

24  
2e.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"CATALIZADORES DE Mo Y Ni-Mo SOPORTADOS  
SOBRE MCM-41EN MATRIZ DE ALUMINA EN  
REACCION DE HDS TIQFENO"



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUIMICA

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
INGENIERO QUIMICO  
P R E S E N T A  
MARIO ALBERTO CALDERON DE ANDA



MEXICO, D. F.

264125

1998

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

## **DEDICATORIAS**

**A mis queridos padres Celina y Agustín, por compartir y apoyar mis aspiraciones y por todo el amor y la confianza que siempre me han dado. Los quiero mucho.**

**A Agus y Alfredo mis hermanos que tanto quiero, por todo su cariño, su apoyo y los grandes momentos que hemos pasado juntos.**

## AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova, por compartirme sus conocimientos y brindarme su confianza y amistad.

Al Dr. Jorge Ramírez agradezco su apoyo y sus consejos durante la realización de esta tesis.

Agradezco especialmente a mis tíos Ana María y Rosendo y Ana María y Jesús, por impulsarme y apoyarme durante mi carrera. Muchas gracias.

A mis grandes amigos :

Yumiko, Edgar, Oscar, Chucho, Misael, Ligia, Pablín y Rodolfo. Atesoro la amistad que me han brindado, con ustedes realmente disfruté mi estancia en la Facultad.

A Net por la gran amistad que hemos compartido y las increíbles experiencias que hemos vivido juntos.

Karen, agradezco el gran apoyo que me brindas, eres una persona muy especial en mi vida.

A Iván Puente Lee por su colaboración técnica en el análisis por HREM.

A todos mis compañeros de la UNICAT, porque hacen más agradable el ambiente de trabajo en el laboratorio.

A la DGAPA-UNAM por el financiamiento otorgado a través del proyecto IN101596 y al convenio PEMEX-UNAM-IMP por el apoyo económico aportado para realizar este trabajo.

# ÍNDICE

<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
<b>Capítulo I    Antecedentes .....</b>	<b>6</b>
1.1. Reacción de hidrodesulfuración.....	6
1.2. Catalizadores de hidrotratamiento (HDT).....	8
1.3. Propiedades del material MCM-41.....	11
1.4. Objetivo.....	17
<b>Capítulo II    Descripción del trabajo experimental .....</b>	<b>19</b>
2.1. Preparación de los soportes.....	19
2.2. Preparación de los catalizadores.....	19
2.2.1. Catalizadores de Mo.....	20
2.2.2. Catalizadores de NiMo.....	21
2.3. Métodos de caracterización.....	22
2.3.1. Fisisorción de nitrógeno.....	22
2.3.1.1. Determinación del área específica.....	22
2.3.1.2. Volumen total de poros.....	26
2.3.1.3. Distribución de volumen de poros.....	27
2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	30
2.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	30
2.3.4. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).....	31
2.4. Actividad catalítica.....	31
2.4.1. Descripción del equipo de reacción.....	33
2.4.2. Activación (Sulfuración) de los catalizadores.....	37
2.4.3. Estabilización y evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno.....	38
<b>Capítulo III    Resultados .....</b>	<b>40</b>
3.1. Fisisorción de nitrógeno.....	40
3.1.1. Soportes catalíticos.....	40
3.1.2. Catalizadores.....	43
3.2. Difracción de Rayos X (DRX).....	48
3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).....	51
3.4. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).....	54

3.5. Actividad catalítica.....	57
3.5.1. Catalizadores de Mo.....	57
3.5.2. Catalizadores de NiMo.....	58
<b>Capítulo IV   Discusión .....</b>	<b>62</b>
<b>Capítulo V   Conclusiones .....</b>	<b>68</b>
<b>Apéndice A .....</b>	<b>70</b>
<b>Apéndice B .....</b>	<b>72</b>
<b>Apéndice C .....</b>	<b>76</b>
<b>Bibliografía .....</b>	<b>81</b>

## INTRODUCCIÓN

Con los problemas ambientales que en la actualidad se presentan ha sido necesario aplicar normas ecológicas más estrictas, algunas de las cuales involucran la optimización de los procesos de producción y la aplicación de tratamientos a residuos y/o materias primas.

El petróleo y sus derivados son algunos de los productos en los que ha sido necesario aplicar tratamientos de limpieza.

México es un país petrolero y las principales reservas de hidrocarburos en nuestro país se clasifican como crudo tipo Maya (crudo pesado). Este tipo de petróleo presenta contenidos altos de contaminantes como azufre, nitrógeno, vanadio y níquel.

Los crudos que poseen azufre en altas proporciones, al ser quemados producen grandes cantidades de SO<sub>x</sub>, que es arrojado a la atmósfera, provocando graves problemas de contaminación.

En los últimos años, en nuestro país la industria del petróleo ha tratado de reducir la cantidad de azufre en las gasolinas.

En México actualmente la gasolina Pemex Nova tiene un contenido de 1264 p.p.m. de azufre, la gasolina Pemex Magna contiene 870 p.p.m. de azufre y la gasolina Pemex Premium 315 p.p.m. de azufre.

Con el fin de disminuir las emisiones de gases contaminantes producidas por los vehículos automotores, se ha estudiado la tecnología del tratamiento de crudos.

Los tratamientos utilizados para la limpieza del crudo, aplicados después de la destilación atmosférica son conocidos como procesos de hidrotratamiento (HDT), que incluyen :

- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesmetalización (HDM)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrogenación (HYD)
- Hidrocraqueo (HCK)

Todos estos procesos funcionan de manera catalítica.

En la HDS de gasolinas, tradicionalmente se han utilizado catalizadores a base de Ni (Co) - Mo (W) soportados en  $\gamma$ -alúmina.



Se ha tratado de mejorar la actividad de los catalizadores depositando los metales en diferentes soportes, por ejemplo zirconia, titania, carbón, sílica, zeolitas, etc.; ya que las propiedades físicas y químicas del soporte influyen en la distribución del componente activo, modificando así la actividad catalítica.

Las propiedades texturales del soporte, por ejemplo, son de gran importancia.

Un material poroso ofrece mayor área específica que un material no poroso. Un material con mayor área específica ofrece una mayor cantidad de sitios activos disponibles por gramo de catalizador.

Materiales con poros de diámetros pequeños, tienen mayor área específica que materiales con poros de diámetros grandes. Pero es importante seleccionar el soporte adecuado para las moléculas que intervendrán en la reacción que será catalizada. El material seleccionado debe tener poros de diámetros lo suficientemente grandes para permitir el libre acceso de las moléculas al interior de ellos, de tal forma que les sea posible llegar a los sitios activos.

Materiales con un espesor de pared delgado entre los poros tienen mayor área específica, pero es importante que el material cuente con un espesor de pared lo suficientemente ancho para que su resistencia mecánica sea adecuada para el uso del catalizador a nivel industrial, es decir, que el material soporte, sin que se dañe su estructura porosa, la carga de la columna

---

---

de catalizador empacado dentro del reactor y las condiciones de presión del proceso.

Los catalizadores convencionales presentan buena actividad hidrodesulfuradora pero hidrogenan a las olefinas, provocando la reducción del índice de octano de la gasolina.

Al variar las propiedades ácidas del soporte se pueden modificar las funciones hidrogenante e hidrodesulfuradora del catalizador, así como su actividad.

En el presente trabajo se realizó un estudio de la HDS de tiofeno sobre una serie de catalizadores sulfurados de Mo y NiMo soportados sobre alúmina modificada con el aluminosilicato mesoporoso MCM-41, en proporciones hasta del 30 % en peso de MCM-41.

El aluminosilicato mesoporoso MCM-41 es un material con propiedades de acidez baja a moderada, área específica alta y poros de 30 - 35 Å de diámetro, suficientemente grandes para permitir el fácil acceso del tiofeno a su interior.

El tiofeno es utilizado como molécula prueba debido a la dificultad con que sobre esta molécula se realiza la reacción de HDS, además la molécula de tiofeno es similar en estructura y tamaño a las moléculas organosulfurosas contenidas en la gasolina.

