pequeña <sup>27</sup>, pero la suficiente para la fijación de especies en el soporte <sup>28</sup>.

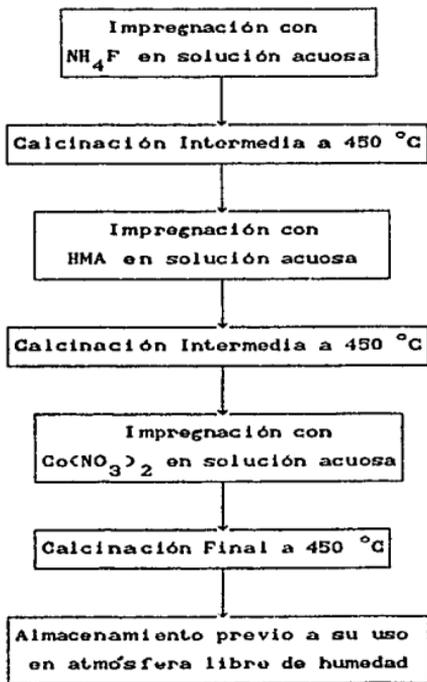
---

<sup>27</sup> Moriguchi S., S. Takei, "Characterization of Modified Alumina as an Adsorbent for Gas Chromatography. Modification with Ammonium Fluoride", J. Chrom., (1984), 225, pp. 73.

<sup>28</sup> Cuevas R. "Catalizadores de Hidrotratamiento", tesis

---

Figura 1.1: Método de preparación utilizado



El metal base y promotor también se impregnaron utilizando el método de volumen de poro, en solución acuosa y con la sal respectiva. Siguiendo el mismo método mencionado líneas arriba.

Las cantidades de Mo y Co permanecen constantes y ambos corresponden a la cantidad óptima de metal base ( $M_b=2.8$  átomos/nm<sup>2</sup>)<sup>29</sup> y promotor en la relación que mejor trabaja [ $r=M_p/(M_b+M_p)=0.3$ ]<sup>30</sup>.

Los soportes utilizados fueron:

- 1)  $\gamma$ -Alúmina Gierdler T-126,  $S_g=188$  m<sup>2</sup>/g.  $V_p=0.39$  cm<sup>3</sup>/g y
- 2) Titania Degussa p-25 (78/22 anatasa/rutilo),  $S_g=55$  m<sup>2</sup>/g.  $V_p=0.60$  cm<sup>3</sup>/g.

Ambos son soportes comerciales y por lo tanto sus características son perfectamente conocidas. Los catalizadores preparados se muestran en la tabla I.

Tabla I: CATALIZADORES PREPARADOS

| CATALIZADOR                              | CONTENIDO DE FLUOR (% PESO) | CANTIDAD MOLIBDENO ATOMOS Mo/nm <sup>2</sup> | CANTIDAD PROMOTOR $r=[M_p/(M_p+M_b)]$ |
|--|-----------------------------|--|---------------------------------------|
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -0.0               | 0.0                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -0.2               | 0.2                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -0.8               | 0.8                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -2.0               | 2.0                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.0 | 0.0                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2 | 0.2                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8 | 0.8                         | 2.8  | 0.3                                   |
| CoMo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2.0 | 2.0                         | 2.8  | 0.3                                   |

<sup>29</sup> Vrinat M., M. Breysse, S. Fuentes, M. Lacroix, J. Ramirez, "Support Effect and Sulfiding Temperature Influence on Hydrodesulfurization and Hydrogenation Activities of Mo based Catalysts", XI Simp. Iberoamericano de Cat. Gto, Méx. ACTAS pp. 1029

<sup>30</sup> Topsoe H., B. S. Clausen, Importance of Co-Mo-S type Structure in Hydrodesulfurization", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1984), Vol. 26, No 3 y 4, pp. 85

B. LAS PRUEBAS CATALÍTICAS EMPLEADAS

Las pruebas de actividad catalítica utilizadas fueron la HDS de tiofeno y la HYD del ciclohexeno.

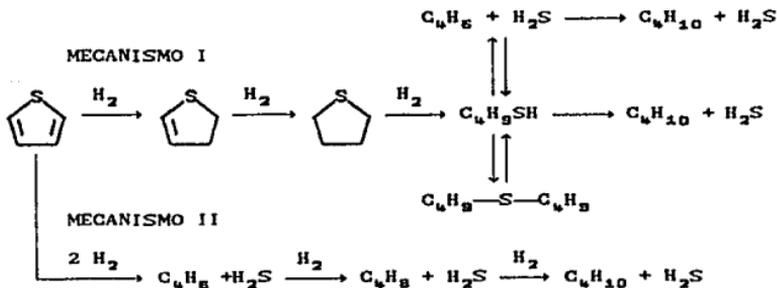
B.1. HIDRODESULFURACIÓN DEL TIOFENO

Generalmente la evaluación de la actividad se realiza sobre una molécula prueba y las más utilizadas, a nivel mundial, son Benzotiofeno y tiofeno las cuales se eligen por la dificultad de llevar a cabo la eliminación del azufre. En nuestro caso por razones de disponibilidad se escogió el tiofeno.

El tiofeno es una molécula simple que representa una de las diversas familias de compuestos presentes en los cortes de petróleo. La reacción total de HDS del tiofeno se puede representar como:



los diversos caminos de reacción se muestran en el siguiente esquema:



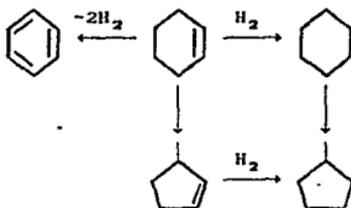
Donde el mecanismo I es el más probable a bajas presiones de hidrógeno <sup>31</sup>.

## B.2. HIDROGENACIÓN DEL CICLOHEXENO

Basándonos en el esquema anterior nos podemos dar cuenta de lo que es el poder hidrogenante, pues este controla los pasos en el mecanismo de reacción. Así podemos decir que:

- a) Si predomina la hidrogenación se promueve el mecanismo I y
- b) Si domina la hidrogenólisis, rompimiento del enlace C-S, se presenta el mecanismo II.

Estos pasos también se realizan en otras reacciones de HDT y los catalizadores para este proceso pueden favorecer uno u otro de los dos pasos, por lo cual estos catalizadores se escogen de acuerdo a las características del crudo a procesar y de las de los productos deseados. Como conclusión obtenemos que, es interesante el estudiar el poder hidrogenante "per se" y esto nos lleva a el estudio de la reacción de HYD del Ciclohexeno, a continuación se muestra el esquema de esta reacción.



<sup>31</sup> Delmas M., "Etude de Catalyseurs sulfures a Base de Cobalt et Molybdene. Influence du Suport dans les Reactions d'Hydrodesulfuration et d'Hydrogenation", Institut de Recherches sur la Catalyse, 1987, reporte interno.

En el esquema anterior tenemos las reacciones de HYD en la parte horizontal del esquema y en la parte vertical las reacciones de isomerización, relacionadas con la Hidrogenolisis. La presencia de reacciones de isomerización es una ventaja adicional, de esta reacción prueba, pues la relación de este tipo de reacciones con los sitios ácidos ya ha sido ampliamente estudiada<sup>32</sup>.

#### C. EQUIPOS DE REACCION UTILIZADOS

Los equipos utilizados en las evaluaciones de reactividad se muestran en las figuras 1.2 y 1.3.

Para el equipo utilizado en HDS (figura 1.2) tenemos que entran al equipo tres gases que son:  $H_2$ ,  $N_2$  y  $H_2S$  de los cuales en el  $H_2$  se tiene un controlador de flujo másico y para los dos restantes el flujo se controla a través de válvulas tipo aguja  $VA_1$  y  $VA_2$ . Los tres gases pasan por los rotámetros  $R_1$ ,  $R_2$  y  $R_3$  donde tenemos una indicación del flujo respectivo.

Inmediatamente después tenemos el baño de temperatura controlada (1) donde se encuentra un saturador doble con tiofeno (S), en este punto se tiene un indicador de temperatura Cole-Parmer con alarma para indicar si la temperatura del baño aumenta a un valor mayor del razonable, podemos escoger entre el paso de gases por el saturador o por fuera de él con las válvulas,  $Vv_1$  y  $Vv_2$ .

A continuación tenemos un indicador de presión diferencial (2) que nos indica la presión a la salida del saturador.

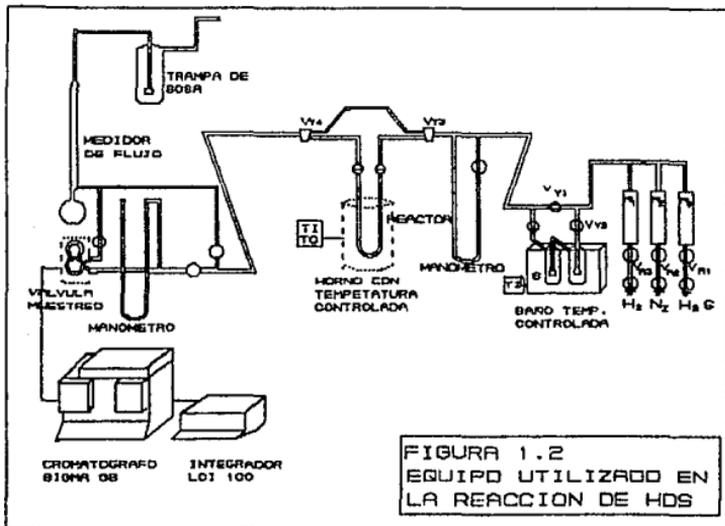
El catalizador que estamos evaluando se coloca en el reactor en U (3); el cual se puede introducir en el horno de temperatura controlada (4), que posee un controlador de temperatura proporcional marca Philips y un indicador de temperatura Cole-Parmer, ambos no se muestran en la figura.

También podemos pasar por fuera del reactor utilizando las válvulas en Y,  $Vv_3$  y  $Vv_4$ .

---

32 Gosh A. K., R. A. Kidd, "Fluorine Promoted Catalysts", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1985), Vol. 27, No. 4, pp. 540.

---



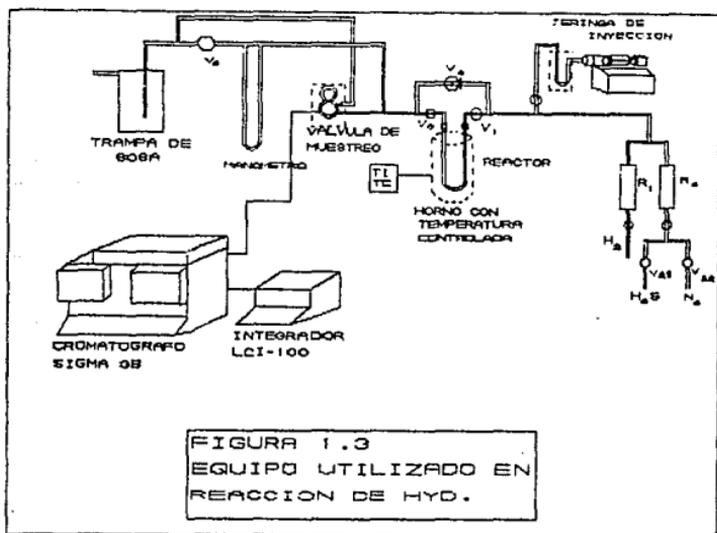
Después tenemos otro indicador de presión que es un manómetro diferencial y un sistema de válvulas que nos permite elegir el paso de la corriente de salida de reactor por la válvula muestreadora o por fuera de ella (5).

Y finalmente encontramos un medidor de flujo volumétrico y una trampa de sosa para eliminar en lo posible el  $H_2S$  a la salida del equipo.

La figura 1.3 muestra el equipo utilizado en la reacción de HYD del Ciclohexeno, como podemos apreciar ambos equipos son muy similares.

Inicialmente tenemos que el  $H_2S$  y el  $N_2$  entran al equipo a través de las válvulas de aguja  $VA_1$  y  $VA_2$ , mientras que el  $H_2$  pasa por un controlador de flujo másico (Linde).

La diferencia principal con el equipo de HDS se encuentra en el sistema de adición de reactivo pues en este equipo se hace con una jeringa cuya velocidad de adición es constante (1).



El reactor que se utiliza (2) también tiene la forma de U y las válvulas  $V_1$ ,  $V_2$  y  $V_3$  nos sirven para elegir si el flujo pasa por el reactor o no. La temperatura de operación en el reactor se fija usando un controlador de temperatura diferencial Lindberg conectado al horno de temperatura controlada (3) y donde además se tiene un indicador de temperatura Cole-Parmor.

Después tenemos el sistema de muestreo (5) seguido de un medidor de flujo volumétrico y finalmente la trampa de sosa.

#### D. PROCEDIMIENTO PARA REALIZAR LAS PRUEBAS DE ACTIVIDAD

En realidad las pruebas de actividad se dividen en dos partes que son: la activación del catalizador y la evaluación de la actividad, en sí misma.

### D.1. ACTIVACIÓN DEL CATALIZADOR

El proceso de activación es el mismo para todos los catalizadores, en ambas reacciones, y su finalidad es pasar de los precursores oxidados a las fases activas sulfuradas. Este proceso consta de los siguientes pasos:

i) Calentamiento: El catalizador a activar es puesto en flujo de  $N_2$  a 30 ml/min, mientras se calienta hasta los 100 °C a una velocidad de calentamiento de 10°C/min. Después de los 100 °C se hace pasar una corriente de  $H_2S/H_2$  10% (v/v) 20 ml/min hasta alcanzar la temperatura de 400 °C.

ii) Sulfuración durante cuatro horas en una corriente de  $H_2S/H_2$  10% (v/v) con un flujo de 20 ml/min.

iii) Enfriamiento en la corriente de  $H_2S/H_2$  y posteriormente con  $N_2$  hasta la temperatura ambiente y almacenamiento en  $N_2$  hasta su uso. Los gases utilizados son  $H_2S$  Matheson,  $H_2$  Linde grado cromatografía (99.998 %) y  $N_2$  Infra grado cromatografía (99.998 %).

### D.2. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD

Debido al comportamiento diferente en la evaluación de la actividad se procede de forma distinta durante la realización de las pruebas.

En HDS la desactivación inicial dura poco tiempo y entonces la estabilidad del catalizador se alcanza en un tiempo corto. Es posible, en consecuencia, realizar determinaciones de actividad a varias temperaturas y con la misma carga de catalizador en una jornada de trabajo. Una curva de desactivación típica para este modo de operación se muestra en la figura 1.4.

En HYD los catalizadores tienen una desactivación inicial que dura más de cuatro horas (240 min). por esta razón en estas pruebas las corridas son isotérmicas y duran hasta siete horas (560 min).

**CATALIZADOR CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.0 F**  
**CURVA DE OPERACION TÍPICA EN HDS**

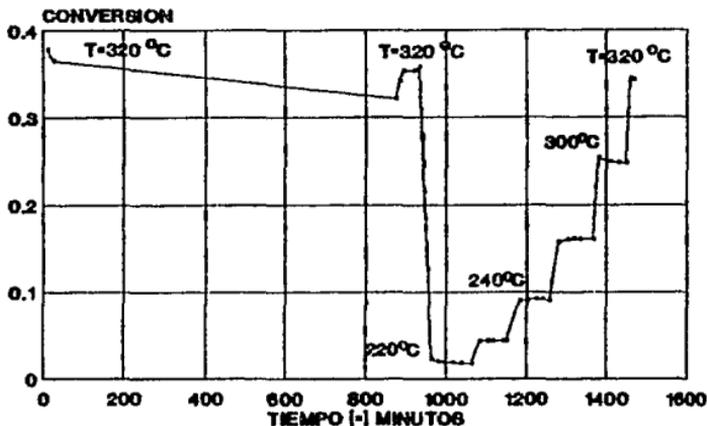


FIGURA 1.4

Para cada temperatura se utiliza una carga nueva del catalizador, esto es necesario porque algunos de los catalizadores continúan desactivándose, aún después de las siete horas de reacción y entonces para realizar la comparación de los mismos a diferentes temperaturas se toma como base el mismo tiempo de desactivación. El comportamiento típico de estas corridas se muestra en la figura 1.5.

#### E. ANÁLISIS DE LAS MUESTRAS

El análisis de las muestras se realizó con un cromatógrafo Perkin Elmer 63B, en línea con ambos equipos de reacción. El cromatógrafo cuenta con un detector del tipo de ionización de flama y se encuentra acoplado a una integrador LCI-100 de Perkin Elmer. las condiciones de operación fueron:

CURVA DE DESACTIVACION EN HYD  
 TEMPERATURA: 340 °C  
 CATALIZADOR CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.2 F

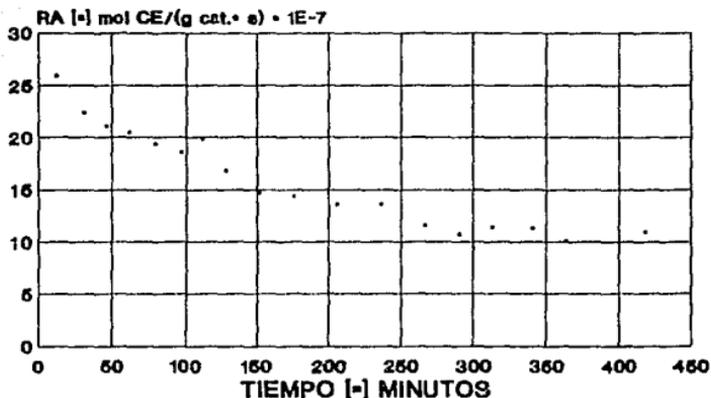


FIGURA 1.5

a) Para HDS: Columna OV-17, longitud 6 ft (1.8 m) diámetro 1/8 in, temperaturas: inyector 100 °C, horno 60 °C y detector 100 °C.

b) HYD: Columna Carbowax 20m/Cromosorb GMW, longitud 14 Ft (3.5 m), diámetro 1/8 in, temperaturas: inyector 100°C, horno 60 °C y detector 100 °C.

E. CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Las técnicas usadas y los equipos utilizados fueron los siguientes:

TABLA II TECNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACION DE  
LOS CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(X)F

| Técnica usada                          | Equipo                            |
|--|-----------------------------------|
| Area BET                               | Pulsechemisorb 2700 Micromeritics |
| DRS (Diffuse Reflectance Spectra)      | Perkin Elmer $\lambda$ -9         |
| XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) | Leybold Heraeus LHS 10            |
| Acidez                                 | Termoanalizador Perkin-Elmer      |
| XDR (X-Ray Diffraction)                | Philips PW 1730/10                |
| IR (Infra Red Spectroscopy)            | Nicolet ZDX-FTIR                  |

TABLA III TECNICAS UTILIZADAS EN LA CARACTERIZACION DE  
LOS CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>-(X)F

| Técnica usada                              | Equipo                            |
|--|-----------------------------------|
| Area BET                                   | Pulsechemisorb 2700 Micromeritics |
| DRS (Diffuse Reflectance Spectra)          | Perkin Elmer $\lambda$ -9         |
| HREM (High Resolution Electron Microscopy) | Jeol 100 CX                       |

### F.1 PROCEDIMIENTOS GENERALES EN LAS CARACTERIZACIONES.

**DETERMINACIÓN DEL ÁREA SUPERFICIAL:** se realiza con el método dinámico de BET con un solo punto, adsorbiendo físicamente  $N_2$ . Por medio de una calibración el aparato se ajusta para indicar  $2.21 \text{ m}^2$  de superficie por cada  $\text{cm}^3$ .

Inicialmente la muestra a determinar se calienta hasta  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  en una corriente de He (UAP Linde: 99.999 %) donde permanece para su desgasificación durante 20 min. Para después proceder a la medición de área adsorbiendo  $N_2$  para lo cual se utiliza una mezcla  $N_2/\text{He}$  (30% mol/mol) que se hace pasar por la muestra que se encuentra inmersa en un baño de nitrógeno líquido.

El detector de conductividad térmica mide la cantidad de  $N_2$  adsorbida y el aparato convierte esta cantidad en una área, inmediatamente después se retira el baño de  $N_2$  líquido y se mide la cantidad de  $N_2$  desorbida. Este procedimiento se repite hasta tener varios valores constantes en la desorción.

**DIFRACCIÓN DE RAYOS X:** El difractómetro utilizado cuenta con una fuente de radiación  $\text{CuK}\alpha$  durante la determinación se mantienen constantes todos los parámetros del aparato.

**ACIDEZ:** La medición de acidez se realizó sobre los precursores oxidados, los perfiles de adsorción-desorción de amoníaco se siguieron por microgravimetría en un termoanalizador Perkin Elmer conectado a un sistema de colección de datos.

Las muestra se calientan con una velocidad de  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  hasta los  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en una corriente de  $N_2$  y se deja enfriar a temperatura ambiente. Entonces se hace pasar una corriente 1:1 (v/v) de la mezcla  $\text{NH}_3\text{-}N_2$ , y la cantidad de amoníaco adsorbida se mide cuando se alcanza el equilibrio.

Posteriormente se desorbe el amoníaco, con una programación de la temperatura  $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta llegar a los  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  en corriente de  $N_2$ . Se expresan el número de sitios ácidos como  $\mu\text{moles}$  de  $\text{NH}_3$  adsorbido a temperatura ambiente.

**INFRARROJO:** los experimentos se realizaron en una celda especial que permite el pretratamiento in situ, con ventanas de KBr. la muestra del catalizador sulfurada se pastillea en forma de oblea delgada.

Estas últimas se calientan con una corriente de He a 400 °C donde permanecen por 30 min y después se resulfuran in situ con una mezcla de gases formada por  $H_2S/H_2$  10 % (v/v) por una hora a la misma temperatura. Posteriormente la muestra se pone en contacto con NO a la presión de 4.0 kPa por 30 min. Se obtiene el espectro con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$ .

**FOTOSPECTROSCOPIA DE ELECTRONES EXITADOS POR RAYOS X (XPS):** La fuente de excitación utilizada fue  $MgK\alpha$  (1253 eV). Las muestras fueron previamente sulfuradas (ver la activación del catalizador en este mismo capítulo), se dejan enfriar y se mojan con iso-octano para prevenir la oxidación con el aire.

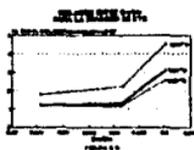
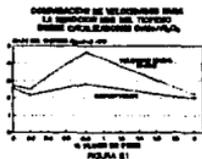
Después las muestras se presionan en pequeños contenedores, los cuales se introducen en la cámara de preparación del aparato en la cual las muestras se desgasifican a una presión de  $10^{-3}$  Pa antes de pasar a la cámara de análisis.

Esta se mantiene a una presión de  $5 \times 10^{-7}$  Pa durante la adquisición de datos. Cada espectro se promedia con el número de barridos necesario para tener una baja relación ruido/señal.

Aunque se observa carga superficial en las muestras, las energías de enlace pueden determinarse con exactitud usando las líneas Al 2p (74.7 eV) como referencia.

**ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS):** Estos se obtienen de los precursores oxidados utilizando como referencia a el  $BaSO_4$ .

**MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN:** Las muestras se presulfuran y después dispersan en iso-octano, hasta la deposición de carbón y se mantiene en iso-octano hasta la introducción de la muestra en el microscopio.



## CAPITULO II

### CATALIZADORES $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

## CAPÍTULO II

CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(X)F

El presente capítulo habla sobre los catalizadores soportados sobre alúmina para los cuales la pruebas de actividad efectuadas fueron: La reacción de HDS del tiofeno y La HYD de ciclohexeno. Además los catalizadores se caracterizaron utilizando las siguientes técnicas: XPS, XRD, DRS, acidez por desorción de amoníaco, adsorción de NO medida por IR y Área BET.

A. RESULTADOS1. ACTIVIDAD CATALÍTICA1.1 REACCIÓN DE HDS DEL TIOFENO

Para esta reacción podemos realizar dos tipos de curvas que son la de velocidad inicial, donde tenemos la actividad de una superficie "limpia" del catalizador y las curvas del tipo Arrhenius en las cuales se utilizan las actividades después de la desactivación inicial.

La gráfica de velocidades de reacción iniciales (figura 2.1) muestra los valores de velocidad tomados a los 5 minutos de iniciada la reacción y con una temperatura de 320 °C. Se muestra que el catalizador más activo corresponde al CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.8)F.

La figura 2.2 nos muestra las curvas tipo Arrhenius para toda la serie de catalizadores. El intervalo de las energías de activación experimentales se encuentra entre los valores de 16.2 a 18.5 Kcal/mol que corresponde a los reportados, para este tipo de catalizadores sobre alúmina<sup>33,34</sup>. Tenemos el máximo de actividad en el catalizador con 0.8 % de Fluor. Debemos aclarar que estos valores son obtenidos después de un periodo de desactivación de catorce horas.

33 Philip C. , H. Mitchel, G. E. Scott, Bull. Soc. Chim. Bel., Vol. 93, (1984). Nos. 8-9, p. 623.

34 Ramirez J., et. al., Appl. Catal., Vol.52, (1989), pp. 223

COMPARACION DE VELOCIDADES PARA  
LA REACCION HDS DEL TIOFENO  
SOBRE CATALIZADORES  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$

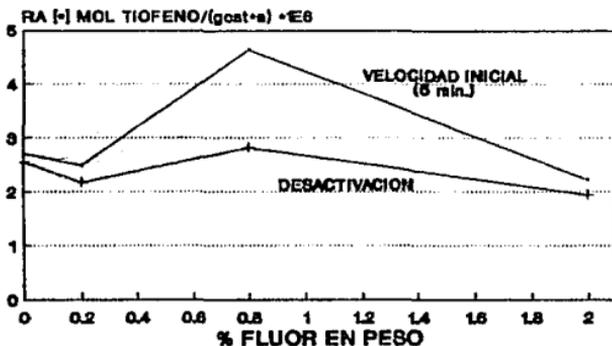


FIGURA 2.1

CURVAS TIPO ARRHENIUS EN  
FUNCION DEL CONTENIDO DE  
FLUOR

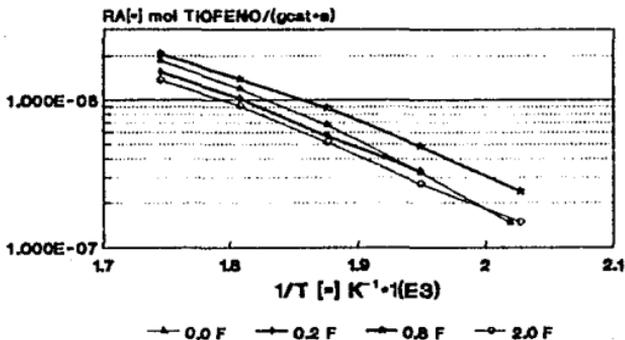


FIGURA 2.2

### 1.2 REACCIÓN DE HYD DEL CICLOHEXENO

Para esta reacción, la serie de catalizadores muestra a las temperaturas de 360 y 380°C la velocidad de reacción total más alta en el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.0)F, tal y como podemos observar en la figura 2.3.

#### VELOCIDAD TOTAL DE REACCIÓN EN HYD (VALORES A 350 min.)

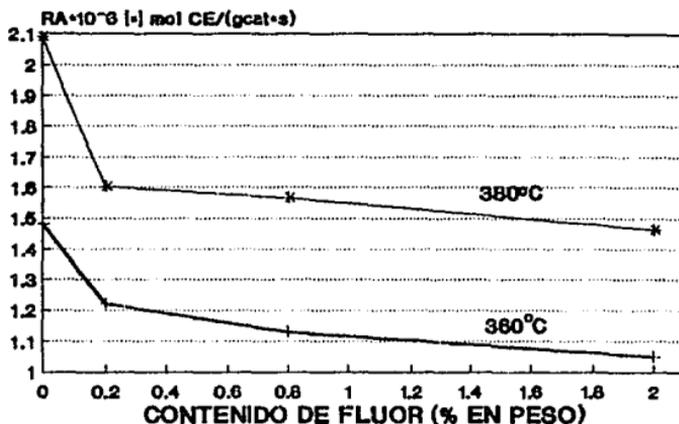


FIGURA 2.3

Para los catalizadores fluorados tenemos un descenso en la actividad, respecto al catalizador sin flúor, primero pronunciado hasta el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.2)F y después ligero hasta completar la serie. Excepto para la temperatura de 340°C que muestra un máximo en el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.8)F. La diferencia en el comportamiento se puede explicar por la desactivación, ver el apéndice II, desactivación en HYD.

Para realizar las curvas de selectividad tomamos los catalizadores después de un periodo de desactivación de 350 min a las temperaturas respectivas.

Tenemos en la figura 2.4 que para la reacción de formación de ciclohexano (Hidrogenación), la selectividad, en función del contenido de Fluor, permanece prácticamente constante. Además al aumentar la temperatura, la selectividad para esta reacción disminuye.

**SELECTIVIDAD A HIDROGENACION  
VS. CONTENIDO DE FLUOR PARA  
CATALIZADORES CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

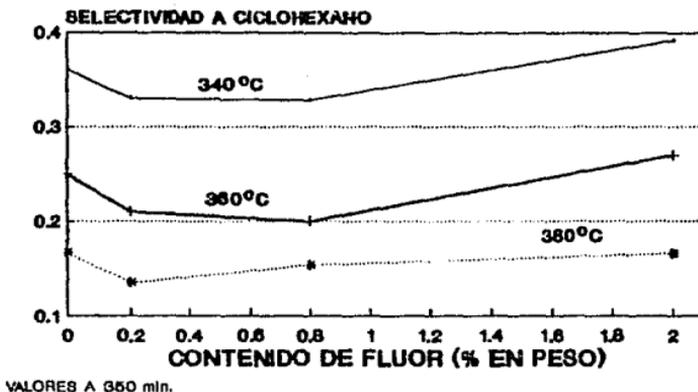
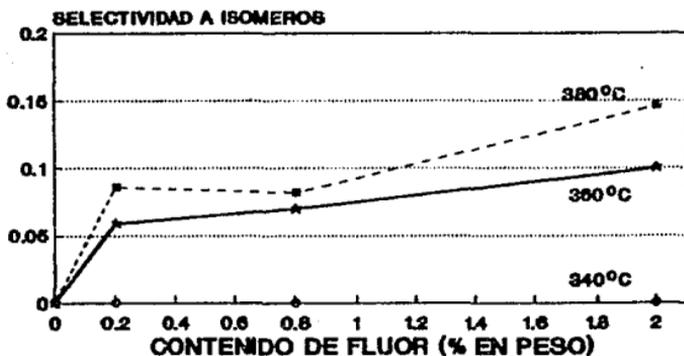


FIGURA 2.4

La selectividad para la reacción de isomerización aumenta al agregar más flúor al soporte y también aumenta con un incremento en la temperatura, como se puede comprobar en la figura 2.5. El aumento en la selectividad a isomerizaciones es consecuencia del aumento en acidez en el soporte, por agregarle flúor, lo cual ya ha sido estudiado <sup>35</sup>.

### SELECTIVIDAD A ISOMERIZACION VS. CONTENIDO DE FLUOR PARA CATALIZADORES CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



VALORES A 360 min.

FIGURA 2.5

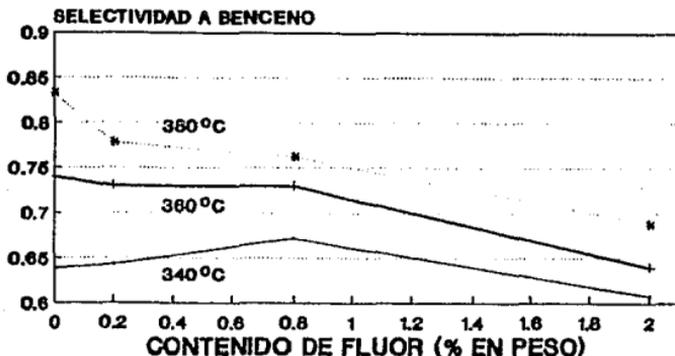
<sup>35</sup>

Gosh A. K., R. A. Kidd, "Fluorine Promoted Catalysts", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1985), Vol. 27, No. 4, p. 540

El benceno se forma como resultado de la reacción de Deshidrogenación. La selectividad para esta reacción, que se muestra en la figura 2.6, descende como función del contenido de flúor. Esto debido al aumento en la selectividad de la reacción de isomerización.

Incrementos en la temperatura causan un aumento en la selectividad para esta reacción y esto es la razón del descenso en la selectividad para la reacción de hidrogenación.

### SELECTIVIDAD A DESHIDROGENACION vs. CONTENIDO DE FLUOR PARA CATALIZADORES CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



VALORES A 360 mln.

FIGURA 2.6

## 2. CARACTERIZACIONES

### 2.1 ESPECIES SULFURADAS

#### 2.1.1 XPS (Espectroscopía de Fotoelectrones utilizando Rayos X)

Utilizando fotones de alta energía (rayos X), es posible extraer de un átomo a los electrones de las capas internas. El análisis de las características de estos electrones (energía cinética que poseen y número de electrones con una energía cinética dada), nos permite obtener información de el estado de oxidación del átomo y sobre la electronegatividad y estado de oxidación de los átomos que se encuentran alrededor del átomo observado (ambiente químico). Dado que los electrones que escapan tienen poca "penetración", el XPS es una técnica esencialmente de superficie, llegando a medir hasta los 50 Å de profundidad.

Un espectro de XPS presenta a la energía cinética (KE, por sus siglas en inglés) o la energía de enlace (BE) que está relacionada a la energía cinética, como abscisa. Y el número de electrones con esa energía como ordenada.

La figura 2.7 muestra los espectros obtenidos de los catalizadores preparados, en la región que corresponde a los niveles 3d del Mo y el 2p del S. Los máximos para el doblete del Mo se encuentran en 229.1 eV (Mo 3d<sub>5/2</sub>) y 232.2 eV (Mo 3d<sub>3/2</sub>) los cuales corresponden a los reportados previamente para el MoS<sub>2</sub>.<sup>36</sup> El nivel 2s del azufre se observa como un hombro en los valores de baja energía del pico debido al nivel 3d<sub>5/2</sub>.

Las energías de enlace correspondientes a los diversos niveles de energía de los átomos presentes en los catalizadores empleados se muestran en la tabla IV. Donde todos los valores reportados se encuentran referidos al pico Al 2p (74.6 eV).

<sup>36</sup> Declerck-Grimée R. I., P. Canneson, R. M. Friedman y J.J. Fripiat, J. Phys. Chem., 82, (1978), 885.