Para explicar los cambios observados en la actividad y selectividad al incrementar la cantidad de MCM-41 en el soporte, los soportes y catalizadores se caracterizaron utilizando la técnica de fisisorción de nitrógeno para determinar su área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), distribución y volumen total de poros; la espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa (DRS) para identificar las especies de Ni y Mo presentes; microscopía electrónica de alta resolución (HREM) para observar la dispersión de la fase activa de Ni y Mo sulfurados.

**CAPÍTULO I**  
**ANTECEDENTES**

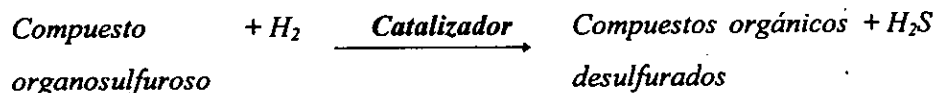
## ANTECEDENTES

### 1.1. REACCIÓN DE HIDRODESULFURACIÓN.

La reacción de hidrodesulfuración (HDS) es una de las reacciones de hidrotratamiento aplicadas al petróleo durante la refinación.

El proceso de HDS es aquel en que se remueve el azufre del petróleo y sus derivados, obteniendo como productos  $H_2S$  (que es enviado a la planta productora de azufre) e hidrocarburos desulfurados.

Las reacciones de HDS tienen la siguiente forma :



Por su importancia en la eliminación de contaminantes, la reacción de HDS ha sido estudiada ampliamente.

La HDS de los sulfuros orgánicos del petróleo es termodinámicamente completa y esencialmente irreversible bajo condiciones normales de operación industriales (300 - 400 °C y 55 - 170 atm) [1, 2].

---

Todas las reacciones de HDS son exotérmicas con valores de constantes de equilibrio grandes a las temperaturas empleadas en el proceso, sin embargo, si no es empleado un catalizador la reacción no se efectúa, aún a 550 °C, ésto nos deja ver que los factores que controlan el desarrollo de la reacción son de tipo cinético.

El catalizador toma un papel fundamental en el proceso de HDS, ya que modifica el comportamiento de la rapidez de reacción, además de favorecer la selectividad hacia un producto específico. Debido a ésto, se hace necesario el estudio de nuevos catalizadores que permitan tener procesos de hidrotratamiento más eficientes.

La rapidez de reacción de un gran número de compuestos organosulfurosos ha sido publicada como de pseudo primer orden, las diferencias estructurales entre las diferentes moléculas que contienen azufre tienen su propia cinética de hidrogenólisis que es usualmente compleja debido a la gran cantidad de etapas sucesivas de equilibrio involucradas.

Una gran variedad de moléculas que contienen azufre y que son susceptibles a la hidrosulfuración están presentes en los cortes de petróleo y muestran reactividades diferentes. Los tioles son los más reactivos y por lo tanto su azufre es eliminado con mayor facilidad, mientras que el azufre de compuestos como el tiofeno o dibenzotiofeno que forma parte de anillos aromáticos, debido a la resonancia que presenta, es difícil de eliminar.

---

Los compuestos tiofénicos son los sulfuros menos reactivos del petróleo, debido a esto es que con frecuencia el tiofeno es utilizado por los investigadores para realizar estudios de HDS.

## **1.2. CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO (HDT).**

Los catalizadores de hidrotratamiento fueron desarrollados en Alemania a principios de siglo. En el presente, las necesidades de ahorro de energía así como las limitaciones ecológicas impuestas a los combustibles han promovido el estudio de los procesos de hidrotratamiento y han sido mejorados los catalizadores aplicados en ellos.

Los catalizadores de HDT están formados por un metal base, un metal promotor (en algunas ocasiones no es requerido), ambos depositados en algún material que sirve como soporte catalítico.

Los catalizadores más empleados utilizan como metal base algún miembro de la familia VIB de la tabla periódica (Mo ó W) generalmente promovido por algún metal de la familia VIII de la tabla periódica (Ni ó Co) [3-9]. Las parejas de metales utilizadas más frecuentemente son CoMo, CoW, NiMo y NiW. La relación atómica (promotor/componente activo) óptima se encuentra en el intervalo de 0.2 a 0.6. Delmon [10] relacionó el efecto

---

---

promotor del cobalto y del níquel en las reacciones de HDS con el concepto de activación por control remoto de sitios activos por hidrógeno spill-over; Candia y cols. [11] atribuyeron el efecto promotor a la presencia de la fase de alta actividad Co(Ni)-Mo-S; Harris [12] propuso que la promoción está asociada con un incremento en la densidad electrónica sobre las especies de molibdeno; y Ledoux y cols. [13] sugirieron que la función principal del promotor es estabilizar la dispersión de partículas muy pequeñas de la fase activa de sulfuro de molibdeno (MoS<sub>2</sub>).

Los materiales utilizados como soportes catalíticos son principalmente materiales porosos con áreas específicas grandes y propiedades electrónicas y de acidez adecuadas para la reacción que será catalizada. La  $\gamma$ -Alúmina es el material más utilizado como soporte para catalizadores de HDT, debido posiblemente a sus propiedades químicas, mecánicas y texturales[14].

Los precursores de los catalizadores (forma comercial de los catalizadores) están formados por los óxidos de los metales incorporados en el soporte catalítico. Los precursores son sulfurados "in situ" dentro del reactor para formar los sulfuros de los metales (fase activa) y dar lugar al catalizador activado (forma sulfurada) [15].

La investigación sobre nuevos catalizadores de hidroprocesamiento conduce a la aparición constante de nuevas formulaciones más activas y resistentes. Los catalizadores comerciales de molibdeno o tungsteno, junto con cantidades menores de cobalto o níquel dispersados sobre un soporte de

---



alúmina y activos como sulfuros han tenido éxito en el tratamiento de HDS de alimentaciones ligeras. Sin embargo se ha establecido que otros sulfuros de metales de transición presentan actividad catalítica aceptable en HDS [15].

Muchas de las modificaciones que se han hecho a los catalizadores de HDT tienen que ver con el soporte. Anteriormente se pensaba que las propiedades del soporte de un catalizador no influían de manera importante en la actividad. Actualmente se sabe que las características físicas y químicas del soporte son determinantes en gran medida para el buen desempeño de un catalizador [16, 17, 18].

La estabilidad térmica del material utilizado como soporte también es importante. Algunos materiales pueden presentar diferentes arreglos estructurales de sus átomos a diferentes temperaturas, cada arreglo estructural presenta propiedades texturales diferentes. El material seleccionado como soporte catalítico no debe presentar cambios en su estructura cristalina o arreglo estructural, provocados por la temperatura, durante el proceso. Al haber cambios estructurales en un soporte también hay cambios en sus propiedades texturales, lo cual modifica la actividad del catalizador.

Una de las características más importantes de un catalizador es la dispersión de la fase activa sobre el soporte. Shimada y cols. [19] estudiaron los efectos del soporte en la dispersión del molibdeno y sobre la actividad catalítica en la reacción de Hidrogenación (HYD). Los soportes utilizados fueron  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SiO}_2$ . Observaron que la dispersión del molibdeno

---

fue mejor sobre los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  y además presentaron mayores actividades en HYD

### **1.3. PROPIEDADES DEL MATERIAL MCM-41.**

Una de las razones que ha impuesto limitaciones a la aplicación de los materiales microporosos en la catálisis heterogénea, es el difícil acceso de moléculas voluminosas al interior de los poros.

La invención de una nueva familia de materiales de sílica mesoporosos, designados M41S, por científicos de la Mobil Oil Corporation [20] han aumentado de manera importante el intervalo del tamaño de los poros y realmente parecen hacer accesible el régimen mesoporoso para aplicaciones típicas de zeolitas y materiales relacionados.

Debido a que estos materiales tienen diámetros de poro significativamente mayores, es posible la difusión de moléculas de tamaño relativamente grande en su interior. Como con los materiales zeolíticos cristalinos microporosos, estos materiales son capaces de adsorber moléculas, intercambiar cationes y catalizar reacciones de importancia a nivel industrial con la deseable selectividad dirigida a los reactivos, los productos intermedios o los productos finales de la reacción.

---

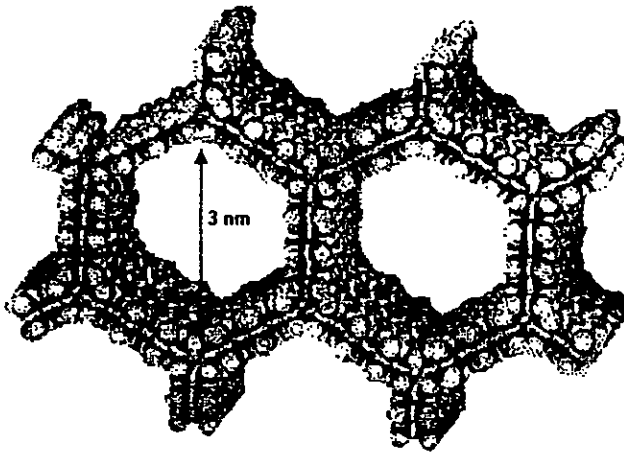
Beck y col. [21] propusieron la síntesis de estos materiales aprovechando las propiedades de moléculas tensoactivas (generalmente tensoactivos catiónicos de cadena larga de alquiltrimetilamonio) para construir un arreglo molecular en una solución líquida a ciertas relaciones de tensoactivo-agua. Las estructuras de cristal líquido del tensoactivo sirven como un molde orgánico para la polimerización tridimensional de silicatos. Los arreglos micelares de moléculas tensoactivas son formados en el gel acuoso y durante la cristalización el silicato o aluminosilicato, presente entre los arreglos micelares, forma las paredes del sólido poroso.

En los cristales líquidos de sistemas tensoactivo-agua las moléculas tensoactivas se encuentran formando diferentes tipos de ordenamientos dependiendo de su concentración en el sistema. Tres principales subgrupos de los materiales M41S fueron reportados por la Mobil Oil Corporation; una fase hexagonal referida como MCM-41, una fase cúbica llamada MCM-48 y una fase lamelar no estable.

El material MCM-41, muestra un arreglo hexagonal uniforme de canales mesoporosos moldeados por la fase hexagonal de las moléculas tensoactivas (Figura 1.1). Las dimensiones de sus canales están en el intervalo de 2 a 10 nm de diámetro y valores de área específica que van desde los 700 hasta los 1200 m<sup>2</sup>/g, dependiendo del tensoactivo utilizado y de las condiciones de síntesis. De acuerdo al mecanismo de moldeo que se presenta, el tamaño de la cadena del alquiltrimetilamonio tiene influencia en el diámetro de poro del material MCM-41; por ejemplo, si los carbonos que

---

forman la cadena son 12, 14 ó 16, los diámetros de poro serán 3 nm, 3.4 nm y 3.8 nm, respectivamente.



**Figura (1.1).** Representación de la estructura del material MCM-41.

Las investigaciones realizadas a la fecha han aportado información que permite variar los parámetros de síntesis de los materiales mesoporosos para obtener materiales con tamaño de poro, área específica, estructura y composición deseados [22].

Su muy bien definida estructura mesoporosa en combinación con su estabilidad térmica (hasta 800 °C) y alta área superficial hacen a estos materiales candidatos prometedores en su utilización como soportes catalíticos.

La mayoría de los autores informa que los materiales del tipo MCM tienen una acidez media a baja [23, 24]. La incorporación de aluminio en coordinación tetraédrica como fuente de sitios ácidos Brønsted por la vía de síntesis y su estabilización en la estructura a elevadas temperaturas han tenido poco éxito para proporcionar a estos materiales altos valores de acidez. Por otro lado, hay autores que consideran que el material MCM-41 tiene un número pequeño de centros ácidos fuertes, lo que explica su aplicación exitosa en algunas reacciones de catálisis ácida (hidrocraqueo [25, 26], isomerización de parafinas [27, 28]).

El material MCM-41 ha sido probado en varios tipos de reacciones. Debido a su gran tamaño de poros combinado con la acidez de sus paredes es especialmente aplicable en el craqueo catalítico de moléculas grandes.

Aufdembrink y cols. [25] sustituyeron al catalizador de craqueo preparado con zeolita USY por un catalizador Al-MCM-41 (35 % en peso) en una matriz de sílica-alúmina-caolín, y los resultados indicaron que la selectividad hacia combustibles líquidos por parte del catalizador a base de MCM-41 es mayor que la selectividad del catalizador de zeolita USY.

Corma y cols. [29] evaluaron en la reacción de hidrocraqueo de cortes medios de petróleo (MHC) el desarrollo de catalizadores de NiMo/MCM-41, comparándolo con el desarrollo de catalizadores de sílica-alúmina amorfa y de catalizadores de zeolita USY. Los resultados mostraron que los catalizadores basados en MCM-41 tienen mejores conversiones de

---

hidrocraqueo, además de que en la distribución de productos presentaron la cantidad más alta de combustibles líquidos, y maximizaron la producción de diesel. Con estos mismos catalizadores realizaron la hidrogenotrogenación (HDN) y la hidrodesulfuración (HDS) de un Gas Oil con 2.53 % en peso de azufre y 2900 ppm de nitrógeno. El catalizador de MCM-41 tuvo mejores conversiones en ambas reacciones que los catalizadores de zeolita USY y sílica-alúmina amorfa.

El polietileno [30], el n-heptano y un Gas Oil de vacío [31] fueron craqueados sobre Al-MCM-41, sílica-alúmina amorfa y zeolita USY, en una unidad de evaluación de microactividad. Se encontró que los reactivos que tienen moléculas pequeñas con las cuales la difusión se realiza fácilmente en los tres catalizadores, la actividad intrínseca de la zeolita USY es 139 veces más grande que en la MCM-41. Esta diferencia en la actividad no solo es debida a la gran cantidad de sitios ácidos Brönsted presentes sobre la zeolita, también es una consecuencia de la fuerza de los sitios ácidos en la zeolita. Desde el punto de vista de la acidez, la zeolita USY tiene mayores cantidades de sitios de acidez Brönsted, con una fuerza ácida media a alta. La acidez del soporte MCM-41 es similar a la acidez de la sílica-alúmina amorfa, ambos en número y distribución de la fuerza ácida; la mayor parte de los sitios ácidos Brönsted de ambos materiales son de fuerza débil a media. Por otro lado, al realizar el craqueo de las moléculas grandes del Gas Oil, la actividad del catalizador de MCM-41 es similar a la actividad del catalizador de zeolita USY y es mayor que la actividad de la sílica-alúmina amorfa. Comparando los resultados de selectividad, el catalizador de MCM-41 produce una mayor

---

cantidad de combustibles líquidos y menos gases y coque que la sílica-alúmina amorfa. Al comparar con la zeolita USY, el catalizador de MCM-41 favorece la formación de diesel y produce menos gasolina y más coque.

Algunas aminas han sido oxidadas sobre Ti-MCM-41 [32, 33]. Los productos formados son de gran interés en la industria química y la industria farmacéutica.

Muchas son las posibilidades de aplicación del material MCM-41 como soporte catalítico. Conociendo las características de la reacción de HDS, la influencia que tiene el soporte sobre el desempeño del catalizador heterogéneo, así como las propiedades del material MCM-41, se puede pensar que la aplicación de nuevos materiales mesoporosos con un arreglo de poros ordenado, área específica grande y con acidez moderada, puede llevar a obtener un sistema catalítico selectivo con alta actividad en HDS.

#### 1.4. OBJETIVO.

Tomando en cuenta la información mencionada anteriormente, se planteó el siguiente objetivo :

Evaluar la viabilidad del uso de nuevos materiales mesoporosos como soportes para catalizadores de HDS a base de Mo no promovidos y promovidos con Ni.

Debido a que los materiales mesoporosos tienen baja resistencia mecánica (consecuencia de sus paredes de poro delgadas), se propuso incorporar MCM-41 en una matriz de  $\gamma$ -Alúmina en diferentes proporciones (0, 10 y 30 % en peso). La cantidad de metales contenida por los catalizadores es de 12 % en peso de  $\text{MoO}_3$  en los catalizadores no promovidos y 3% en peso de NiO y 12 % en peso de  $\text{MoO}_3$  para los catalizadores promovidos. Adicionalmente, para estudiar el efecto de la carga de molibdeno en los catalizadores a base de NiMo, utilizando el soporte con 30 % en peso de MCM-41, se prepararon catalizadores con cargas correspondientes a 3, 6 y 12 % en peso de  $\text{MoO}_3$ . En todos los casos la relación atómica Ni/(Ni+Mo) se mantuvo igual a 0.32.