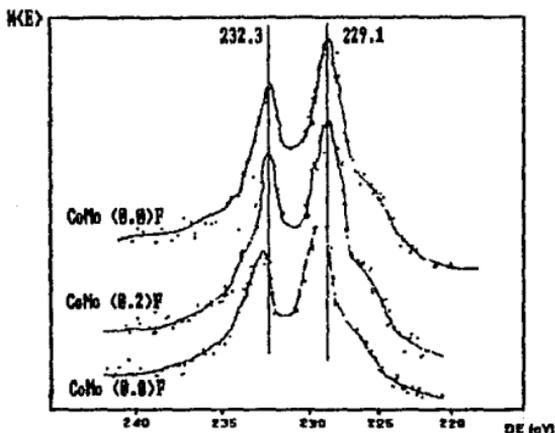


Figura 2.7: Espectro XPS obtenido de los catalizadores  
CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(K)F

TABLA IV ENERGÍAS DE ENLACE (eV) PARA LOS DIVERSOS NIVELES ATÓMICOS DE LOS ÁTOMOS PRESENTES EN LOS CATALIZADORES ESTUDIADOS

| CATALIZADOR  | NIVEL ATÓMICO |                      |       |       |                      |
|--|---------------|----------------------|-------|-------|----------------------|
|  | S 2p          | Mo 3d <sub>5/2</sub> | O 1s  | F 1s  | Co 2p <sub>3/2</sub> |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.0F | 162.6         | 228.9                | 531.4 | ----  | 779.6                |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.2F | 162.7         | 229.4                | 531.6 | 685.3 | 780.7                |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -0.8F | 162.3         | 229.0                | 531.2 | 685.1 | 778.7                |

Un parámetro que debemos observar en XPS es el desplazamiento de las energías de enlace, ya que esto nos indica un cambio en los estados de oxidación y/o la electronegatividad de los átomos que rodean a la especie en observación. Considerando además que el error experimental asignado al aparato utilizado es de 0.5 eV, entonces podemos observar las interacciones que sufren los distintos componentes del catalizador.

Para el azufre en su nivel 2p, el oxígeno (1s), y el flúor (1s) los posibles desplazamientos, si los hay, están enmascarados por el error experimental. Esto indica que no existen estados de oxidación diferentes de los asignados en concentraciones apreciables. Adicionalmente sugiere que no existen interacciones electrónicas entre estos elementos.

Como ya se había mencionado líneas arriba, en el caso del Mo 3d<sub>5/2</sub> el valor de energía de enlace, encontrado experimentalmente de 229.1 eV, se ajusta al reportado para el MoS<sub>2</sub>. Adicionalmente los desplazamientos observados con la adición de flúor no son significativos (menores a 0.5 eV.). Lo cual entonces nos indica que el flúor tampoco presenta un efecto electrónico sobre los átomos de Mo.

Finalmente tenemos el caso del cobalto tenemos que con la adición de flúor se pasa por un máximo en la energía de enlace para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.2F (desplazamiento en BE de 1.1 eV), mientras que el menor valor en BE corresponde al catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8F.

Este comportamiento puede explicarse considerando cambios en la dispersión del Co<sub>2</sub>S<sub>3</sub><sup>37</sup>, si tomamos en cuenta que en este compuesto el cobalto presenta un estado de oxidación diferente y por lo tanto una BE distinta, al presentarse cambios en su dispersión debemos observar que la BE que medimos cambia. Como técnica de superficie, el XPS puede darnos una idea de la abundancia relativa en la superficie del Mo y del promotor Co. Para ello se utilizan las intensidades relativas en XPS, del metal respectivo sobre la intensidad del pico del nivel 2p del Aluminio.

Las gráficas 2.8-2.10 muestran en el eje de las abscisas la relación entre intensidades F 1s/Al 2p, como una medida de la concentración del flúor sobre la superficie de la alúmina. En el eje de las ordenadas tenemos como una medida de la concentración del metal sobre la superficie de la alúmina la relación de intensidades Metal (Mo 3d<sub>5/2</sub> o Co 2p<sub>3/2</sub>) sobre la del pico Al 2p.

---

<sup>37</sup> Matrakis H. K., A. Lycourghiotis, P. Grange y B. Delmon  
Applied Catalysis, vol. 38, (1988), 278.

---

## RELACION DE INTENSIDADES ENTRE Mo/AI Y F/AI PARA LOS CATALIZADORES SOBRE ALUMINA

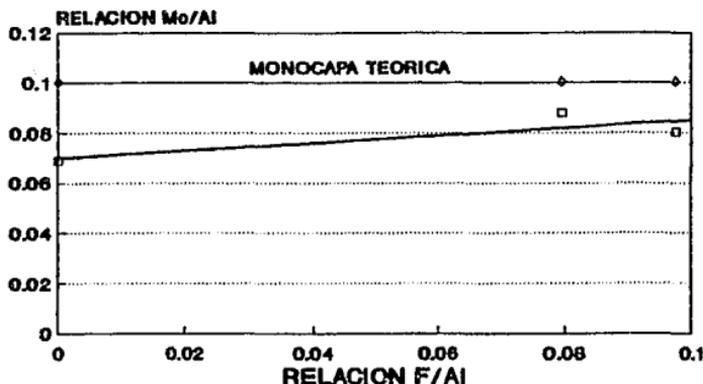


FIGURA 2.8

Para el Mo (figura 2.8) se ha graficado adicionalmente el valor teórico de la monocapa utilizando el modelo de Kerkhoff y Moulijn<sup>38</sup>. Notamos que conforme agregamos flúor la cantidad de Mo en la superficie aumenta. Esto nos indica que con el flúor agregado tenemos una mejor dispersión del Mo.

Como los catalizadores fueron preparados con la cantidad de Mo necesaria para tener una monocapa (2.8 átomos de Mo/nm<sup>2</sup>). Podemos comparar el valor teórico de la relación de intensidades del Mo 3d<sub>5/2</sub>/Al 1s, en la monocapa (=0.102), contra el experimental en función del contenido de flúor.

<sup>38</sup> Kerkhoff F. P. J. M y J. A. Moulijn, J. Phys. Chem., 83, (1979), pp. 1612

Se puede observar que para los catalizadores sin flúor estamos alejados del valor teórico de la monocapa. Sin embargo la adición del flúor nos acerca a la monocapa. Esto nos indica un aumento en la dispersión del Molibdeno. Si se conserva la tendencia observada en los catalizadores eventualmente para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2.0F podemos rebasar el valor predicho de la monocapa.

Desafortunadamente por razones de disponibilidad del equipo no fue posible obtener el espectro de este catalizador. Pero el hecho de rebasar la monocapa indicaría que existe un enriquecimiento de la superficie con Mo, debido probablemente a la segregación del mismo.

Para el cobalto (figura 2.9), notamos un aumento en las intensidades relativas con el aumento del flúor en el catalizador. Lo anterior indica que también esta aumentando la dispersión del Co sobre el catalizador. Dado que la cantidad de Co en todos los catalizadores es muy pequeña, estamos lejos de tener una monocapa.

### RELACION DE INTENSIDADES ENTRE Co/Al Y F/Al PARA LOS CATALIZADORES SOBRE ALUMINA

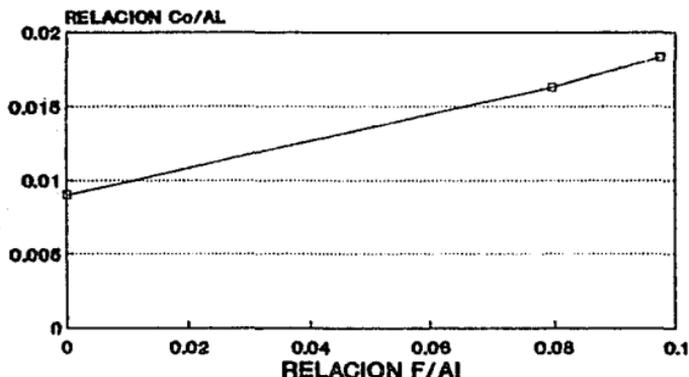


FIGURA 2.9

Por último podemos investigar cual es la relación entre la cantidad de Co a Mo en el catalizador para los diferentes contenidos de flúor.

Para lo cual utilizamos la relación de intensidades Co 2p<sub>5/2</sub>/Al 2p sobre la relación Mo 3d<sub>5/2</sub>/Al 2p. El resultado de esta comparación se muestra en la figura 2.10.

### RELACION DE INTENSIDADES ENTRE Mo/Al Y Co/Al PARA LOS CATALIZADORES SOBRE ALUMINA

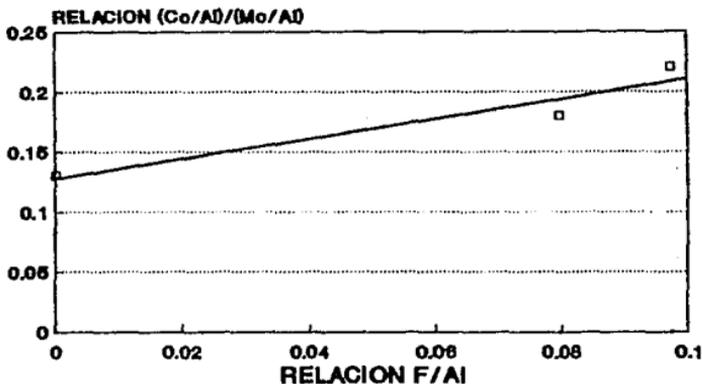


FIGURA 2.10

Esta figura muestra que cuando se incrementa la cantidad de flúor en la alúmina también tenemos más cobalto para cada Molibdeno en la superficie, cuando menos hasta el contenido de 0.8% de flúor.

Existe una alta probabilidad de que este cobalto participe como promotor en el catalizador. Debemos recordar que durante la preparación se agrega cobalto para que se presente en la proporción de 0.3 [Co/(Co+Mo)] de donde el valor teórico Co/Mo es de 0.43. Como podemos observar al agregar flúor no acercamos a este valor pero no llegamos a el lo cual nos indica que parte del cobalto se pierde, quizá en la red de la alúmina.

### 2.1.2 IR DE NO ADSORBIDO

Una de las técnicas que nos pueden dar más información sobre los sitios activos es la quimisorción, mientras que la molécula de NO ha sido una de las más utilizadas para la caracterización de los catalizadores de HDT. Además la espectroscopia del infrarrojo nos da información sobre la manera en que se adsorbe la molécula sobre el sitio activo, con lo cual podemos obtener alguna idea sobre la estructura del mismo.

Se ha aceptado que a temperatura ambiente la molécula de NO puede adsorberse en dos configuraciones: dimérica ( $M-N_2O_2$ ) o dinitrosil [ $M-(NO)_2$ ] a los cuales se les pueden asignar los dobletes característicos en 1710 y 1800  $cm^{-1}$  39. En la literatura no existe acuerdo con respecto a el y/o los estados de oxidación del Molibdeno al que podemos asignar a estos dobletes. Así mientras algunos los asignan al  $Mo^{4+}$  40,41, otros lo asignan al  $Mo^{3+}$  42. Ambos sitios pueden ser llamados  $Mo^{6+}$  (6<3). La presencia del cobalto hace que nuestro espectro muestre adicionalmente las bandas debidas a la adsorción de NO en  $Co^{2+}$  cuyo máximo se puede localizar en 1800 y 1880  $cm^{-1}$ .

El espectro obtenido para los catalizadores con contenidos de 0.0, 0.2 y 0.8 % de flúor, se muestra en la figura 2.11 donde es claro que el flúor agregado causa un cambio significativo en la intensidad de las bandas y no así un desplazamiento en las mismas.

De acuerdo a la ley de Lambert-Beer manteniendo ciertos parámetros constantes la intensidad en la banda de adsorción de una especie es proporcional a su concentración.

- 
- 39 Hall W. K. , W. S. Millman , J. Phys. Chem., 78, (1979), 427
- 40 Kazusaka A. , R. F. Howe, "Interaction of Nitric Oxide with Supported Chromium, Molybdenum and Tungsten Catalysts", J. Catal., 63, (1980), 453.
- 41 Yao H.C., J. Catal., 70, (1981), 440.
- 42 Valyon J. , W. K. Hall, J. Catal., 84, (1983), 216.
-

En nuestro caso, puesto que se trabaja con muestras sólidas, no podemos realizar un análisis cuantitativo de los sitios que han adsorbido al NO. Pero podemos realizar una comparación entre los catalizadores puesto que todos fueron preparados y trabajados bajo las mismas condiciones.

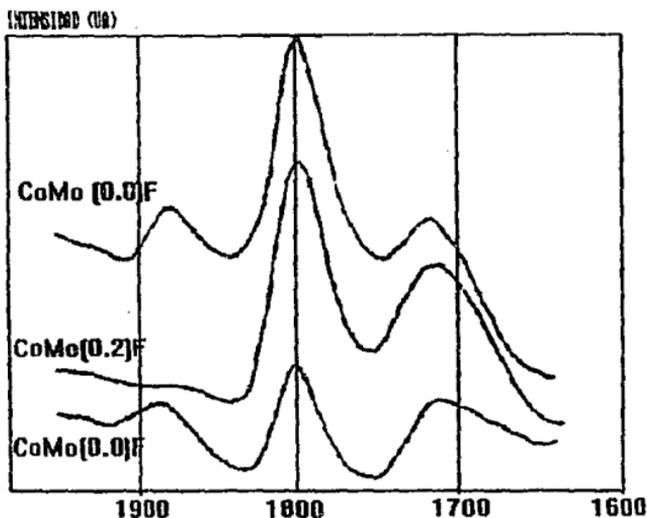


Figura 2.11: Espectro IR obtenido por adsorción de NO en catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(X)\text{F}$

En las figuras 2.12-2.13 se presentan las intensidades en la absorbancia de las bandas características del NO sobre los sitios  $\text{Mo}^{6+}$  (figura 2.12) y  $\text{Co}^{2+}$  (figura 2.13) como función de la cantidad del flúor incorporado al soporte.

En la figura 2.12, la absorbancia se incrementa conforme agregamos flúor y notamos que el máximo se presenta en el catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}(0.8)\text{F}$ .

INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ADSORCION  
PARA EL NO (SOBRE Mo) EN  
CATALIZADORES CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

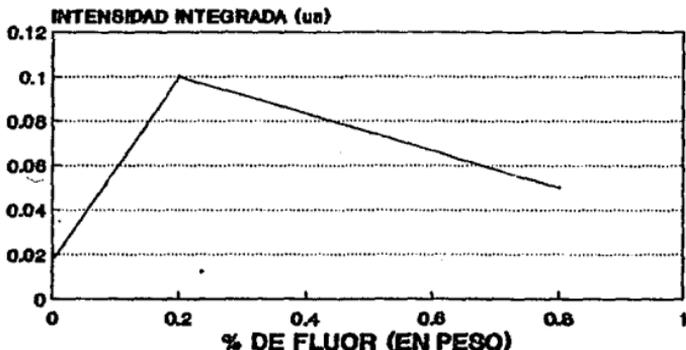


FIGURA 2.12

Esto nos indica que la cantidad de sitios activos se incrementa con el flúor en el soporte. Existe consenso sobre la naturaleza del sitio activo en las reacciones de HDT y se piensa que este es el Mo<sup>4+</sup><sup>43</sup>. En contraste no esperamos tener especies Mo<sup>2+</sup> en el catalizador. Lo anterior indica que al agregar flúor tenemos más sitios activos expuestos en el catalizador, sitios que se presentan en los bordes de los cristales.

Para la figura 2.13 notamos un máximo para 0.2 % de flúor. Como en esta figura se gráfica la absorbancia en los sitios Co<sup>2+</sup>, esto puede interpretarse como un aumento del cobalto disponible para actuar como promotor en el catalizador.

<sup>43</sup> Ratnasamy P. y S. Sivasankar, " Structural Chemistry at Co-Mo Alumina Catalysts", Catal. Rev.-Sci. Eng., Vol 22, No. 3, (1980), 417.

## INTENSIDAD DE LAS BANDAS DE ABSORCIÓN PARA NO (SOBRE Co) EN CATALIZADORES CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

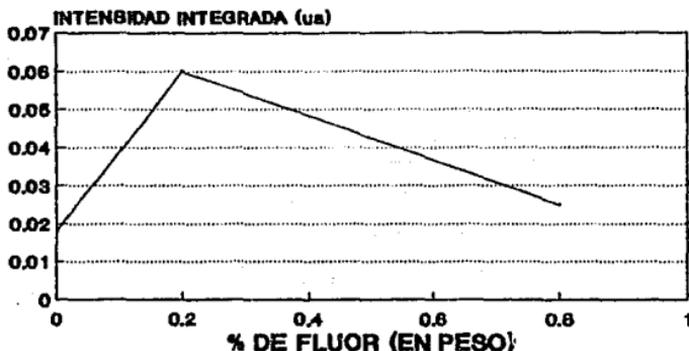


FIGURA 2.13

## 2.2 ESPECIES OXIDADAS

### 2.2.1 DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA

Se determinó el área específica de los precursores oxidados utilizando el método BET dinámico, los resultados se encuentran resumidos en la tabla VII.