Además de incrementar la resistencia mecánica, la modificación del soporte convencional de alúmina con MCM-41 ofrece también otras ventajas:

- Las áreas específicas de soportes y catalizadores son mayores;



- La variación en la proporción de MCM-41 en alúmina permite modificar la acidez del soporte, lo que abre la posibilidad de obtener el soporte con una acidez óptima (del punto de vista de la actividad y selectividad del catalizador) tomando en cuenta que los centros ácidos fuertes favorecen por un lado la buena dispersión de la fase activa y por consiguiente la alza en la actividad del catalizador, y por otro lado disminuyen la selectividad del catalizador hacia HDS favoreciendo la producción de productos hidrogenados de bajo octanaje y de productos de craqueo;
- Se modifica la estructura porosa del soporte obteniéndose estructuras porosas bimodales, creando cambios en la difusión de los reactantes y productos en el interior de las partículas catalíticas.

Los soportes obtenidos así como los catalizadores de Mo y NiMo se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopía UV-Vis de reflectancia difusa y microscopía electrónica de alta resolución.

La actividad y selectividad de los catalizadores preparados a base de los soportes de  $\gamma$ -Alúmina con 10 y 30 % en peso de MCM-41 se evaluó en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica realizando la comparación con los catalizadores correspondientes soportados en  $\gamma$ -Alúmina pura.

## DESCRIPCIÓN DEL TRABAJO EXPERIMENTAL

### 2.1. PREPARACIÓN DE LOS SOPORTES.

Se prepararon soportes con contenidos de 0, 10 y 30 % en peso de MCM-41 en la matriz de  $\gamma$ -alúmina. La nomenclatura para los soportes será MCM(Z)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde Z es el porcentaje en peso de MCM-41 en el soporte.

La  $\gamma$ -alúmina utilizada se obtuvo a partir de Boehmita Catapal B calcinada a 700 °C.

El material mesoporoso MCM-41 utilizado se sintetizó de acuerdo a la metodología reportada anteriormente, con una relación molar SiO<sub>2</sub>:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> igual a 6.7 [34].

El método de preparación de los soportes consistió en incorporar MCM-41 en  $\gamma$ -alúmina gelificada con una solución acuosa de ácido fórmico 5 % vol./vol. Una vez mezclados se hicieron extrudados, los cuales fueron secados (140 °C, 4 horas) y después calcinados (4 horas, 700 °C).

### 2.2. PREPARACIÓN DE LOS CATALIZADORES.

Los soportes obtenidos se utilizaron para preparar los catalizadores. Fueron preparadas dos series de catalizadores, una formada por los catalizadores impregnados únicamente con molibdeno y la otra por

---

catalizadores a los que además de molibdeno se les impregnó níquel como promotor. Los cálculos se muestran en los apéndices.

En adelante, los catalizadores se denominarán Ni(X)Mo(Y) / MCM(Z), donde X, Y representan los porcentos en peso de NiO y MoO<sub>3</sub> en el catalizador, respectivamente, y Z el porciento en peso de MCM-41 en el soporte utilizado.

### 2.2.1. Catalizadores de Mo.

A continuación se describe la técnica de preparación de los catalizadores de Mo:

**IMPREGNACIÓN** : El soporte fue impregnado mediante la impregnación incipiente utilizando una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado (pH = 5.5). Fue utilizado el heptamolibdato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O de MERCK, con una pureza mínima del 99 %.

**MADURACIÓN** : Se dejó reposar el catalizador durante 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de obtener una difusión adecuada del metal en los poros.

**SECADO** : Con el propósito de evacuar el solvente el catalizador fue secado en una estufa de convección durante 24 horas a una temperatura de 100 °C.

**CALCINACIÓN** : El objetivo de calcinar es el de obtener el óxido del metal ( $\text{MoO}_3$ ), precursor de la fase activa. La calcinación se llevó a cabo a  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

### **2.2.2. Catalizadores de NiMo.**

La técnica utilizada en la preparación de estos catalizadores fue la de impregnación sucesiva, realizando primero la impregnación del níquel y después la impregnación del molibdeno.

El procedimiento de preparación es el siguiente :

**PRIMERA IMPREGNACIÓN** : El soporte fue impregnado por medio de la impregnación incipiente con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado ( $\text{pH} = 4.5$ ). Se utilizó nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de ALDRICH.

**MADURACIÓN** : 24 horas a temperatura ambiente.

**SECADO** : A una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  durante 24 horas.

**CALCINACIÓN** : A  $400^\circ\text{C}$  durante 2 horas.

**SEGUNDA IMPREGNACIÓN** : Mediante impregnación incipiente. Se utilizó una solución acuosa de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ( $\text{pH} = 5.5$ ).

MADURACIÓN : 24 horas a temperatura ambiente.

SECADO : A una temperatura de 100 °C durante 24 horas.

CALCINACIÓN : A 400 °C durante 2 horas.

## **2.3. MÉTODOS DE CARACTERIZACIÓN.**

### **2.3.1. Fisisorción de nitrógeno.**

Las principales propiedades texturales de los soportes y catalizadores son el área específica, el diámetro de poro y el volumen total de poros. Para determinar estas propiedades se utilizó el equipo ASAP 2000 de Micromeritics.

La técnica utilizada para la obtención de estas características comprende dos etapas:

- 1.- La desgasificación de las muestras.
- 2.- La medición de las cantidades absorbidas y desorbidas de N<sub>2</sub>.

#### **2.3.1.1. Determinación del área específica.**

El área específica es una característica textural de gran importancia en el diseño de un sólido catalítico y está dada por unidad de masa de catalizador.

El método más común para la medición de áreas específicas se basa en la adsorción física (fisisorción) de un gas en la superficie sólida. Generalmente se determina la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido al equilibrio en el punto de ebullición normal (-195.8°C) en un intervalo de presiones inferiores a una atmósfera.

El punto de partida del método es una isoterma de adsorción física de un gas sobre un sólido. La interpretación de los resultados experimentales en el trazo de la isoterma se realiza generalmente a través del método BET (Brunauer, Emmett y Teller) en el cual se supone que la adsorción es física en multicapas y que las fuerzas de interacción entre las moléculas del gas son iguales a las fuerzas responsables de la condensación de vapores [35].

Brunauer, Emmett y Teller aproximaron el problema de la adsorción cinéticamente. Ellos enfocaron su atención en el proceso de intercambio de moléculas entre la fase gas y la película adsorbida, de acuerdo con el modelo propuesto por Langmuir en 1916. Langmuir veía la superficie del sólido como un arreglo de sitios de adsorción, cada sitio capaz de adsorber una molécula. Él postuló que cuando una molécula de la fase gas golpea un sitio de adsorción vacío, la molécula se condensa ahí, se mantiene sujeta al sitio un período de tiempo (tiempo medio de permanencia) y después se re-evapora. Langmuir se refirió a la posibilidad de que el mecanismo evaporación-condensación pudiera aplicarse a la segunda, tercera y demás capas, en las cuales las moléculas de la fase gas pueden condensarse sobre moléculas ya

---

condensadas y después reevaporarse. Pero Langmuir enfocó su atención en los casos donde la adsorción fue restringida a una monocapa.

En 1938, Brunauer, Emmett y Teller extendieron el mecanismo de Langmuir para la segunda y mayores capas moleculares.

La ecuación para la isoterma representada por BET es la siguiente :

$$\frac{P / P_0}{V_a(1 - P / P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C - 1)P}{C V_m P_0} \quad (1)$$

Donde:

- P = Presión del gas adsorbido (adsorbato).
- P<sub>0</sub> = Presión de saturación del gas adsorbido.
- V<sub>a</sub> = Volumen del gas adsorbido a condiciones SPT.
- V<sub>m</sub> = Volumen del N<sub>2</sub> que corresponde a la formación de una monocapa completa.
- C = Constante = K<sub>1</sub>/K.