La tabla anterior nos muestra que el área desciende conforme agregamos flúor. Esto es consecuencia del método de preparación utilizado, pues es de esperar que el  $NH_4F$  disuelva la superficie de la alúmina (por efecto del pH) provocando posiblemente un aumento en el diámetro promedio de los poros. Este aumento en el diámetro de poros trae consigo una disminución en el área superficial.

Tabla VII: DETERMINACION DEL AREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-XF POR EL METODO DE BET

| CLAVE CATALIZADOR                                   | % F | Area m <sup>2</sup> /g <sub>cat.</sub> |
|---|-----|--|
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.0F | 0.0 | 190                                    |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.2F | 0.2 | 182                                    |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 0.8F | 0.8 | 182                                    |
| CoMo/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 2.0F | 2.0 | 177                                    |

### 2.2.2 XRD (DIFRACCION DE RAYOS X).

Utilizada principalmente para determinar las fases de un cristal, la difracción de rayos X, nos permite la identificación de las fases presentes. Para lo cual se comparan las líneas de difracción obtenidas de un catalizador dado, con las de los compuestos puros.

En los espectros de rayos X obtenidos de los catalizadores probados, las únicas líneas que pueden observarse corresponden a las características de la  $\gamma$ -Alúmina. Por lo tanto no se detectaron otras estructuras cristalinas, en la escala de detección de los rayos X, cristales de 4 nm, de compuestos como el AlF<sub>3</sub>, MoO<sub>3</sub> o Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

### 2.2.3 ACIDEZ

La importancia de la acidez en las reacciones químicas es ampliamente conocida, por otra parte la influencia de las características del soporte (la distribución de los grupos OH) sobre la actividad de los catalizadores de HDT también ha sido estudiada<sup>44</sup>. Para observar los cambios en la acidez del soporte y de los precursores oxidados se escogió la termodesorción de amoniaco.

44 Llambias G., S. Mendioroz, F. Ania, A. Lopez-Agudo, "Influence of the Alumina Characteristic on the Structure and Hydrodesulfurization Activity of Supported Ni-Mo Catalysts", Appl. Catal., Vol. 8, (1983), 347.

La dependencia anteriormente señalada se muestra en la figura 2.14. Tal y como se esperaba la adición de flúor incrementa la acidez. La posterior deposición del Molibdeno provoca a su vez un nuevo aumento en la acidez, lo cual esta de acuerdo con la literatura <sup>45,46</sup>. Finalmente la adición de cobalto provoca una caída en la acidez, pues la adición de Co a Mo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> destruye los sitios ácidos de Brønsted asociados a la fase MoO<sub>3</sub> <sup>47,48</sup>.

### CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE AMONIACO

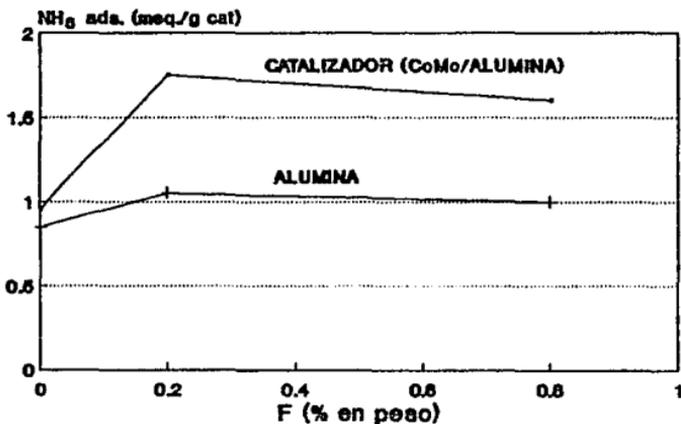


FIGURA 2.14

- 45 Tejuca L.E. , G. H. Rochester, A. Lopez Agudo, J. L. Garcia Fierro, J. Chem. Soc. Faraday Trans. L, vol. 79, (1983), 2543.
- 46 Schrader G.L. y C. P. Cheng, J. Phys. Chem., vol. 87, (1983), 3675
- 47 Boorman P.M. , R. A. Kidd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, J. Catal., vol. 96, (1985), 115
- 48 Schrader G. L. y G. P. Cheng, op. cit.

### 2.2.4 DRS (ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV)

Esta técnica mide la señal óptica resultado del espectro de luz (UV) dispersado por una muestra de catalizador. Las frecuencias de absorción son características de ciertos arreglos de moléculas y el ambiente que las rodea.

Desafortunadamente aún los espectros obtenidos de los compuestos puros producen picos demasiado anchos para su estudio y en los catalizadores encontramos siempre este problema. Como resultado esta técnica es, en el mejor de los casos semicuantitativa. Para nosotros la información que esperamos obtener al utilizar esta técnica son los ambientes de coordinación del Molibdeno y cobalto en nuestros catalizadores.

#### 2.2.4.1. MOLIBDENO

De acuerdo a los métodos de preparación utilizados y la carga usada; en nuestro precursor el estado de oxidación del Molibdeno con mayor concentración es el VI. Este Mo<sup>VI</sup> puede presentarse en coordinación tetrahédrica [Mo<sup>VI</sup>(T)] o en coordinación octahédrica [Mo<sup>VI</sup>(O)], para la cual el Mo puede encontrarse como algún compuesto en el catalizador o como MoO<sub>3</sub> segregado de la superficie. Las bandas características del Mo se muestran en la tabla V. 49,50 .

El espectro obtenido de los catalizadores soportados sobre alúmina se muestra en las figuras 2.15, para la zona del espectro entre 200 y 1000 nm y la 2.16 para 1000-1800 nm.

- 
- 49 Gajardo P. , P. Grange, B. Delmon, "Structure of Oxide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalysts: an XPS and DRS Study" *J. Catal.*, vol. 63, pp. 201
- 50 Prallud H., "Difuse Reflectance Spectra Of Molybdenum Ion Supported by Magnesia,  $\gamma$ -Alumina or Silica", *J. Less-Common Metals*, vol. 57, (1977), 387
-

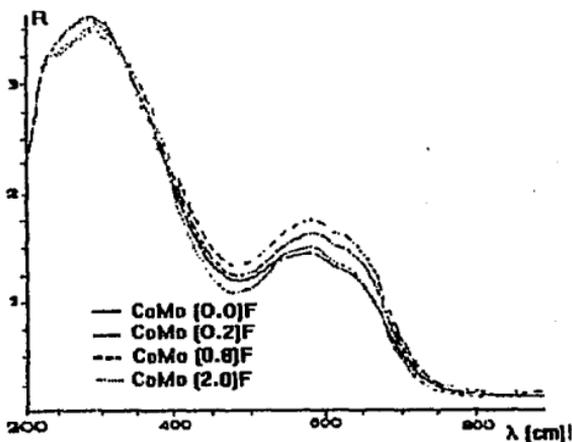


FIGURA 2.15: ESPECTRO DRS OBTENIDO PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ALUMINA

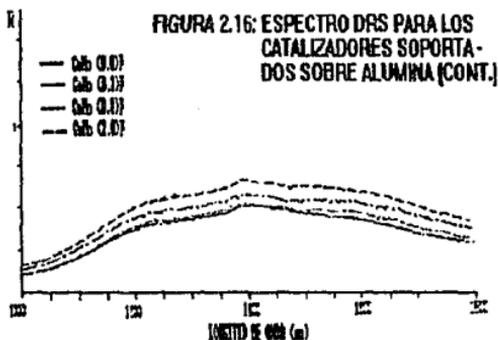


FIGURA 2.16: ESPECTRO DRS PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE ALUMINA (CONT.)

COMUNICACION No. 1000, 1968

TABLA V BANDAS CARACTERISTICAS DE LAS ESPECIES DE MOLIBDENO SOBRE ALUMINA EN DRS

| COORDINACION DEL MOLIBDENO | REGION DEL ESPECTRO (nm) | COMPUESTO MODELO   |
|----------------------------|--------------------------|--|
| Mo <sup>VI</sup> (T)       | 225-240                  | (MoO <sub>4</sub> ) <sup>2-</sup>                                    |
|                            | 250-260                  |  |
| Mo <sup>VI</sup> (O)       | 225-240                  | (Mo <sub>7</sub> O <sub>24</sub> ) <sup>4-</sup><br>MoO <sub>3</sub> |
|                            | 290-330                  |  |
|                            | 300-400                  |  |

De acuerdo a la tabla V, las regiones del espectro en las cuales estamos interesados cuando estudiamos al Molibdeno representan la región comprendida entre 225-400 nm. Por otra parte en el espectro obtenido existe una banda de absorción bastante ancha (200-450 nm) cuyo máximo de adsorción se encuentra alrededor de los 300 nm.

Para intentar obtener alguna información respecto a los estados de coordinación del Molibdeno, podemos utilizar las intensidades de las bandas enumeradas en la tabla V. Sin olvidar que por las características de la técnica, la información obtenida es cualitativa.

Evidentemente la zona de 225-240 no nos es útil para los fines de comparación de que estamos hablando pues en ella tenemos la contribución de las dos coordinaciones del Molibdeno. Además tenemos un traslape entre los dos posibles compuestos modelo en coordinación octahédrica y en estas condiciones solo nos es posible el relacionar al Mo<sup>VI</sup>(T) con el Mo<sup>VI</sup>(O). La figura 2.17 nos muestra los resultados de esta comparación.

Para realizar esta figura se toman los valores de absorbancia en 255 nm para Mo<sup>VI</sup>(T) y 300 nm para Mo<sup>VI</sup>(O) y finalmente se calcula la relación de intensidades Mo<sup>VI</sup>(T)/Mo<sup>VI</sup>(O). Como se puede apreciar dentro de la sensibilidad de la técnica no se observan variaciones apreciables.

## RELACION $\text{Mo(T)}/\text{Mo(O)}$ PARA PRECURSORES OXIDADOS COMO FUNCION DEL FLUOR AGREGADO

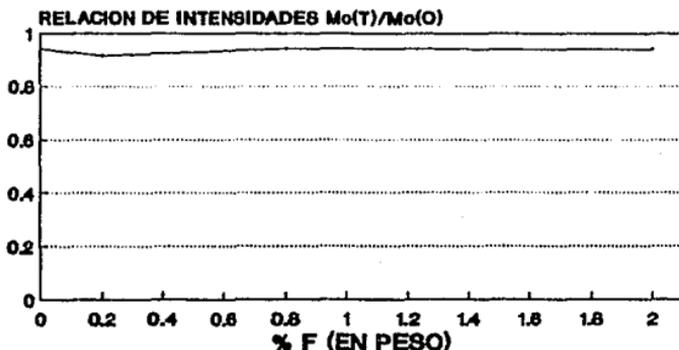


FIGURA 2.17

### 2.2.4.2 COBALTO

En cuanto al metal promotor, y en el precursor oxidado del catalizador podemos encontrar cobalto en dos estados de oxidación que son cobalto (II) y cobalto (III), que representamos como  $\text{Co}^{\text{II}}$  y  $\text{Co}^{\text{III}}$  respectivamente. En especial todo el  $\text{Co}^{\text{III}}$  y una parte del  $\text{Co}^{\text{II}}$  los localizamos en la especie química  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Además el  $\text{Co}^{\text{II}}$  tiene dos coordinaciones posibles: la tetrahédrica [ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$ ] y la octahédrica [ $\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})$ ], mientras que el  $\text{Co}^{\text{III}}$  sólo presenta coordinación octahédrica [ $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})$ ].

De acuerdo a Gajardo y cols.<sup>51</sup> las bandas de absorción características y los compuestos que absorben en estas bandas se muestran en la tabla VI.

<sup>51</sup> Gajardo P. et. al., op. cit.

TABLA VI BANDAS CARACTERISTICAS DE LAS ESPECIES DE COBALTO SOBRE ALUMINA EN DRS.

| COORDINACION DEL COBALTO           | REGION DEL ESPECTRO (nm)    | COMPUESTO MODELO                            |
|------------------------------------|-----------------------------|---|
| $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$  | 500-700                     | Co en ambiente de $\text{CoAl}_2\text{O}_4$ |
| $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$  | 1000-1840                   | $\text{CoAl}_2\text{O}_4$                   |
| $\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})$  | 300-700                     | $\text{Co}_3\text{O}_4$                     |
| $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})$ | 400<br>650-900<br>1000-1840 | $\text{Co}_3\text{O}_4$                     |

Para poder describir el comportamiento del cobalto como función del flúor agregado se utiliza la región del espectro entre los 400 y los 1840 nm.

En la figura 2.15 se presenta el espectro obtenido experimentalmente en el podemos observar dos bandas de absorción. La primera corresponde a la zona 200-400 y de ella ya hablamos al estudiar al Molibdeno líneas arriba.

La segunda banda de absorción corresponde a 500-700 nm. De acuerdo a la tabla VI en esta región podemos encontrar  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})$  y  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})$ . De las anteriores el cobalto en coordinación octahédrica corresponde al  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Sin embargo las bandas de absorción que se presentan son características del triplete debido al  $\text{Co}(\text{T})$ <sup>52</sup>, (500-700). Y en consecuencia podemos pensar que el comportamiento en esta zona es debido principalmente a esta última coordinación.

La figura 2.16 representa la región del espectro entre 1000-1800 nm y la característica de esta región es una banda de absorción bastante ancha a lo largo de toda la región observada. En esta zona también se presentan las contribuciones del  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$  y del  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})$ . Pero no contamos con elementos para distinguir unas de otras.

<sup>52</sup> ver Gajardo P., et. al., op. cit. p. 206

Para intentar establecer los posibles efectos en la coordinación del cobalto provocados por la presencia del flúor, podemos relacionar las intensidades del  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$  y  $\text{Co}(\text{O})$ , esta última representante del  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Para lo cual escogemos el máximo en el triplete del  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})$  en 597 nm contra la 400 nm que representa una zona con un máximo para  $\text{Co}^{\text{III}}(\text{O})$  y con contribución del  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{O})$ . Esta comparación se puede ver en la figura 2.18

### RELACION $\text{Co}(\text{T})/\text{Co}(\text{O})$ PARA PRECURSORES OXIDADOS COMO FUNCION DEL FLUOR AGREGADO

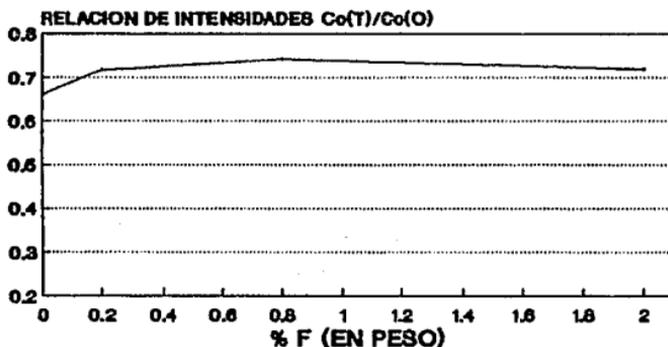


FIGURA 2.18

En la gráfica 2.18 tenemos como ordenadas la relación  $\text{Co}^{\text{II}}(\text{T})/\text{Co}(\text{O})$  y como abscisas el porcentaje de flúor en el soporte. Encontramos un máximo en el contenido de flúor de 0.8%. lo cual nos indica que para este precursor oxidado tenemos la concentración de  $\text{Co}_3\text{O}_4$  mínima.

Discutamos la relación entre la coordinación del Co en los precursores oxidados y las fases activas en HDS. Se sabe que el  $\text{Co}_3\text{O}_4$  después de la etapa de activación da como resultado el  $\text{Co}_9\text{S}_8$  que presenta poca actividad en HDS.

La coordinación tetrahédrica se asigna a Co en ambiente de CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Podemos esperar que la formación de esta especie es resultado de la penetración del cobalto en la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Dado que el cobalto relacionado con esta especie, CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, aumenta con el contenido de flúor. en contraste Lo Jacono<sup>53</sup> propone que el complejo Mo<sup>VI</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> favorece que el cobalto se deposite en su vecindad, formando una estructura muy parecida al CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Como resultado del análisis anterior se tiene para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0.8% F, una menor cantidad de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> además de un aumento en el Co<sup>II</sup>(T).

Se debe señalar que aunque no existe evidencia en el espectro de especies Co<sup>II</sup>(O), que no corresponden al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, no es posible el excluir su presencia. De hecho cuando ambas especies de Co<sup>II</sup> [Co<sup>II</sup>(T) y Co<sup>II</sup>(O)] están presentes, las bandas más fuertes de Co<sup>II</sup>(T) cubren a las bandas de Co<sup>II</sup>(O)<sup>54</sup>. Comparando con los resultados obtenidos al utilizar las técnicas de XPS y DRS podemos señalar que si bien se presenta el fenómeno de pérdida de cobalto en la red de la alúmina, tenemos, cuando agregamos flúor más cobalto en disponibilidad de actuar como promotor.

<sup>53</sup> Lo Jacono M., M. Gimino, G.C.A. Schiut, Gaz Chim. Ital., vol.103, (1973), p. 1281

<sup>54</sup> Ashley J. H. y P. C. H. Mitchel, J. Chem. Soc., A, (1968), 2861.

## B. DISCUSION.

### B.1 LOS SITIOS ACTIVOS Y LA ACTIVIDAD CATALITICA.

Desde hace tiempo se sabe que la actividad catalítica de los catalizadores de HDT se encuentran en los microcristales de  $\text{MoS}_2$ , dispersos adecuadamente sobre el soporte. Más aún se han identificado los bordes del cristal con los sitios activos en el catalizador.

También se ha sugerido<sup>55</sup> que los sitios activos para las reacciones de HDS y HYD son distintos; correspondiendo los sitios en las esquinas del cristal a la reacción de HDS y los sitios de las orillas a la HYD.

Utilizando la idea anterior y el modelo geométrico de los catalizadores de HDT propuesto por Kasztelan<sup>56</sup> (ver apéndice II), se intentará dar una explicación cualitativa del comportamiento en las reacciones de HDS y HYD para los catalizadores estudiados.

En base al modelo propuesto la relación de actividades  $A_{\text{HDS}}/A_{\text{HYD}}$  puede representarse como la razón entre los sitios activos para cada reacción  $M_x/M_r$ , ( $X = \text{HYD}$  o  $\text{HDS}$ ) por lo tanto analizando como cambian estas relaciones podemos describir los cambios en la actividad.

### B.2 LA DISPERSION Y LOS SITIOS ACTIVOS.

Los resultados obtenidos con el uso XPS y IR-NO para los catalizadores soportados sobre alúmina indican que la adición de flúor provoca un aumento en la dispersión del Mo. Este aumento en la dispersión se presenta por alguna de las dos opciones:

- Disminución en el número de capas que forman el cristal.
- Formación de cristales más pequeños, para una cantidad de molibdeno constante.

<sup>55</sup> Muralidhar G., F. E. Massoth y J. Sabtal, ACS Dev. Pet. Chem. Prep., vol. 27, (3), (1982), 343

<sup>56</sup> Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot y J.P. Bonelle Bull. Soc. Chim. Belges., vol. 93, nos. 8-9, (1984), 807

Aunque ambas opciones ocurren simultáneamente con la finalidad de explicar lo que sucede se tratan por separado.

Si se presenta la opción a), disminución en el número de capas manteniendo el mismo tamaño del cristal, la consecuencia es el aumento en el número de sitios activos. Como ejemplo veamos lo que ocurre con un cristal de dos capas, para mantener el mismo tamaño de cristal se deben formar dos cristales. Entonces el número de sitios activos es el doble pero la relación  $M_x/M_r$  se mantiene constante. Esto debe provocar un aumento proporcional en la velocidad de reacción.

La opción b) indica la formación de cristales más pequeños (sin alterar el número de capas). Considerando que independientemente del tamaño del cristal el número de sitios activos para HDS (sitios de las esquinas) es constante e igual a seis.

Tenemos que al disminuir el tamaño de los cristales aumenta el número de sitios de HDS, en detrimento de los sitios de HYD y el Molibdeno basal, pues para tener cristales más pequeños manteniendo la misma cantidad de molibdeno se requiere hacer más cristales.

El límite se presentaría cuando se tuvieran, si existen, cristales monoatómicos donde todo el molibdeno presente sería un sitio de HDS y no estarían presentes sitios de HYD y molibdeno basal.

### B.3. EFECTOS CAUSADOS POR LA PRESENCIA DEL FLUOR

#### B.3.1 EFECTO DEL FLUOR EN LA ACTIVIDAD EN HDS.

Con los resultados de las caracterizaciones efectuadas y la discusión anterior trataremos de explicar cualitativamente la forma de la curva de actividad obtenida en la reacción de HDS.

Ya se ha señalado que los resultados de XPS (fig. 2.8) indican un aumento en la dispersión de los cristales de  $MoS_2$ , que va seguida de un posible descenso para el catalizador con 2% de flúor.

Este resultado se confirma con el IR-NO, (fig. 2.12) que nos muestra un existe aumento en la cantidad de sitios activos conforme agregamos flúor, y donde tenemos un máximo en 0.2 %

Ya en el inciso anterior concluimos que un aumento en la dispersión provoca un aumento en la relación  $Mo/Mt$  y por consiguiente un aumento en la actividad para HDS.

Este aumento en la actividad se cumple hasta llegar al catalizador con  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-(0.8) F$  (fig. 2.1), presentandose despues un descenso de la misma.

Tenemos un tercer efecto por el cual podemos explicar la caída en la actividad. Este es la segregación del  $MoO_3$ , este compuesto despues de la activación forma  $MoS_2$  que como se encuentra en forma másica presenta una baja área catalítica.

Recordemos que los resultados de XPS sugieren que al agregar flúor, se provoca la segregación de  $MoO_3$ . De acuerdo a lo anterior, un aumento en la dispersión tiene como resultado invariabilmente un aumento en la actividad en HDS. Mientras que la posterior formación de  $MoO_3$  provoca una disminución en la dispersión, y por lo tanto una caída en la actividad. Este comportamiento es el que se presenta en la reacción de HDS de los catalizadores  $CoMo/\gamma-Al_2O_3-(X)DF$ .

Existe una aprante contradicción entre el IR y las otras técnicas de caracterización. Con IR-NO tenemos un máximo en la intensidad para el catalizador 0.2% (fig. 2.12 y 2.13).

Si en este catalizador tenemos el máximo de sitios activos ¿Por qué entonces no es el más activo?

La respuesta la obtenemos recordando que el XPS nos muestra que la mejor dispersión esta en 0.8% F. Además la DRS nos muestra que en este mismo catalizador tenemos un mínimo en el cobalto "disponible" para actuar como promotor.

### B.3.2 EFECTO DE LA ADICION DE FLUOR EN LA REACCION DE HYD

Para describir el comportamiento en la reacción de HYD requerimos conocer cuantos molibdenos se pueden presentar en las orillas de los cristales, a fin de actuar como sitios activos en la reacción de HYD.

En general, los catalizadores soportados sobre alúmina presentan cristales cuya longitud promedio es 5-6 nm (Cf. <sup>57</sup>).

Un calculo sencillo nos dice que podemos esperar que  $10 < n < 7$  ( $n$ =número de átomos de Molibdeno por lado en el cristal hexagonal). Esto nos indica que es factible el esperar que un aumento en la dispersión cause un aumento en la actividad en HYD. En contraste si la dispersión es muy alta, para cristales pequeños ( $n < 2$ ) ya no tenemos sitios en las orillas (Mo) y entonces desaparece la actividad en HYD.

Se concluye que un aumento en la dispersión tendría como consecuencia en HYD, un aumento en la actividad seguido de un descenso. Considerando el efecto de la segregación que ocasiona también un descenso en la actividad de HYD.

Para la reacción de HYD del ciclohexeno, se espera que un aumento en la dispersión cause un aumento en la actividad y finalmente un descenso en la misma, por la formación de MoO<sub>3</sub>.

El comportamiento anterior se muestra efectivamente en los catalizadores estudiados, pero en alta presión y en operación intermitente<sup>58</sup>. Con fines de comparación este comportamiento se muestra en la figura 2.19. Donde adicionalmente se muestran los resultados para presión atmosférica.

La diferencia quizá puede explicarse utilizando la desactivación inicial, como se presenta en el apéndice III.

### B.3.3 INFLUENCIA DEL FLUOR EN EL CATALIZADOR.

Con base en los resultados de XRD, puede decirse que el flúor agregado esta bien disperso. Mientras que el XPS elimina la posibilidad de la formación de AlF<sub>3</sub>. Esto concuerda con los resultados de Okamoto e Imanaka<sup>59</sup>, quienes muestran que los iones F<sup>-</sup> se encuentran monomolecularmente dispersos en la superficie de la alúmina hasta  $10(10^{18}) \text{ F}^{-} \text{ cm}^{-2}$ . La carga máxima utilizada es de  $13.3(10^{18}) \text{ F}^{-} \text{ cm}^{-2}$  (2.0 % en peso).

<sup>58</sup> Ramirez J., R. Cuevas, A. López-Agudo, S. Mendioroz y J.L.G. Fierro, "Effect of Fluorine on Hydrogenation of Cyclohexene on Ni (or Co)-Mo/AlO Catalysts", Applied Catalysis, vol. 57, (1990), 234.

<sup>59</sup> Okamoto Y. y T. Imanaka, J. Phys. Chem., Vol. 92, (1988), p. 7102

COMPORTAMIENTO A ALTA Y BAJA  
PRESION EN LOS CATALIZADORES  
CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

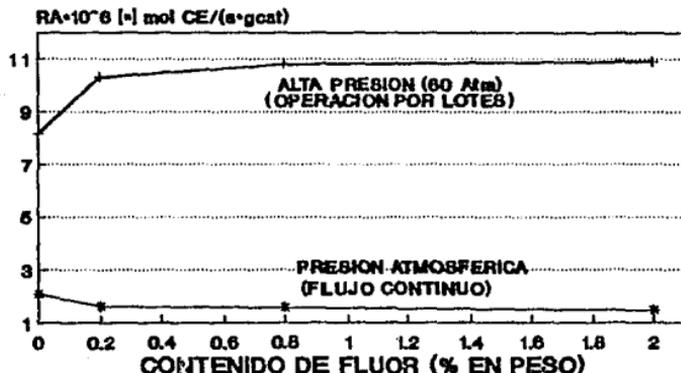


FIGURA 2.19

Así mismo los resultados obtenidos en XPS no indican alguna influencia electrónica del F sobre el Mo, o sobre el Co. Con esto se elimina la posibilidad de que el Flúor provoque algún efecto electrónico en el catalizador.

Los mismos resultados de XPS, además de los obtenidos utilizando adsorción de NO-IR nos muestran que el flúor tiene un marcado efecto en la dispersión de la fase activa. Adicionalmente el DRS nos muestra que existen grandes cambios en la coordinación de los precursores oxidados. Lo anterior nos indica que el flúor presenta un efecto geométrico sobre el catalizador, alterando la dispersión y la coordinación de las especies precursoras del catalizador.

#### B.3.4 LA ADICION DE FLUOR Y LA DISPERSION DEL MOLIBDENO.

La técnica del XPS, una técnica de superficie, nos muestra una mejor dispersión del Mo al incorporar flúor.

Sin embargo si se continua el aumento en el contenido de flúor podemos eventualmente sobrepasar la monocapa teórica lo cual indicaría una inhomogeneidad, debida a Mo segregado en la superficie. Como la molécula de NO se adsorbe en los sitios Mo<sup>δ+</sup>, ya sea que se encuentren dentro de los poros o fuera en la superficie, tenemos la seguridad que el aumento de dispersión se da en todo el catalizador.

Existen dos explicaciones tentativas sobre como el flúor causa una mejor dispersión del catalizador.

La primera se basa en la solubilización de la alúmina durante la etapa de impregnación con NH<sub>4</sub>F.

Durante esta etapa tenemos en solución una fracción de cationes Al<sup>3+</sup>, provenientes de la disolución de la alúmina por efecto del pH, los cuales permanecen en solución hasta que se elimina el agua por evaporación.

Durante el secado los iones vuelven a precipitarse como Al(OH)<sub>3</sub>, cubriendo la superficie de la alúmina. La calcinación a 450 °C (723 K) provoca la descomposición del Al(OH)<sub>3</sub> formando una superficie de alúmina nueva.

Esto crea nuevos sitios de adsorción para el Molibdeno y el cobalto que se impregnan después.

Basándose en que la distribución de estos sitios de adsorción es distinta en superficies nuevas y las originales en la alúmina, podemos decir que se altera la dispersión de las especies que depositamos. Llamaremos a este modelo el de solubilización-precipitación.

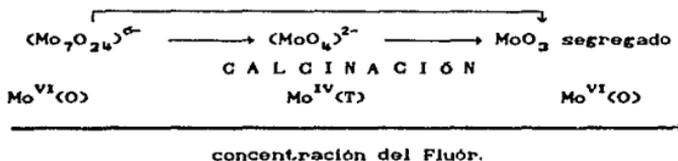
El otro propuesto por R. Cuevas<sup>60</sup>, basado en los fenómenos que se presentan durante la impregnación, indica que el flúor reduce el crecimiento de los cristales de Molibdeno durante la impregnación. Este modelo sera llamado modelo de dispersión inducida.

---

<sup>60</sup> R. Cuevas, "Catalizadores de Hidrot ratamiento", tesis Lic., UNAM, FES-C. 1989. 58

De acuerdo a Praulud <sup>61</sup> y Massoth <sup>62</sup>, durante la etapa de impregnación tenemos la presencia del ión  $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$  [ $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})$ ] a partir del cual se crea por depolimerización el  $(\text{MoO}_4)^{2-}$  [ $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{T})$ ].

Utilizando el modelo de dispersión inducida podemos ver como cambia la coordinación de las especies de Molibdeno en función del contenido de flúor, en catalizadores con el mismo contenido de Molibdeno y utilizando el mismo método de preparación.



El proceso anterior esta apoyado por las siguientes observaciones experimentales :

a) Utilizando una impregnación por vía húmeda García Fierro <sup>63</sup> muestra que la adición de flúor evita la fijación de especies poliméricas.

b) El aumento de dispersión en el catalizador, una fase altamente dispersa proviene del aumento en la cantidad de  $(\text{MoO}_4)^{2-}$ . Ng sostiene que este último ión es el precursor de las fases más activas en HDS <sup>64</sup>.

c) Adicionalmente, en el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.2)F, en DRS de los precursores oxidados muestra un aumento en el CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

<sup>61</sup> Praulud H., J. of Less. Comm. Metals, 57, (1977), 396

<sup>62</sup> Massoth F. E., Advances in Catalysis, vol. 27, 279

<sup>63</sup> G. Fierro J.L., A. Lopez-Agudo, L.G. Tejuca, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, vol. 81, (1985), 1203.

<sup>64</sup> Ng K. Y. S. y E. Gulari, J. Catal., Vol. 95, (1985), 275

Esto significa que muy posiblemente estamos perdiendo Co en la red de la alúmina lo cual es un resultado indirecto del aumento en la dispersión del Molibdeno.

d) Los resultados de XPS y IR-NO muestran que simultaneamente a el aumento en la dispersión existe un aumento en la concentración superficial de Mo, el cual puede eventualmente revasar la monocapa teórica.

El Mo en exceso solo puede presentarse por el MoO<sub>3</sub> segregado. Catalizadores a los cuales no se ha agregado promotor (Mo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) muestran este efecto <sup>65</sup> donde se observa que el aumento en el contenido de flúor aumenta la segregación.

e) Aunque en el espectro DRS obtenido experimentalmente no puede verse claramente la influencia del flúor sobre los estados de coordinación del Molibdeno, Shimada <sup>66</sup> sostiene que agregados de Molibdeno con estructura octahédrica pueden ser los precursores de los sitios activos para la reacción de rompimiento (HYC) (sic.). No podemos olvidar la relación que existe entre la isomerización y el HYC. Si Shimada esta en lo correcto, el aumento en la velocidad de isomerización en función del contenido de flúor, nos indica un aumento en las especies octahédricas (MoO<sub>3</sub>).

Sin embargo debemos señalar que en las condiciones actuales no podemos predecir cuantitativamente el cambio de especies (Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>)<sup>6-</sup> a (MoO<sub>4</sub>)<sup>2-</sup>.

Por último se debe señalar que el modelo de dispersión dirigida, predice una disminución en la cantidad de Molibdeno fija a la alúmina. Se puede encontrar bibliografía sobre este efecto <sup>67</sup>.

<sup>65</sup> Ramirez J., R. Cuevas, A. Lopez-Agudo, S. Memdioroz y J.L.G. Fierro, Appl. Catal., vol. 57, (1990), 231

<sup>66</sup> Shimada H., et. al. J. Catal., vol 110, (1988), 283

<sup>67</sup> Mulcahy F.M., M. Houalla y D.M. Hercules, "The Effect of the Isoelectric Point on the Adsorption of Molybdates on Fluoride

Ya en el inciso anterior concluimos que un aumento en la dispersión provoca un aumento en la relación  $\text{Mo}/\text{M}$  y por consiguiente un aumento en la actividad para HDS.

Este aumento en la actividad se cumple hasta llegar al catalizador con  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-(0.8)}$  F (fig. 2.1), presentandose después un descenso de la misma.

Tenemos un tercer efecto por el cual podemos explicar la caída en la actividad. Este es la segregación del  $\text{MoO}_3$ , este compuesto después de la activación forma  $\text{MoS}_2$  que como se encuentra en forma másica presenta una baja área catalítica.

Recordemos que los resultados de XPS sugieren que al agregar flúor, se provoca la segregación de  $\text{MoO}_3$ . De acuerdo a lo anterior, un aumento en la dispersión tiene como resultado invariablemente un aumento en la actividad en HDS. Mientras que la posterior formación de  $\text{MoO}_3$  provoca una disminución en la dispersión, y por lo tanto una caída en la actividad. Este comportamiento es el que se presenta en la reacción de HDS de los catalizadores  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CXF}$ .

Existe una aprante contradicción entre el IR y las otras técnicas de caracterización. Con IR-NO tenemos un máximo en la intensidad para el catalizador 0.2% (fig. 2.12 y 2.13).

Si en este catalizador tenemos el máximo de sitios activos ¿Por qué entonces no es el más activo?

La respuesta la obtenemos recordando que el XPS nos muestra que la mejor dispersión esta en 0.8% F. Además la DRS nos muestra que en este mismo catalizador tenemos un mínimo en el cobalto "disponible" para actuar como promotor.

### B.3.2 EFECTO DE LA ADICION DE FLUOR EN LA REACCION DE HYD

Para describir el comportamiento en la reacción de HYD requerimos conocer cuantos molibdenos se pueden presentar en las orillas de los cristales, a fin de actuar como sitios activos en la reacción de HYD.