Siendo:

- K = Constante de equilibrio (nitrógeno gas ↔ nitrógeno líquido).
- K<sub>1</sub> = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

El área específica del sólido se determina conociendo el volumen de una monocapa completa ( $V_m$ ), ésta se determina trazando la ecuación (1);  $(P/P_0)/V_a(1-P/P_0)$  en función de  $P/P_0$ . Para la región lineal de la ecuación de BET, generalmente se utilizan presiones relativas en el intervalo de 0.05-0.3.

De la gráfica resultante se puede determinar el valor de la ordenada al origen (intercepción)  $I$ , junto con la pendiente de la línea recta,  $m$ . Obteniéndose dos ecuaciones:

$$I = \frac{1}{V_m C} \quad (2)$$

$$m = \frac{C - 1}{V_m C} \quad (3)$$

De donde se puede calcular el valor de  $V_m$ :

$$V_m = \frac{1}{I + m} \quad (4)$$



El valor de  $V_m$  puede utilizarse para calcular el área específica del sólido. El área específica de la muestra se calcula por medio de la siguiente ecuación:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{\sigma N_a V_m}{V} \quad (5)$$

Donde:

$\sigma$  = Área transversal de la molécula de nitrógeno ( $16.2 \cdot 10^{-20}$  m<sup>2</sup>/molec.).

$N_a$  = Número de Avogadro ( $6.023 \cdot 10^{23}$  moléculas/mol).

$V_m$  = Volumen de una monocapa completa de N<sub>2</sub> (mL/g).

$V$  = Volumen molar de gas adsorbido a SPT (22414 mL/mol).

Sustituyendo el valor de  $\sigma$  para el nitrógeno y el volumen de la monocapa  $V_m$ , calculado por la ecuación (4), la ecuación anterior se reduce a:

$$S \text{ (m}^2 \text{ / g)} = \frac{4.35}{I + m} \quad (6)$$

### 2.3.1.2. Volumen total de poros.

El volumen de espacios vacíos o volumen de poros de una partícula catalítica se estima con base en la cantidad total de N<sub>2</sub> adsorbido sobre la muestra a presión cercana de saturación.

---

Para las reacciones catalíticas es de gran importancia conocer la distribución del tamaño de poros de un catalizador, ya que no sólo dependen de la cantidad de espacios vacíos sino también del tamaño de la abertura de estos. Este es un problema difícil puesto que los espacios de una determinada partícula no son uniformes en cuanto a tamaño, forma y longitud; y por lo general están interconectados.

### **2.3.1.3. Distribución de volumen de poros.**

La distribución del volumen de poros se determina utilizando el modelo de Barret, Joyner y Halenda (BJH) [36].

Este modelo supone que los poros son cilíndricos y que la cantidad de adsorbato en equilibrio con la fase gas es retenido por el adsorbente mediante dos mecanismos, la adsorción física sobre las paredes de los poros y la condensación capilar en el interior de los poros.

Se considera un modelo en el que los espacios vacíos se representan como poros cilíndricos con una misma longitud. El tamaño de un espacio vacío se interpreta como un radio  $r_c$  de un poro cilíndrico y la distribución del volumen de poros se define en términos de esta variable. Puede suceder que el poro de radio  $r_c$  no esté lleno completamente, entonces sus paredes se encuentran cubiertas de gas condensado formando una capa de espesor ( $\delta$ ), y

el espacio libre que queda en el poro, estará dado a través del radio libre ( $r$ ), el cual es igual a :

$$r[\text{Å}] = r_c - \delta$$

A su vez el radio libre se relaciona con la presión del gas que está en contacto con las moléculas condensadas por medio de la ecuación de Kelvin :

$$r_c - \delta[\text{Å}] = \frac{2\tau\omega \cos a}{RT\rho \ln\left(\frac{P}{P_o}\right)}$$

$\tau$  = Tensión superficial de ladsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg cm<sup>2</sup>).

$\omega$  = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm<sup>3</sup> / mol).

$a$  = Ángulo de contacto.

$T$  = Temperatura (77.2 K).

$R$  = Constante universal de los gases (8.314\*10<sup>7</sup> erg / mol K).

Cuando el adsorbato es nitrógeno la ecuación anterior se reduce a :

$$r_c - \delta[\text{Å}] = - \frac{9.52}{\ln\left(\frac{P}{P_o}\right)}$$

Así mismo se ha encontrado una relación empírica que relaciona el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa :

$$\delta [\text{Å}] = - \frac{3.54}{\left[ -5 / \ln \left( \frac{P}{P_0} \right) \right]^{\frac{1}{3}}}$$

El diámetro promedio de los poros ( $D_{pp}$ ) es otra característica que frecuentemente es utilizada para describir la estructura porosa de los sólidos. Wheeler desarrolló una ecuación suponiendo que todos los poros de una partícula son rectos, cilíndricos, no interconectados, con la misma longitud y el mismo  $r_{pp}$ . La ecuación de Wheeler es :

$$D_{pp} [\text{Å}] = \frac{4V}{S}$$

Donde :

V = Volumen total de poros en 1 gramo de sólido.

S = Área correspondiente a 1 gramo de sólido.

El intervalo de diámetros de poros que se determina con la técnica de fisisorción de nitrógeno es de 17 - 600 Å.

### **2.3.2. Difracción de Rayos X (DRX).**

La difracción de rayos X nos permite identificar las fases cristalinas de los soportes y las fases cristalinas de los óxidos de los metales depositados. El análisis se realizó en un equipo SIEMENS D 5000 de 35 kV y 30 mA. La radiación empleada para el análisis es radiación de  $\text{CuK}\alpha$ . Se utilizaron, una rejilla de divergencia de 1 mm, una rejilla de convergencia también de 1 mm y la rejilla del detector de 0.1 mm. La velocidad de barrido fue  $1^\circ 2\theta$  /minuto, con un paso de  $0.01^\circ 2\theta$  y un tiempo de 0.6 segundos por paso.

### **2.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (DRS).**

Los espectros de reflectancia difusa son utilizados para identificar los tipos de coordinación (tetraédrica u octaédrica) que presentan los óxidos de molibdeno y níquel en los catalizadores. Los espectros electrónicos UV-Visible-NIR de los soportes y catalizadores de Mo y NiMo se realizaron en el intervalo de longitud de onda de 200-2500 nm, tomando como referencia en la línea base el soporte correspondiente. El análisis se efectuó en un espectrómetro Cary 5E uv-visible-NIR.

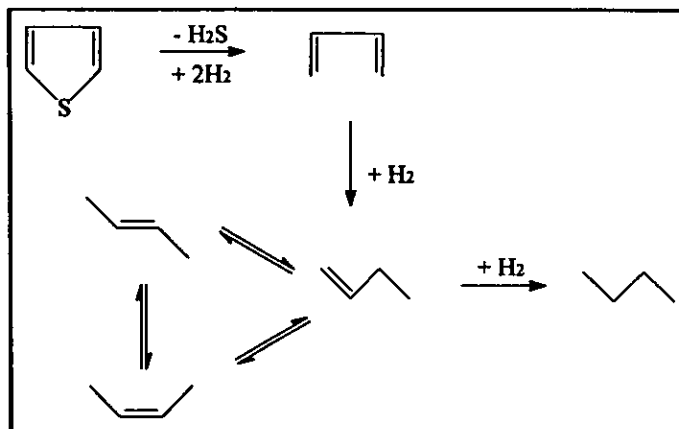
### **2.3.4. Microscopía electrónica de alta resolución (HREM).**

La HREM es una técnica que nos permite observar la forma, el tamaño y la dispersión de los cristales de  $\text{MoS}_2$  (fase activa) en la superficie de los catalizadores.

Cada catalizador, una vez sulfurado, fue molido y enseguida dispersado en heptano utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón, después fue secada y posteriormente examinada en el microscopio electrónico. El equipo utilizado para HREM es un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

## **2.4. ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

La HDS de tiofeno fue estudiada en detalle por Amberg y col. [37], ellos propusieron que el azufre del tiofeno sufre una eliminación directa para formar butadieno, que es rápidamente hidrogenado a 1-buteno el cual alcanza rápidamente el equilibrio con sus isómeros cis-2-buteno y trans-2-buteno; finalmente, se forma butano como resultado de la hidrogenación de los butenos (Figura 2.1).