En general, los catalizadores soportados sobre alúmina presentan cristales cuya longitud promedio es 5-6 nm (Cf. <sup>57</sup>).

Para explicar este efecto debemos recordar el modelo de adsorción por doble capa eléctrica propuesto por Brunelle. Como la adición del flúor a la alúmina provoca un descenso en el PI de la misma, al preparar los catalizadores a partir de la misma solución impregnante (HMA<sub>(aq)</sub>, pH=5.5) debemos esperar una mayor proporción de la superficie de la alúmina cargada negativamente, conforme aumenta el contenido de flúor.

Como la especies de Molibdeno en solución tienen carga negativa, es difícil que se fijen a la alúmina durante la impregnación. El origen del MoO<sub>3</sub> segregado es el Molibdeno cuyas especies en solución no se fijaron a la superficie de la alúmina.

### B.3.5 EFECTOS SOBRE LA DISPERSION DEL COBALTO

Para hablar sobre los efectos que presenta el flúor sobre la dispersión de cobalto, debemos conservar en mente las posibles especies que de este metal podemos encontrar sobre el catalizador. Tenemos Co que durante la etapa de preparación pasa a formar parte de la red de la alúmina formando el compuesto CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También podemos encontrar sobre la alúmina cobalto como óxido, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Finalmente tenemos el cobalto que puede actuar como promotor.

Las técnicas de caracterización empleadas nos indican la presencia de las tres especies.

De acuerdo a los resultados de la espectroscopia de reflectancia difusa (DRS) tenemos un mínimo en el contenido del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para el catalizador con 0.8 % de flúor.

También tenemos los resultados de XPS que muestran que en la superficie de la alúmina se encuentra más cobalto junto al Molibdeno, cobalto que eventualmente puede llegar a formar parte de los sitios activos.

Y Finalmente tenemos los resultados de IR-NO, dado que el NO se adsorbe unicamente sobre los sitios activos, con esta técnica estamos "valorando" estos mismos.

Los resultados de IR-NO (figura 2.13) muestran que inicialmente, la cantidad de sitios Co<sup>2+</sup> presentes en los catalizadores tiene el minimo en el catalizador CoMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.0)F. Lo cual puede deberse a la perdida de cobalto en la estructura de la Alúmina formando CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, después tenemos un aumento en los sitios Co<sup>2+</sup> para el catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(0.2)F.

Entonces el efecto del flúor sobre la dispersión del cobalto consiste en aumentar la cantidad de Co que se encuentra cerca del Molibdeno, y este cobalto se encuentra disponible para actuar como promotor. Para el catalizador con 0.8 % de flúor, se presenta además un menor cantidad de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> como resultado de lo cual este es el catalizador mejor promovido.

### G. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en el presente capítulo nos muestran que el flúor es un modificador que nos permite regular las características del catalizador de HDT, el agregar flúor al catalizador provoca:

- 1) Cambios en la dispersión del Molibdeno.
- 2) Cambios en la dispersión del metal promotor, el cobalto en nuestro caso.
- 3) La razón principal de estos cambios se presenta durante la etapa de preparación de los catalizadores, o al menos en las etapas en que no se han anclado los precursores oxidados al soporte.  
Pues la presencia del flúor altera la distribución de carga que presenta la alúmina en las condiciones de impregnación y como consecuencia cambian las especies de Molibdeno que se fijan a la alúmina, esto lo vemos como un cambio en la coordinación de el Molibdeno y el cobalto presentes en los precursores oxidados del catalizador.
- 4) Los cambios que promueve el flúor son de carácter geométrico, pero no debemos olvidar que los mayor cambios en la dispersión del cobalto generan sitios activos de mayor calidad.
- 5) Cambios en la actividad del catalizador: Dependiendo de la cantidad de flúor agregada podemos tener una actividad en HDS máxima y un poder hidrogenante reducido o viceversa. La cantidad de flúor agregada también guarda relación con la actividad en isomerización, la cual esta relacionada con la reacción de HYC.

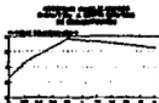


FIGURE 1

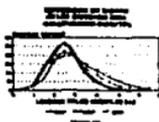


FIGURE 2

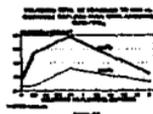


FIGURE 3

### CAPITULO III CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>

CAPITULO III  
CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>-(X)F

En el presente capítulo se presentan los resultados obtenidos para la serie de catalizadores soportados sobre titanio modificada con flúor CoMo/TiO<sub>2</sub>-(X)F, (X= 0.0, 0.2, 0.8 y 2.0 % en peso). Así como la discusión de los mismos. Las pruebas de actividad que se realizaron fueron la HDS del tiofeno y la HYD del ciclohexeno. Además los catalizadores fueron caracterizados por: Microscopía electrónica de alta resolución (HREM), la obtención del espectro de reflectancia difusa (DRS) y la determinación del área superficial por el método BET dinámico.

A. RESULTADOS

1. ACTIVIDAD CATALITICA

1.1 REACCION DE HDS DEL TIOFENO

En las figuras 3.1 y 3.2 se muestran los resultados de actividad de los catalizadores en la reacción de HDS del tiofeno.

En la primera de ellas, figura 3.1, se muestran las curvas de tipo Arrhenius  $\ln(Ra)$  vs.  $1/T$  para cada catalizador, se debe aclarar que estas curvas muestran los catalizadores después del proceso de desactivación. Las energías de activación se encuentran entre 12 Kcal y 15 Kcal, dentro del intervalo reportado en la bibliografía.

La figura 3.2 muestra las actividades de los catalizadores a 300 °C, se puede observar que la adición de flúor produce en términos generales un incremento en la actividad, pasando los valores de actividad de 2.6 hasta 7.6 (=) mol tiofeno/(g<sub>cat</sub>\*seg). Existe un máximo para el catalizador 0.8 F.

**CURVAS TIPO ARRHENIUS PARA  
CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>**

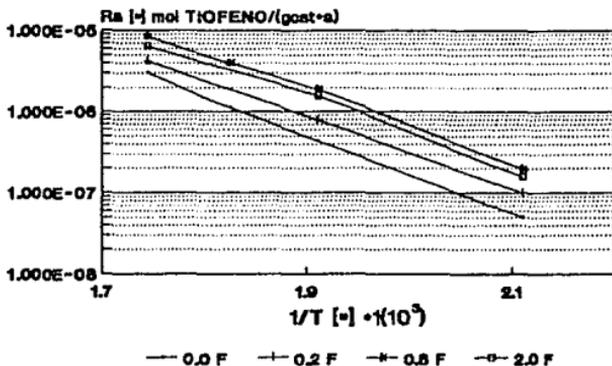


FIGURA 3.1

**ACTIVIDAD CATALIZADORES  
CoMo/TiO<sub>2</sub> A 300°C DESPUES  
DE DESACTIVACION**

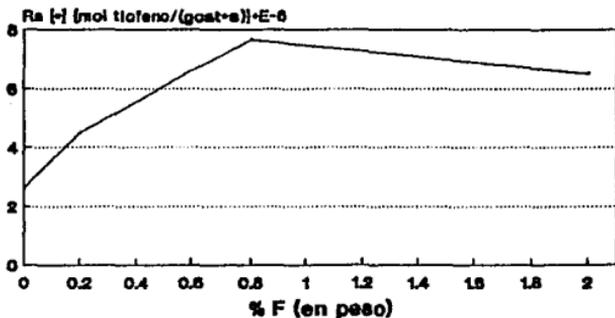


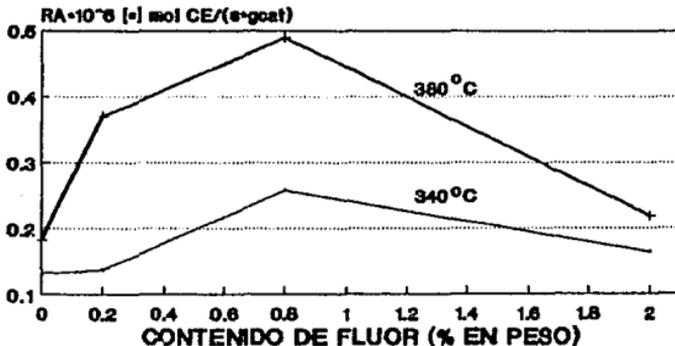
FIGURA 3.2

### 1.2 REACCION DE HYD DEL CICLOHEXENO.

Los resultados para esta reacción se muestran dentro de las figuras 3.3-3.6. Para esta serie de figuras se tiene que la primera, figura 3.3, muestra la velocidad de reacción total y en las siguientes, 3.4-3.6, se muestran las selectividades hacia las reacciones de hidrogenación, deshidrogenación e isomerización, respectivamente.

En la figura 3.3 se representa a la velocidad de reacción total contra el contenido de flúor para varias temperaturas, todas ellas a un mismo tiempo de desactivación (350 min). Esta curva muestra un máximo de actividad en 0.8% F, nótese la similitud entre estas curvas y las de HDS del tiofeno.

**VELOCIDAD TOTAL DE REACCION EN HYD vs.  
CONTENIDO DE FLUOR PARA CATALIZADORES  
 $\text{CoMo/TiO}_2$**



VALORES A 350 min

FIGURA 3.3

Para las selectividades tenemos, en la figura 3.4, que la selectividad hacia la hidrogenación presenta un máximo con el contenido de flúor del 0.8%, por otra parte se puede observar que la selectividad a esta reacción desciende con la temperatura.

### SELECTIVIDAD A HIDROGENACION vs. CONTENIDO DE FLUOR PARA CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>

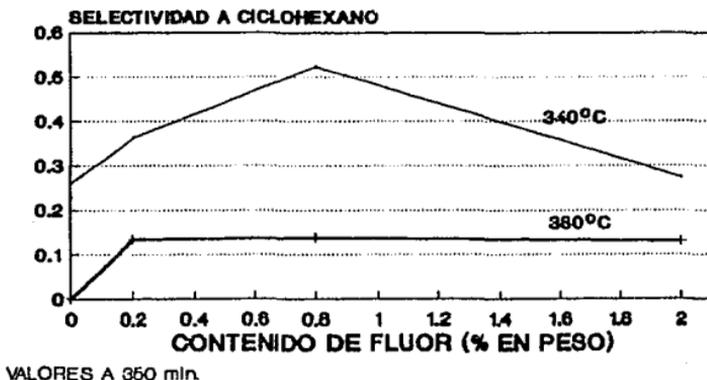
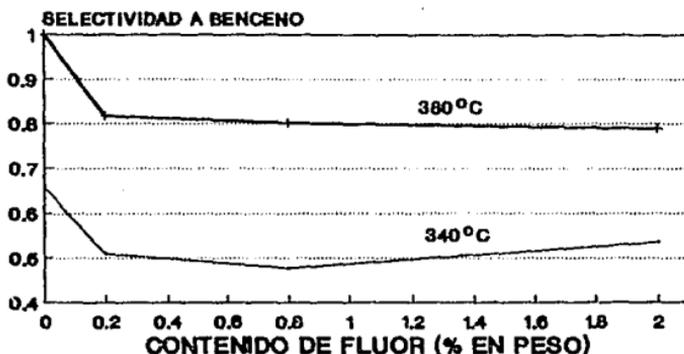


FIGURA 3.4

Para la deshidrogenación, figura 3.5, tenemos que un aumento en la cantidad de flúor se provoca un descenso en la producción de benceno. Por otra parte un incremento en la temperatura, aumenta la selectividad a la formación de benceno. Nos podemos dar cuenta que el comportamiento de ambas reacciones está relacionado, pues un aumento en selectividad en una significa un descenso en la otra.

### SELECTIVIDAD A DESHIDROGENACION vs. CONTENIDO DE FLUOR PARA CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>



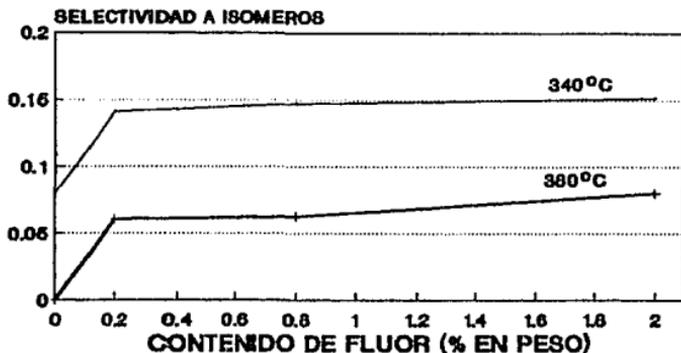
VALORES A 360 MIN.

FIGURA 3.5

Por último para la reacción de isomerización la selectividad aumenta con el contenido de flúor, como lo podemos ver en la figura 3.6. Lo cual está de acuerdo con los datos en la bibliografía <sup>67</sup>. Por otra parte los datos muestran que al aumentar la temperatura disminuye la selectividad a isomerización (no así la cantidad isomerizada).

<sup>67</sup> Gosh A. K. , R. A. Kidd, "Fluorine Promoted Catalysts", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1985), Vol. 27, No. 4, pp. 540

**SELECTIVIDAD A ISOMERIZACION vs.  
CONTENIDO DE FLUOR PARA  
CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>**



VALORES A 360 MIN.

FIGURA 3.6

## 2. CARACTERIZACIONES

### 2.1 CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES SULFURADAS

#### 2.1.1 HREM (MICROSCOPIA ELECTRONICA DE ALTA RESOLUCION)

Un resumen de los resultados de la microscopía electrónica de alta resolución (HREM: High Resolution Electron Microscopy) se muestran en las figuras 3.6 y 3.7.

Esta caracterización nos permite, mediante la medición de los tamaños de los microcristales ( $L$ ) y el número de capas de los mismos ( $n$ ), observar variaciones en la dispersión de la fase activa provocados por la modificación del soporte. Podemos intentar correlacionar este tipo de variaciones con los cambios en las actividades.

**DISTRIBUCION DE TAMAÑO  
EN LOS CRISTALES PARA  
CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub>**

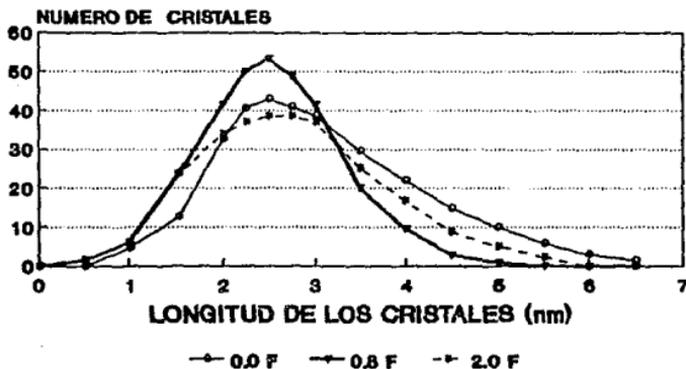
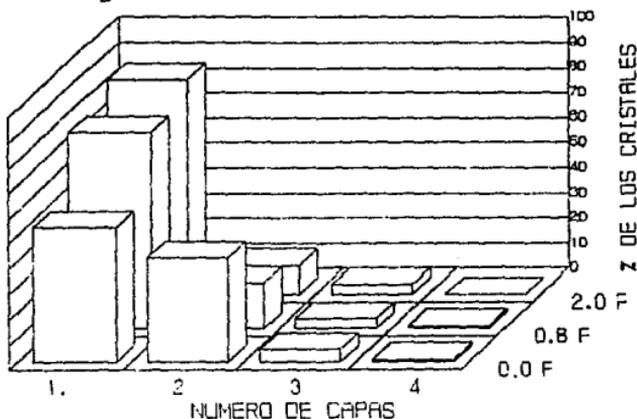


FIGURA 3.7

FIGURA 3.8 : DISTRIBUCION DE LAS CAPAS DE CRISTALES EN LOS CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub> EN FUNCION DEL CONTENIDO DE F



Con esta técnica se analizaron los catalizadores con contenidos de 0.0, 0.8 y 2.0 % en F. En las micrografías se observa que la fase soportada aparece como pequeños cristales cuya estructura es la típica del sulfuro de molibdeno y que están constituidos por una o más capas separadas entre sí 0.6 nm de acuerdo a la estructura del MoS<sub>2</sub>.

Utilizando métodos estadísticos nos es posible calcular la distribución del tamaño de los cristales y su número promedio de capas. En la figura 3.7 se muestra la distribución de tamaños de cristales en función del contenido de flúor. Las curvas anteriores muestran que la longitud de los cristales pasa por un mínimo para los catalizadores con 0.8% de Fluór, los valores promedios de la longitud de los cristales son: 3.2 (0.0F), 2.5 (0.8F) y 2.8 (2.0F).

En la figura 3.8 se muestra el % de cristales con un determinado número de capas en un cristal en función del flúor agregado al catalizador. Podemos ver que al adicionar flúor se producen cristales que son menos apilados, de tal manera que el número de capas promedio pasa de 1.5 (0.0 F) a 1.2 (2.0). Los valores promedio reflejan el hecho de que la mayoría de los cristales solo tienen una capa.

En conclusión se puede decir que la microscopia electrónica nos indica que la adición del flúor está afectando la dispersión de dos maneras y éstas son: a) Disminuye el apilamiento (n) y b) También disminuye la longitud de los cristales (L). Aparentemente el catalizador CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.8)F presenta el apilamiento más bajo (n=1.3) y los cristales más pequeños (L=2.5). Lo que nos indica la más alta dispersión del MoS<sub>2</sub>.