**Figura (2.1).** Esquema de reacción de la HDS de tiofeno.

Debido a que se quiere estudiar la actividad catalítica, lo conveniente es trabajar en un reactor diferencial, para así determinar con mayor facilidad la actividad de los catalizadores en estudio en la HDS de tiofeno.

Un reactor es diferencial [38] cuando se puede considerar que la rapidez de reacción es constante en todos los puntos del reactor; como la rapidez depende de la concentración se cumple la condición anterior solamente cuando las conversiones son pequeñas o los reactores son pequeños y poco profundos. Sin embargo un reactor grande puede comportarse como un reactor diferencial cuando las reacciones son lentas, puesto que la variación de la concentración de los reactivos es pequeña y en consecuencia la rapidez puede considerarse constante. Del mismo modo cuando se trata de reacciones de orden cero el reactor también se comporta

como diferencial puesto que la rapidez, en este caso, es independiente de la concentración.

#### **2.4.1. Descripción del equipo de reacción.**

El equipo utilizado en las pruebas de actividad catalítica está constituido por un sistema de alimentación de reactivos, el reactor, y un sistema de análisis de productos (Fig. 2.2). Las partes principales del equipo son :

##### **Rotámetros.**

Al abrir las válvulas de paso, los gases entran al equipo pasando a través de una válvula de aguja y posteriormente por los rotámetros Gilmont. Los gases utilizados son  $H_2$  para la reacción, la mezcla  $H_2S/H_2$  para la activación y  $N_2$  para el calentamiento y limpieza de la línea de trabajo en el equipo destinado a la reacción.

##### **Controlador de flujo de hidrógeno (FIC).**

Marca LINDE, utilizado para mantener el flujo de hidrógeno constante durante la reacción.

##### **Saturadores de tiofeno.**

Son dos burbujeadores en serie inmersos en un baño con hielo, de manera que el  $H_2$  que pasa por ellos los abandona saturado de tiofeno a la temperatura de  $2^\circ C$ .



### Medidor de presión.

Es un medidor diferencial de presión en forma de 'U' cuyo líquido es agua, que mide la presión en la corriente que va de los saturadores hacia el reactor.

### Reactor.

Es un tubo de vidrio en forma de 'U' con un plato poroso donde se deposita el catalizador, tiene un termopozo donde se coloca el termopar que va al controlador de temperatura del horno.

### Horno.

Es un cilindro hueco de cerámica con un controlador automático de temperatura marca Philips modelo Plastomatic (TIC), este horno se mueve por medio de un elevador mecánico.

### Cromatógrafo.

Cromatógrafo de gases marca Hewlett-Packard modelo HP 5890 SERIES II con columna capilar HP-1 de 30 metros de longitud y detector de ionización de flama. El cromatógrafo está acoplado a una computadora, por medio de la cual es posible controlar de manera automática el muestreo de la corriente de salida del reactor. El análisis se realizó con el cromatógrafo operando en las siguientes condiciones :

Temperatura del horno	30 °C
Temperatura del inyector	100 °C
Temperatura del detector	100 °C
Presión del aire	200 kPa
Presión del gas de arrastre	50 kPa

#### Medidor de flujo.

Es una bureta graduada por la que se pasa una burbuja de jabón, la cual nos permite medir el flujo volumétrico en el sistema de reacción.

#### Trampa de NaOH.

Los gases de reacción antes de abandonar el equipo y salir a la atmósfera se hacen pasar por saturadores que contienen una disolución acuosa de hidróxido de sodio para eliminar el ácido sulfhídrico de la corriente de salida.

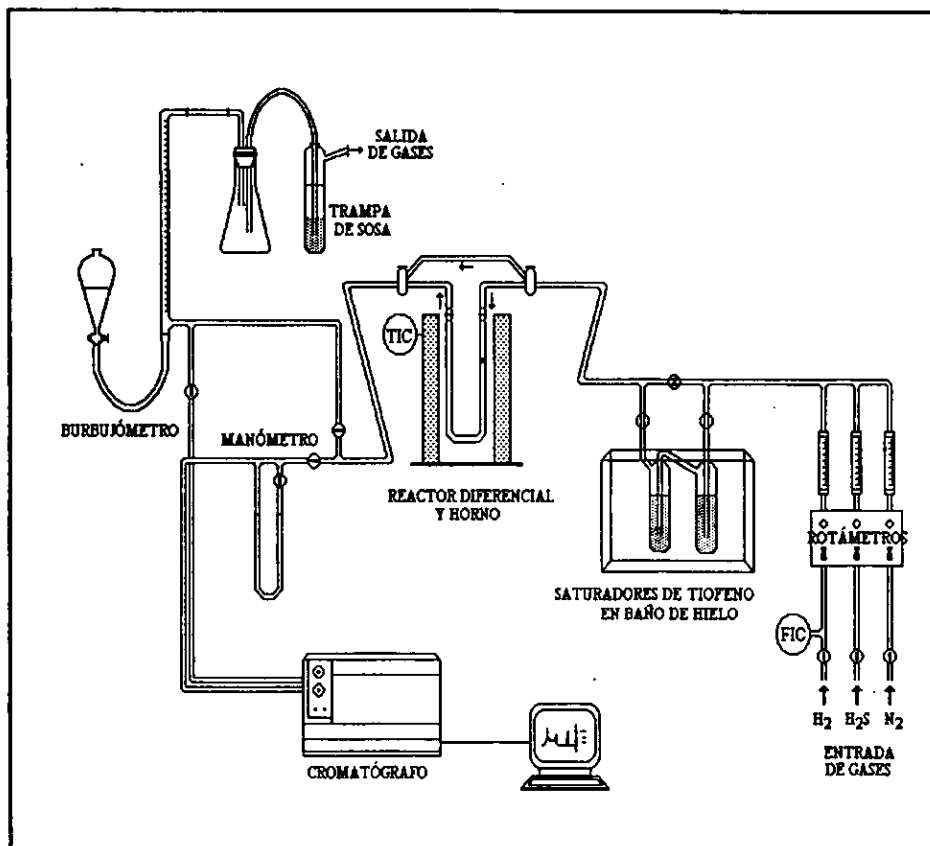


Figura (2.2). Equipo utilizado para la reacción de HDS de tiofeno.

Los gases pueden pasar o no pasar por el sistema de saturación, por ejemplo no es necesario que pase por el saturador cuando se está en la fase de activación.

El flujo de gas puede pasar o no pasar por el reactor, por ejemplo cuando se toman muestras de la alimentación.

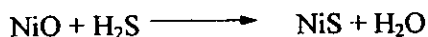
El flujo de gas puede pasar por la válvula de muestreo del cromatógrafo o directamente abandonar el equipo hacia la atmósfera.

#### 2.4.2. Activación (Sulfuración) de los catalizadores.

Los catalizadores antes de ser sometidos a la reacción prueba con tiofeno requieren ser sulfurados para de este modo dar lugar a la fase activa, formada por los sulfuros metálicos, ocurriendo la reducción del Mo (VI) a Mo (IV), de acuerdo a la reacción:



y el promotor níquel, presente como NiO es sulfurado:



El procedimiento para sulfurar los catalizadores es el siguiente:

- 1) Pesar la cantidad de catalizador a utilizar (0.1 g para los catalizadores de Mo(Y) / MCM(Z) y 0.03 g para catalizadores Ni(X)Mo(Y) / MCM(Z) y colocarlo sobre el plato poroso del reactor.
- 2) Montar el reactor en el equipo.
- 3) Introducir el termopar en el termopozo del reactor, subir el horno hasta cubrir el reactor y tapar el horno.
- 4) Pasar una corriente de N<sub>2</sub> e iniciar el calentamiento (aprox. 10 °C por minuto) hasta la temperatura de 150 °C.
- 5) Una vez alcanzados los 150 °C se cambia el flujo de N<sub>2</sub> por un flujo de mezcla (H<sub>2</sub>S / H<sub>2</sub>, 20 % vol.) de 20 mL/min, y se continúa calentando hasta los 400 °C, manteniendo estas condiciones durante 4 horas.

#### **2.4.3. Estabilización y evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de hidrosulfuración de tiofeno.**

- 1) Transcurridas las 4 horas de sulfuración, se interrumpe el paso de mezcla y se alimenta N<sub>2</sub> para limpiar y enfriar el reactor hasta la temperatura más alta a la cual se realizará la reacción (290 °C).

2) Se interrumpe el paso de  $N_2$  y se alimenta  $H_2$  con un flujo de 20 mL/min a los saturadores de tiofeno, y evitando su paso por el reactor, se toman muestras de lo que será la alimentación al reactor.

3) Habiendo tomado suficientes muestras, la alimentación se hace pasar por el reactor y la corriente de salida de éste se manda al cromatógrafo, el cual toma muestras cada 15 minutos durante la primera hora de operación, cada 30 minutos durante las siguientes 4 horas y cada hora durante el resto del tiempo de estabilización de la actividad, que es de aproximadamente 7 horas.

La actividad catalítica fue evaluada operando el reactor a presión atmosférica y en un intervalo de temperaturas de 230 - 290 °C.

El experimento se llevó a cabo de la siguiente manera :

Una vez que se estabilizó la actividad del catalizador, el reactor fue enfriado hasta la temperatura menor de operación (230 °C). Estando el reactor a esta temperatura se procedió a tomar muestras de productos de reacción cada 15 minutos, hasta observar que la conversión de tiofeno se mantenía constante. Se realizó el mismo procedimiento cada 20 °C hasta llegar a la temperatura de operación máxima, 290 °C.

## **CAPÍTULO III**

## **RESULTADOS**

## RESULTADOS

### 3.1. FISISORCIÓN DE N<sub>2</sub>.

#### 3.1.1. Soportes catalíticos.

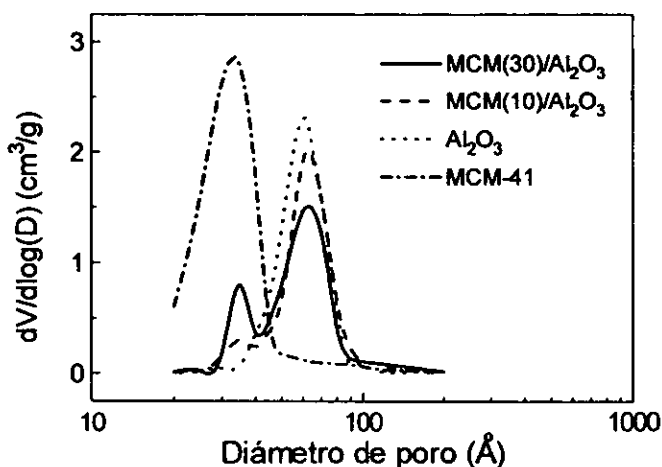
Los resultados de la caracterización textural muestran un aumento en el área específica de los soportes al incrementar la proporción del material mesoporoso MCM-41 (Tabla 3.1). Así, el soporte que contiene 30 % en peso de MCM-41 presenta un área específica de 90 m<sup>2</sup>/g mayor que la  $\gamma$ -alúmina pura. El diámetro promedio de los poros disminuye al aumentar la cantidad de MCM-41 en el soporte debido a que el material mesoporoso presenta poros de diámetro menor (33.5 Å) que la  $\gamma$ -Alúmina (57.5 Å). El volumen total de poros crece ligeramente al incorporar al soporte MCM-41.

No.	Soporte	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	d <sub>poro</sub> (Å)	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
1	MCM-41	716	33.5	0.885
2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	187	57.5	0.422
3	MCM(10)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	210	56.8	0.434
4	MCM(30)/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	277	48.1	0.428

Tabla (3.1). Área específica, diámetro promedio de poros y volumen total de poros de los soportes catalíticos.



La figura 3.1 muestra el cambio en la estructura porosa de los soportes al incorporar MCM-41 a la matriz de alúmina. La  $\gamma$ -Alúmina y la MCM-41 tienen una distribución de tamaño de poro monomodal, los soportes con 10 % y 30 % en peso de MCM-41 muestran distribuciones de tamaños poro bimodales, con máximos en 35 Å y 64 Å. La distribución de poros con máximo en 35 Å corresponde a la MCM-41, y la distribución con máximo en 64 Å corresponde a la alúmina.



**Figura (3.1).** Distribución de volumen de poros en los soportes.

La distribución bimodal nos indica que existe una buena integración del material mesoporoso en la matriz de alúmina. Pero aún cuando al incrementar la cantidad de MCM-41 en el soporte crece el máximo que corresponde a este material, el aumento no guarda una verdadera relación de proporción con la cantidad de MCM-41 incorporada. Se observa entonces que aunque existe

una buena integración de la MCM-41 en la matriz, una pequeña parte de sus poros son obstruidos por alúmina. En la figura 3.1 se aprecia que el área bajo la curva de la zona correspondiente al material MCM-41 en el soporte MCM(30)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es menor al 30 % del área de la distribución del MCM-41 puro.

Las isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en MCM-41 son características de los materiales con poros cilíndricos paralelos y con diámetro uniforme en toda su longitud [39]. Se observa que las isothermas prácticamente no presentan histéresis. Esto se debe a la forma de los poros, ya que al tener poros con el mismo diámetro de entrada que en su interior, permiten que la adsorción y la desorción del nitrógeno se realice a la misma presión, y por lo tanto las isothermas de adsorción y desorción sean prácticamente las mismas (Figura 3.2).

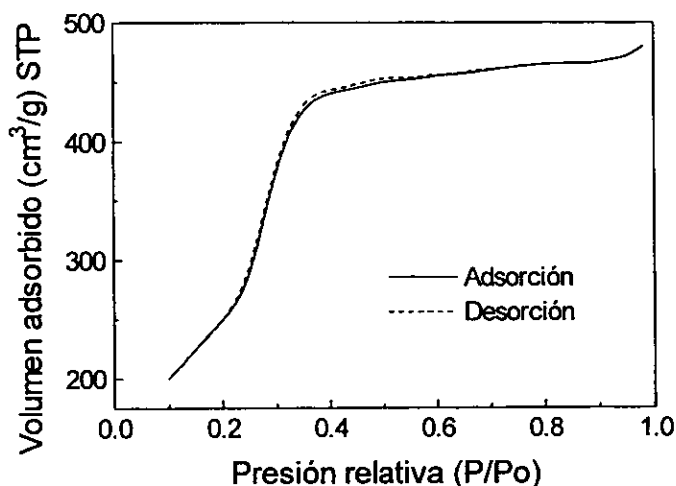


Figura (3.2). Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en MCM-41.

Las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno en  $\gamma$ -Alúmina, en cambio, presentan histéresis (Figura 3.3). Su comportamiento es característico de materiales con poros no uniformes con el diámetro de entrada al poro menor al diámetro interno, y que además el diámetro interno varía a lo largo del poro [39].

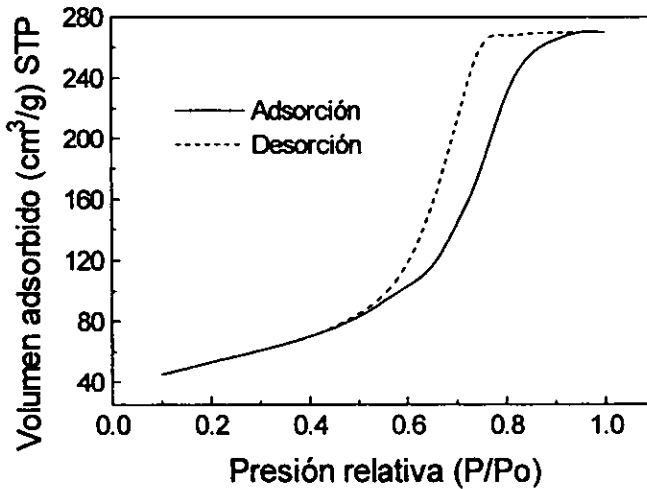


Figura (3.3). Isothermas de adsorción y desorción de N<sub>2</sub> en  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

### 3.1.2. Catalizadores.

De los resultados de área específica para los diferentes catalizadores se observa que, al incorporar los metales a los soportes, el área específica descende. Este mismo efecto se observa en los valores de volumen total de poros (Tabla 3.2).