## 2.2. CARACTERIZACION DE LAS ESPECIES OXIDADAS,

### 2.2.1 DETERMINACION DEL AREA ESPECIFICA

Los resultados de esta evaluación se muestran en la Tabla VI.

Si bien la tendencia es un decremento con el aumento en el porcentaje en peso de flúor, las medidas se encuentran dentro de el error del método.

TABLA VI: DETERMINACIÓN DEL AREA SUPERFICIAL DE LOS CATALIZADORES CoMo/TiO<sub>2</sub> POR EL MÉTODO DE B.E.T. DE UN SOLO PUNTO

| CATALIZADOR                   | AREA [≡] m <sup>2</sup> /g <sub>sop.</sub> |
|-------------------------------|--|
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -(0.0)F | 58   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -(0.2)F | 60   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -(0.8)F | 58   |
| CoMo/TiO <sub>2</sub> -(2.0)F | 57   |

### 2.2.2 DRS (ESPECTROMETRIA DE REFLECTANCIA DIFUSA)

La técnica utilizada (DRS: Difuse Reflectance Spectroscopy) trabaja en la zona del espectro electromagnético comprendida entre 2110 a 3800 cm<sup>-1</sup> que corresponde a la región del ultravioleta. La energía asociada a estas longitudes de onda es la adecuada para provocar transiciones electrónicas en las capas orbitales externas o capas de valencia, en los átomos y en las nubes electrónicas de ciertos tipos de enlaces, en las moléculas. Entonces la información que nos permite obtener esta técnica, para un molécula dada, el ambiente de coordinación que lo rodea.

#### 2.2.2.1 MOLIBDENO

En la figura 3.9 se muestran los espectros obtenidos para los catalizadores con contenidos de flúor de 0.0, 0.8 y 2.0 % en peso.

Para poder discutir los resultados que presenta esta técnica debemos conocer las posibles especies de Mo presentes en nuestro precursor oxidado.

De acuerdo a la investigación bibliográfica realizada en un trabajo previo <sup>69</sup>, el Mo puede presentarse en los estados de oxidación de (IV), (V) y (VI), y de los posibles compuestos presentes de Mo, 98% se presenta con estado de oxidación (VI).

<sup>69</sup> Cuevas G. R., "Catalizadores de Hidrotratamiento", Tesis de Lic. FES-C, UNAM, 1989.

En estas condiciones podemos suponer que, en el precursor oxidado, tenemos sólo Molibdeno cuyo estado de oxidación es VI ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ), sin incurrir en un error grave. Ahora bien el  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en DRS presenta respuesta mensurable en dos coordinaciones tetrahédrica [ $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{T})$ ] y octahédrica [ $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})$ ].

La tabla VII presenta las bandas que caracterizan a las coordinaciones arriba mencionadas de acuerdo al trabajo de Praulaud <sup>70</sup>.

Se debe señalar que a diferencia del trabajo de Praulaud, realizado sobre alúmina, aquí se trata de catalizadores soportados sobre titanía.

El trabajar sobre titanía provoca que las bandas características de este soporte (200-250 nm) interfieran parcialmente con las bandas del Mo y por consiguiente solo podemos observar una parte de la banda de Mo octahédrico la cual se extiende alrededor de 450 nm, debido a que los espectros de los catalizadores soportados se obtuvieron restando de ellos el espectro del soporte.

TABLA VII BANDAS CARACTERISTICAS DE LAS ESPECIES DE MOLIBDENO EN DRS

| COORDINACION DEL MOLIBDENO        | REGION DEL ESPECTRO (nm) | COMPUESTO MODELO                                    |
|-----------------------------------|--------------------------|---|
| $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{T})$ | 225-240                  | $(\text{MoO}_4)^{2-}$                               |
|                                   | 250-260                  |   |
| $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{O})$ | 225-240                  | $(\text{Mo}_7\text{O}_{24})^{6-}$<br>$\text{MoO}_3$ |
|                                   | 290-330                  |   |
|                                   | 300-400                  |   |

<sup>70</sup> Praulaud H., "Diffuse Reflectance Spectra of Molybdenum Ions Supported by Magnesia,  $\gamma$ -Alumina or Silica" Journal Of Less Common Metals, (1977), 387

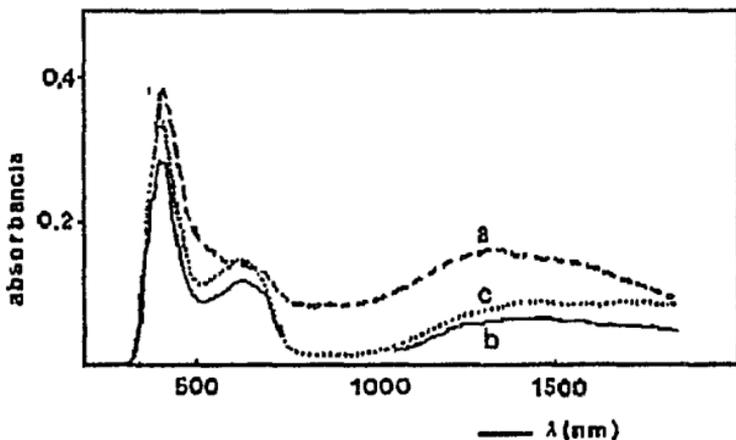


FIGURA 3.9: Espectro DRS obtenido en los catalizadores  $\text{CoMo/TiO}_2$  -(X)F  
a) 0.8F, b) 0.8F, c) 2.8F

En la figura 3.9, correspondiente a los espectros de DRS obtenidos, se observa que al incorporar flúor se produce un decremento en la absorbancia en la zona de longitud de onda cercana a los 450 nm, la cual se asocia a la presencia de  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  en coordinación octahédrica, lo cual puede relacionarse con un descenso en la cantidad de Molibdeno que presenta esta coordinación.

En el trabajo mencionado anteriormente, Praulaud<sup>70</sup> señala que la relación de Mo en una u otra coordinación, depende de factores como la cantidad de Mo soportada y temperatura de calcinación.

<sup>70</sup> Praulaud H. op. cit., pp. 391

Sin embargo nuestros catalizadores se prepararon con el mismo contenido de Mo y siguiendo el mismo procedimiento de preparación. Así pues, tenemos bases para suponer que al descender la concentración de Mo<sup>VI</sup> octahédrico, debe aumentar entonces la concentración de Mo<sup>VI</sup> en coordinación tetrahédrica. Se ha propuesto <sup>72</sup> que este último es el precursor de las especies más activas en HDS del tiofeno.

### 2.2.2.2 COBALTO

Para el Cobalto de acuerdo a la literatura <sup>73</sup>, con las condiciones de preparación utilizadas, podemos encontrar Cobalto cuyo estado de oxidación es de (II) (Co<sup>II</sup>) en dos coordinaciones tetrahédrica [Co<sup>II</sup>(T)] y octahédrica [Co<sup>II</sup>(O)].

Si tenemos 2-2.3% en peso en el catalizador de Co puede aparecer Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> segregado lo cual indica la presencia de Co<sup>III</sup>. Se debe señalar que en todos los catalizadores tenemos una cantidad constante de Co [Co/(Mo+Co)=0.3] que representa aproximadamente el 3%.

Además se piensa que Co<sup>II</sup>(T) se encuentra asociado a la fase CoAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o como Co sobre la alúmina, mientras el Co octahédrico se asocia al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> y también al cobalto que actúa como promotor. Por las condiciones de preparación utilizadas esperamos principalmente Co<sup>II</sup> en coordinación tanto tetrahédrica como octahédrica.

De acuerdo a Gajardo <sup>74</sup> las longitudes de onda características de las especies antes mencionadas se dan en la tabla VIII.

El Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> representa aquella parte del cobalto que se encuentra segregado de la superficie del soporte. Y que por lo tanto no interactúa con el Mo y entonces no actúa como promotor.

<sup>72</sup> Ng. K. Y. S., E. Guleri. *J. of Cat.*, (1985), 95, 275

<sup>73</sup> Massoth F. E. "Characterization Of Molybdena Catalysts" *Advances In Catalysis*, Vol. 27

<sup>74</sup> Gajardo P., P. Grange, B. Delmon, "Structure of Oxide CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Hydrodesulfurization Catalysts: An XPS and DRS Study", *J. of Cat.*, (1980), Vol. 63, 201

TABLA VIII BANDAS CARACTERISTICAS DE LAS ESPECIES DE COBALTO EN DRS.

| ESPECIE DE COBALTO    | LONGITUD DE ONDA            | COMPUESTO MODELO                                   |
|-----------------------|-----------------------------|--|
| Co <sup>II</sup> (T)  | 500-700                     | CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>                   |
| Co <sup>II</sup> (T)  | 1000-1840                   | Co en ambiente de CoAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |
| Co <sup>II</sup> (O)  | 300-700                     | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                     |
| Co <sup>III</sup> (O) | 400<br>650-900<br>1000-1840 | Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub>                     |

Durante la activación este óxido, el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> genera la especie Co<sub>9</sub>S<sub>8</sub> que no es activa en las reacciones de hidrodesulfuración<sup>74</sup>. Como podemos observar en la tabla anterior la existencia del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se denota a través de la presencia de Cobalto en coordinación octahédrica y tetrahédrica.

Las contribuciones asignadas al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se encuentran en 550 nm y en la zona de 650-900. En nuestros espectros notamos que la absorbancia en ambas zonas desciende, lo cual indica un descenso en la cantidad de Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> en nuestros catalizadores. Lo anterior se confirma si observamos todo el espectro para el catalizador CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.0)F, vemos valores de absorbancia que son muy altos, este efecto de oscurecimiento se debe a la presencia del Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub><sup>75</sup>.

En la figura 3.9 se observa que la triple banda entre 500 y 700 nm se define mejor conforme agregamos flúor al soporte, en especial tenemos una caída en la absorbancia en la zona de 400-500 nm.

<sup>74</sup> Topsoe H., B. S. Clausen, "Importance of Co-Mo-S Type Structures in Hydrodesulfurization", Cat. Rev.-Sci. Eng., (1984), Vol. 26, Nos. 3 y 4, pp.402

<sup>75</sup> Ramirez J. colaboracion personal

En la tabla IV tenemos en 400 nm una de las contribuciones del Co<sup>III</sup> (O), mientras que la triple banda entre 500 y 700 nm se asigna a Co<sup>II</sup> (T). Lo anterior significa que conforme agregamos flúor aumenta la relación Co<sup>II</sup>(T)/Co<sup>III</sup>(O).

Para el Co<sup>II</sup> (T) el compuesto modelo es CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, si nos encontramos sobre alúmina o el compuesto equivalente sobre la titanía. En ambos casos este compuesto representa el Cobalto que se pierde en la red cristalográfica del soporte. A esta especie se le asignan las zonas de 500-700 y 1000-1800.

En la zona 500-700, tenemos un punto interesante en comportamiento en DRS de estos catalizadores: si observamos el máximo de esta triple banda (600 nm) tenemos un decremento en la intensidad de las bandas al adicionar flúor al soporte, el mínimo de estas bandas se encuentra para el catalizador con 0.8 F.

Además si fijamos nuestra atención en la región entre 1000-1400 nm [Co<sup>II</sup>(T) y Co<sup>III</sup>(O)] notamos que el orden de intensidad de las bandas es CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.8)F < CoMo/TiO<sub>2</sub>-(2.0)F < CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.0)F. Lo anterior expresa que las contribuciones debidas a las especies Co<sup>II</sup>(T) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> están disminuyendo.

Como tenemos para todo catalizador la misma cantidad de Co y las contribuciones de Co<sup>II</sup>(T) y Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> se hacen menos importantes, debe presentarse Co en otra simetría.

Aunque del análisis de nuestros espectros no nos es posible detectar si este Cobalto no tetrahédrico puede presentarse como Co octahédricamente coordinado, estudios anteriores <sup>77,78</sup> postulan que el Co octahédrico (que no está en el Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) es el responsable del efecto promotor.

En resumen nuestros resultados indican que la cantidad de Co<sup>II</sup> (T) asociado a la titanía disminuye, lo mismo ocurre con el Co<sup>III</sup> (O), asociado al Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, para el catalizador con 0.8% en peso de flúor. Esto sugiere que la cantidad de Cobalto que actúa como promotor aumenta.

<sup>77</sup> Chipinker P., N. P. Martínez, P. C. H. Mitchell, Bull. Soc. Chim. Bel., (1981), Vol. 90, 1319

<sup>78</sup> Wivel G., et. al., J. Catal., (1984). Vol 87, pp. 497

## B. DISCUSION

Los resultados obtenidos por microscopia electrónica (HREM) muestran que en el caso de la titanía, como en el de la alúmina también tenemos un aumento en la dispersión del Molibdeno. Con las consideraciones respectivas, podemos suponer que el efecto del flúor es el mismo en ambos soportes. Sin embargo en este caso, de la titanía, tenemos información adicional para tratar de explicar el comportamiento del catalizador en las reacciones pruebas escogidas de acuerdo con el modelo geométrico de Kasztelan mencionado anteriormente.

### B.1 EFECTOS EN LA ACTIVIDAD CATALITICA

Se ha aceptado que la fase activa de un catalizador de HDT puede describirse como pequeños cristales de MoS<sub>2</sub> dispersados sobre el soporte en cuestión. Estos cristales pueden presentar una o más capas, unidas entre sí por enlaces tipo Van der Waals.

Sobre estos cristales, son los iones Mo en la periferia (posiciones en las orillas y esquinas de los cristales), los que poseen actividad catalítica y son los sitios de quimisorción. De hecho se ha sugerido que los sitios activos en HDS son los de las esquinas, mientras que los sitios activos en HYD se encuentran en las orillas del cristal <sup>78</sup>.

Se cree además que los cristales pueden tomar diversas formas, entre las que tenemos cadenas (crecimiento en una sola dimensión), triangulares, romboidales y hexagonales todas ellas regulares o no. De las formas propuestas en la actualidad se piensa que son las romboidales o las hexagonales la que en verdad representan mejor al los cristales presentes en los catalizadores de Hidrotratamiento.

---

78

Muralidhar G., F. E. Massoth y J. Sabtai, ACS Dev. Pet. Chem. Prep., vol 27 (3), (1982), 343.

---

Utilizando el modelo geométrico de los catalizadores de HDT propuesto por Kasztelan<sup>80</sup> (ver apéndice II) y sobre la base que los sitios activos en HDS se presentan en las esquinas ( $Me$ ) y los de HYD en las orillas del cristal ( $Mo$ ) de  $MoS_2$  se tratará de dar una explicación cualitativa del comportamiento de las reacciones de HDS y HYD.

Podemos pensar, en base al modelo propuesto, que las actividades ( $A$ ) en HDS e HYD son proporcionales a la concentración de los sitios activos para cada reacción y en consecuencia están relacionadas con el número de sitios activos con respecto al molibdeno total ( $Mt$ ) en el cristal de  $MoS_2$ . Así la actividad en HDS puede representarse por la relación  $Me/Mt$  mientras que la actividad en HYD como por la  $Mo/Mt$ .

Con ciertas simplificaciones como es el tomar a los cristales como hexágonos regulares, considerando las ecuaciones de descripción dadas por Kasztelan como funciones continuas y tomando la longitud de cristales promedio ( $L$ ) como representativa del cristal; podemos obtener los resultados de la tabla VIII.

TABLA VIII DISTRIBUCIÓN DE SITIOS PARA LOS CATALIZADORES SOPORTADOS SOBRE TITANIA

| CATALIZADOR         | $L$ | $Me/Mt$ | $Mo/Mt$ | $Me^*/Mt$ |
|---------------------|-----|---------|---------|-----------|
| CoMo/ $TiO_2$ -0.0F | 3.2 | 0.089   | 0.276   | 0.36      |
| CoMo/ $TiO_2$ -6.8F | 2.5 | 0.153   | 0.300   | 0.45      |
| CoMo/ $TiO_2$ -2.0F | 2.8 | 0.119   | 0.292   | 0.41      |

Donde en la última columna de la tabla se presenta la relación de sitios activos a sitios totales  $Me/Mt$ . Se cree que los sitios activos se encuentran en las orillas de los cristales (edges) y por lo tanto su número representa la suma de los sitios en las esquinas ( $Se$ ) y los sitios en las orillas ( $So$ ).

<sup>80</sup> Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot y J.P. Bonelle Bull. Soc. Chim. Belges, vol. 93, nos. 8-9, (1984), 807

Esta relación es importante pues con ella se ha tratado de explicar el máximo en el efecto promotor en  $r=0.3$  [ $r = \text{Co}/(\text{Co}+\text{Mo})$ ]<sup>81</sup>, utilizada en la preparación de los catalizadores<sup>82</sup>.

Se puede comprobar que este modelo geométrico predice bien el comportamiento cualitativo en ambas reacciones (HDS del tiofeno e HYD del ciclohexeno), pues el máximo para ambos tipos de sitios se encuentra en el catalizador CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.8)F, que corresponde con el máximo de actividad catalítica para ambas reacciones.

Más aún predice que el aumento en magnitud para la reacción de hidrogenación (Mo/Mt) es menor que el correspondiente aumento en la reacción de HDS (Mo/Mt), tal como ocurre en realidad.

Con la finalidad de desarrollar más ampliamente las predicciones de este modelo, trataremos de averiguar la relación entre el tipo de sitios contra la actividad en la reacción asociada a esos sitios.

Utilizando los datos experimentales podemos obtener a las figuras 3.10 y 3.11 que muestran esta relación, para las reacciones de HDS del tiofeno y HYD del ciclohexeno respectivamente.

Las figuras anteriormente mencionadas no muestran el comportamiento esperado, lo cual nos indica que existen otros factores además de los utilizados hasta aquí, entre podemos señalar:

El apilamiento de los cristales, en la figura 3.8 se muestra que el aumento de la cantidad de flúor adicionada altera el número de capas de los cristales, encontramos que el apilamiento es mínimo para el catalizador CoMo/TiO<sub>2</sub>-(0.8)F. Como la cantidad de Molibdeno es constante, esperamos entonces mayor número de cristales es este último catalizador.

<sup>81</sup> Notece que esta relación corresponde a la relación atómica: Co/Mo=0.43

<sup>82</sup> Kasztelan S., et. al., Appl. Cat., 13, (1984), 142

RELACION ENTRE  $\text{So/Mo}$   
PARA LA REACCION DE HDS

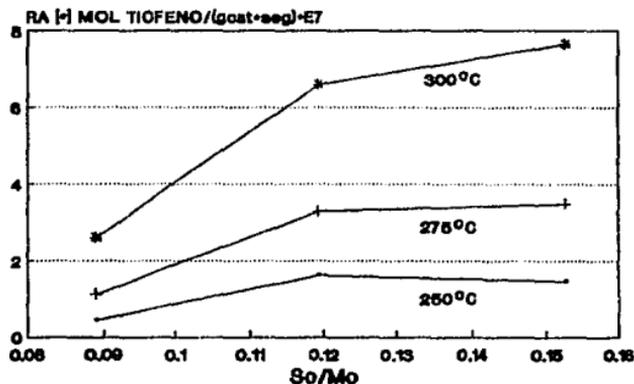


FIGURA 3.10

RELACION ENTRE  $\text{So/Mo}$   
PARA LA REACCION DE HYD

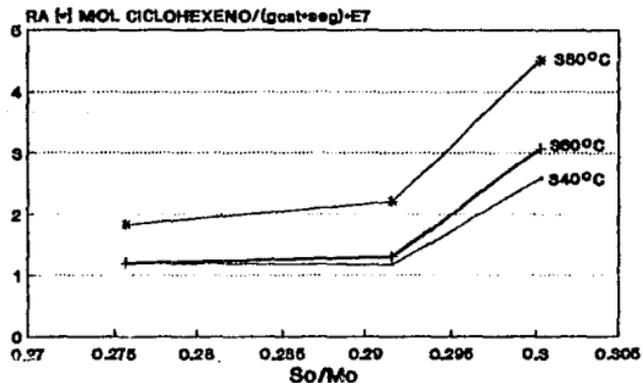


FIGURA 3.11

Aunque la forma Hexagonal regular es la más probable, pueden presentarse algunas otras geometrias, que alteran las relaciones  $Hx/Mr$  para el mismo tamaño de cristal.

El papel del promotor, en el modelo presentado se asigna a cada sitio la misma actividad, en cada uno de estos sitios podemos colocar un átomo de cobalto, a fin de modelar el efecto promotor<sup>82</sup>. Sin embargo los resultados de DRS nos muestran los cambios en la coordinación del Cobalto, que indudablemente se deben a cambios en la dispersión del mismo. Esto significa que en los catalizadores tenemos diferentes cantidades de Cobalto que puede cumplir el papel de promotor.

---

82 *ibid.*, 142

---

### C. CONCLUSIONES

Para los catalizadores soportados sobre titanía la adición con flúor efectivamente aumenta la actividad para las reacciones de HYD del ciclohexeno e HDS del tiofeno, y por lo tanto es un aditivo prometedor para los catalizadores de HDT, al parecer el aumento de actividad se debe a los siguientes factores:

1) La adición de flúor mejora la dispersión del Molibdeno, lo cual se puede comprobar con los resultados de HREM, dado que la longitud de los cristales desciende desde  $L=3.2$  (0.0 F) a  $L=2.5$  (0.8 F) mientras el apilamiento cambia de  $n=1.5$  (0.0 F) a  $n=1.2$  (2.0 F). Esto provoca a su vez que una mayor cantidad de átomos de Molibdeno participe como eventual sitio activo.

2) Los resultados de DRS muestran que conforme aumenta la cantidad de flúor agregada aumenta la cantidad de Mo (CT), especie precursora de las fases más activas en HDS.

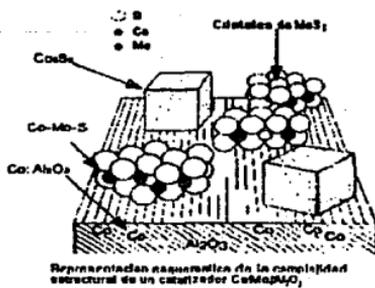
3) Los mismos resultados nos muestran que en el catalizador con 0.8 F, la cantidad de Co disponible para actuar como promotor es máxima.

Aunque el DRS no es la técnica idónea para este tipo de predicciones, podemos señalar que los resultados obtenidos de la utilización del modelo geométrico apoyan este resultado

4) Como resultado de lo anterior tenemos que el flúor genera fases más activas y mejor promovidas en HDS y HYD.

5) Podemos observar la utilidad del modelo geométrico empleado para modelar las actividades en el HDT, pues se obtienen resultados interesantes aunque por el momento sean cualitativos

# CONCLUSIONES



## CONCLUSIONES

Del trabajo realizado podemos concluir en forma general lo siguiente:

- 1) El efecto de la adición de flúor al soporte es un efecto geométrico. La presencia del flúor altera principalmente la dispersión del metal base (molibdeno) y del promotor (cobalto). Los cambios anteriores provocan un aumento en la actividad para las reacciones de HDS y HYD, en los catalizadores soportados sobre titanía. Para los catalizadores sobre alúmina tenemos un aumento en la velocidad de reacción de HDS.
  - 2) Sobre el molibdeno, el flúor en el soporte evita la formación de cristales de gran tamaño y muy apladados.
  - 3) Cuando tenemos flúor en el soporte se favorece la presencia de más cobalto que pueda actuar como promotor.
  - 4) Los cambios anteriores se pueden explicar por el modelo de impregnación dirigida.
-

# ANEXOS

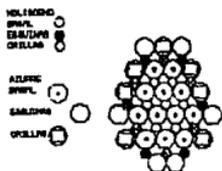


FIGURA A1.1 REPRESENTACION DEL MODELO  
DE KAGZELAN PARA HEXAGONOS  
REGULARES

APENDICE I: Modelo geométrico de la fase activa en los catalizadores de Hidrotretamiento.

El modelo utilizado para la descripción de los catalizadores es el propuesto originalmente por Kasztelan <sup>83</sup>. De las formas propuestas que pueden adoptar los cristales de  $MoS_2$  se elige la forma de hexágono regular. Esta última es la que se encuentra más comunmente en los microcristales de  $MoS_2$ .

Por esta razón nos restringiremos a esta forma durante el presente tratado. Sin embargo se debe señalar que otras formas generales pueden ser los hexágonos irregulares y las formas rombohédricas.

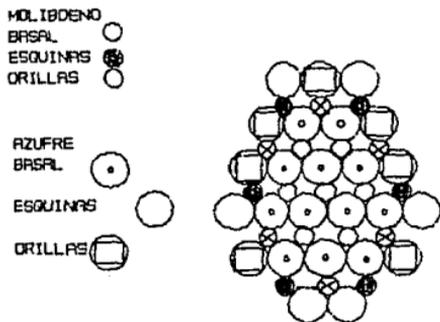


FIGURA A1.1 REPRESENTACION DEL MODELO DE KASZTELAN PARA HEXAGONOS REGULARES.

<sup>83</sup> Kasztelan S., H. Toulhoat, J. Grimblot y P. Bonnelle, "A Geometrical Model of Active Phase on Hydrotreating Catalysts" *Applied Cat.*, Vol. 13, (1984), p. 127

Para un hexágono regular este modelo se presenta en la figura A1.1

consideraciones geométricas nos llevan a las siguientes fórmulas:

| Tipo de Molibdeno | Fórmula         |
|-------------------|-----------------|
| M <sub>T</sub>    | $3n^2 - 3n + 1$ |
| M <sub>e</sub>    | 6               |
| M <sub>o</sub>    | $6n - 12$       |
| M <sub>b</sub>    | $3n^2 - 9n + 7$ |

Donde n = Número de átomos de Molibdeno que forman un lado del hexágono regular en el microcristal

M = Tipo de molibdeno.

M<sub>T</sub> = Molibdeno total.

M<sub>e</sub> = Molibdeno en las esquinas del cristal

M<sub>o</sub> = Molibdeno en las orillas del cristal.

M<sub>b</sub> = Molibdeno en el plano basal -

De acuerdo al modelo propuesto, la actividad total de un catalizador puede representarse como:

$$A_x = N \cdot A_x = N \cdot a_x \cdot M_x \quad \dots(1)$$

Donde N = número de cristales sobre el soporte estudiado

A<sub>x</sub> = a la actividad por cristal

a<sub>x</sub> = actividad por sitio,

M<sub>x</sub> = número de átomos de Mo que se encuentran en el cristal respectivo.

x = o para átomos de Molibdeno en las orillas (HYD)

y x = e para los átomos de Molibdeno en las esquinas. (HDS)

Como la carga del Metal es  $N \cdot M_r$  (gramos de Molibdeno por gramo de soporte) o  $N \cdot M_s$  (PM Mo) (átomos de Molibdeno por gramo de soporte)

La actividad por cristal ( $A_x$ ) y la actividad por átomo de Mo o actividad específica ( $A_x^s$ ) entonces son:

$$A_x = a_x \cdot (M_x / M_r) \quad \dots(2a)$$

$$A_x^s = [a_x / (PM \text{ Mo})] \cdot (M_x / M_r) \quad \dots(2b)$$

Las relaciones 2a y 2b muestran que al graficar la actividad contra la relación  $(M_x / M_r)$  se espera obtener una línea recta, cuya pendiente es igual a la actividad por sitio .

---

APENDICE II: LA DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES EN HYD.

El presente apéndice tratará principalmente sobre el periodo de desactivación inicial en la reacción de HYD sobre los catalizadores estudiados. Basándonos en este proceso se intenta explicar las diferencias en el comportamiento de la actividad para la reacción de HYD, entre modo de operación intermitente y la operación en flujo continuo

Para seguir el fenómeno de desactivación en función del contenido de flúor a través del tiempo se presenta la figura A2.1. Cada línea corresponde a un tiempo constante, por lo tanto cada línea representa la velocidad de reacción en función del contenido de flúor para un tiempo fijo.

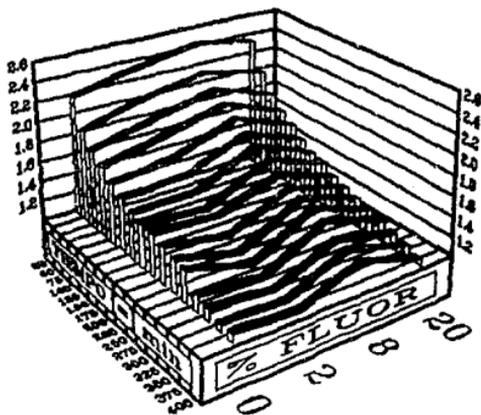


Figura A2.1 CURVAS DE DESACTIVACION CATALIZADORES SOBRE ALUMINA

Debemos notar que a tiempos de desactivación cortos se presenta el mismo comportamiento que en los catalizadores  $\text{CoMo/TiO}_2\text{-COF}$  y en estos mismos catalizadores  $[\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-COF}]$  pero en la reacción de alta presión. Así pues podemos concluir que la diferencia del comportamiento entre las actividades sobre ambos soportes ( $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3\text{-COF}$ , figura 2.3 y para los  $\text{CoMo/TiO}_2\text{-COF}$ , la 3.3) en la reacción de HYD se debe a la desactivación que sufren los catalizadores.

### LA DESACTIVACION DE LOS CATALIZADORES

Debemos de buscar la causa de la desactivación de los catalizadores en el hecho de que no actuamos a alta presión y en flujo continuo.

Existen varios mecanismos probables entre los que tenemos:

a) Envenenamiento por bloqueo en la entrada de los poros. Posiblemente por deposición de Coque: Se sabe que la formación del coque sobre la superficie del catalizador puede evitarse trabajando a altas presiones, adicionalmente el comportamiento de desactivación que presentan los catalizadores es bastante parecido al causado por envenenamiento en la boca de los poros <sup>87</sup>.

Sin embargo, debemos recordar que la coquificación también requiere de sitios ácidos. «Como la acidez aumenta en los catalizadores al aumentar el contenido de Fluór en el soporte; es razonable entonces esperar un aumento en la cantidad de coque depositada.

b) La reestructuración del catalizador en las condiciones de reacción, hasta que se establece el equilibrio entre el azufre. en la fase gaseosa, proveniente del  $\text{H}_2\text{S}$  y los sitios coordinados no saturados (CUS), en el sulfuro de molibdeno.

87

Smith J. M.

"Ingeniería de la Cinética Química"

3ra ed. (ingles)

Ed. CEGSA. México 1991, 515

Esta hipótesis está soportada por resultados anteriores obtenidos en nuestro laboratorio<sup>88</sup> donde se muestra la influencia de la relación  $H_2S/H_2$  en la corriente de alimentación sobre el proceso de desactivación en los catalizadores  $MoO_3/\gamma-Al_2O_3$ . Una representación simplificada de este mecanismo se encuentra en la figura A2.2

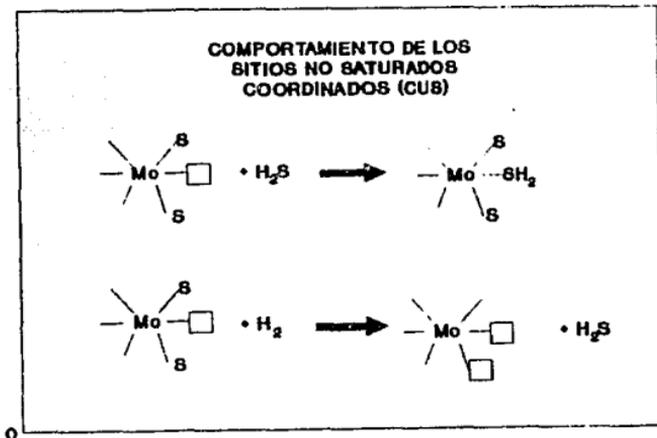


FIGURA A2.2

<sup>88</sup> Cuevas G. R., J. Ramírez S., López-Rodríguez G., II Seminario Internacional de Catálisis Heterogénea. Ensenada B. C. México, 1990

DIFERENCIAS EN LA DESACTIVACION.

Sea cual sea el mecanismo real de desactivación es razonable suponer que las fases activas en el catalizador siguen mecanismos de desactivación parecidos al margen del soporte sobre el cual están dispersadas. Surge entonces la interrogante de porque el comportamiento como serie en ambos soportes es distinta y para la reacción de HYD en flujo continuo es distinto, del de reactor intermitente.

Para la serie soportada sobre titanía se presenta el comportamiento esperado, un máximo (en 0.8% F) conforme aumentamos el contenido de flúor. Mientras que para la alúmina se presenta un comportamiento distinto. Parecería que cuando agregamos flúor el catalizador se desactiva más.

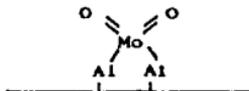
Lo anterior parece apuntar a las diferencias de interacción que se presentan entre las fases activas y el soporte<sup>89</sup>.

La explicación de el efecto de estas diferencias sobre la desactivación revasa el objetivo del presente trabajo, sin embargo estas pueden representar un punto de investigación interesante.

Para ilustrar este punto trataremos una de las diferencias que podemos encontrar en estos dos soportes.

Suponiendo que podemos lograr la máxima dispersión posible, esto significa que tenemos fases activas compuestas por "cristales" monoatómicos formados por un solo átomo de Mo.

El precursor oxidado de este tipo de cristal sobre el soporte alúmina se puede representar de la siguiente manera:



<sup>89</sup> Ramirez J., et. al., Applied Catalysis, (1989), vol. 52, 211

Pero se ha demostrado que debido a la fuerte interacción entre la alúmina y el molibdeno esta especie no se sulfura (bajo las condiciones en que se realiza el presente trabajo,  $T=400^{\circ}\text{C}$  y  $t=4$  hrs).

En la técnica de DRS a esta especie la podemos encontrar como  $\text{Mo}^{\text{VI}}(\text{T})$ , y como se ha visto este precursor no forma especies activas.

Pero para el caso en el cual se utiliza la titanía como soporte, las interacciones que se presentan son más débiles y por consiguiente se puede formar una fase activa del equivalente a la especie que se muestra líneas arriba.

Como conclusión del sucinto estudio realizado en este apéndice podemos señalar la influencia que tiene la interacción soporte-fase activa parece incluir en su campo de acción hasta el fenómeno de la desactivación de los catalizadores. Podemos entrever la posibilidad de que esta, la desactivación nos permita obtener información sobre las distintas especies que se pueden formar sobre soportes diferentes.