Las disminuciones en ambos parámetros son debidas, muy posiblemente, a que algunos de los poros del soporte son obstruidos por los metales depositados. Esto se confirma con las características texturales que presentan los catalizadores con diferentes cargas metálicas (ver los últimos tres renglones de la tabla 3.2). Al aumentar la carga de Ni y Mo depositados el área específica disminuye de 244 a 197 m<sup>2</sup> / g; al mismo tiempo el volumen total de poros también decrece de 0.386 a 0.32 cm<sup>3</sup> / g.

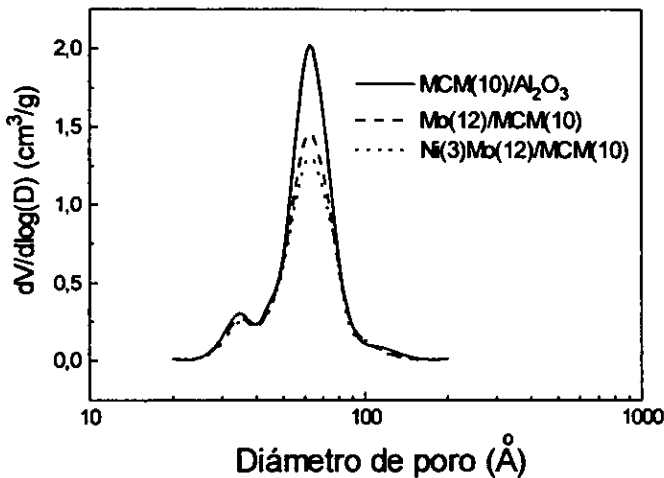
No.	Catalizador	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	V <sub>poros</sub> (cm <sup>3</sup> /g)
1	Mo(12) / MCM(0)	180	0.367
2	Ni(3)Mo(12) / MCM(0)	175	0.348
3	Mo(12) / MCM(10)	174	0.350
4	Ni(3)Mo(12) / MCM(10)	180	0.347
5	Mo(12) / MCM(30)	238	0.376
6	Ni(0.75)Mo(3) / MCM(30)	244	0.386
7	Ni(1.5)Mo(6) / MCM(30)	220	0.350
8	Ni(3)Mo(12) / MCM(30)	197	0.320

**Tabla (3.2). Area específica y volumen total de poros de los catalizadores de Mo y NiMo.**

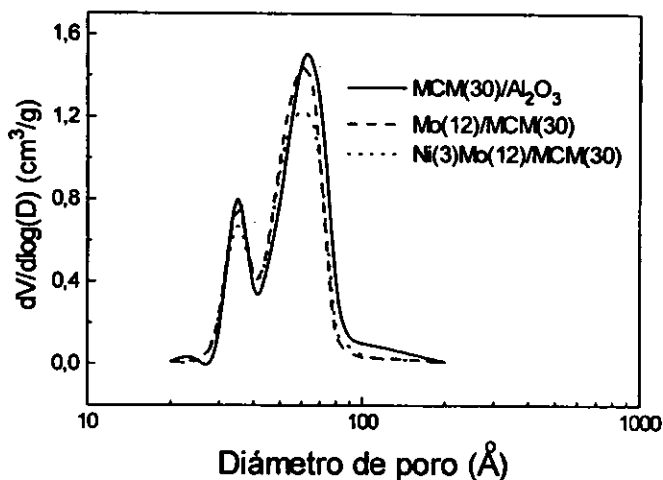
La distribución de volumen de poros en los precursores de los catalizadores de Mo y NiMo en soportes con 10 % en peso de MCM-41, es bimodal (Figura 3.4). La distribución del volumen de poro tiene el mismo

comportamiento que antes de depositar los metales, la diferencia que existe con respecto a la distribución correspondiente al soporte es la intensidad de los máximos.

Al depositar los metales, las intensidades de los máximos correspondientes al material MCM-41 y a la  $\gamma$ -alúmina disminuyen. Este efecto es más pronunciado al depositar Ni y Mo debido a que la cantidad de metales depositada es mayor en este precursor (12 % en peso de  $\text{MoO}_3$  + 3 % en peso de NiO) en comparación con el precursor que sólo tiene Mo (12 % en peso  $\text{MoO}_3$ ).

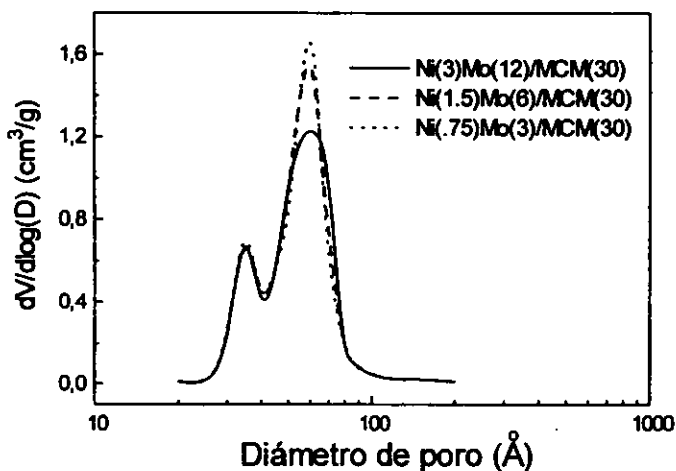


**Figura (3.4). Distribución de volumen de poros en los catalizadores con 10 % en peso de MCM-41.**



**Figura (3.5). Distribución de volumen de poros en los catalizadores con 30 % en peso de MCM-41.**

La disminución de la intensidad de los máximos también se observa en la distribución de tamaño de poros correspondiente a los precursores preparados en soportes con 30 % de MCM-41 (Figura 3.5), siendo más notoria la disminución en la distribución correspondiente al precursor Ni(3)Mo(12)/MCM(30).



**Figura (3.6). Distribución de volumen de poros en los catalizadores Ni(X)Mo(Y)/MCM(Z).**

Comparando las distribuciones de tamaño de poro de los precursores Ni(X)Mo(Y)/MCM(Z) se observa el efecto de la carga de metales sobre las disminuciones en las intensidades de los máximos (Figura 3.6). Al depositar mayor cantidad de metales en el soporte, la cantidad de poros bloqueados es mayor. Es notorio que el máximo correspondiente a la  $\gamma$ -alúmina es afectado en mayor grado que el correspondiente al material MCM-41.

3.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X en la MCM-41 nos permite determinar la distancia entre los planos formados por el sistema de poros paralelos (Figura 3.7a).

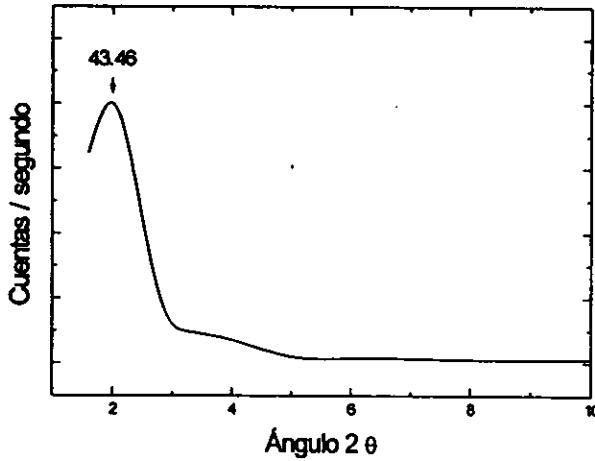


Figura (3.7a). Difractograma del material mesoporoso MCM-41.

La distancia entre los planos del sistema de poros determinada por la difracción de los rayos X es  $d_{100} = 43.46 \text{ \AA}$ . De acuerdo con Corma y cols. [40], el espesor de pared se calcula restando al parámetro de celda  $a_o$  el valor del diámetro de poro. El parámetro de celda  $a_o$  se calcula con la ecuación :

$$a_o = \frac{2 \cdot d_{100}}{\sqrt{3}}$$



de donde resulta :

$$a_0 = 50.2 \text{ \AA}$$

El diámetro de poro determinado con la caracterización por fisisorción de nitrógeno es 33.5 Å. Por lo tanto el espesor de la pared corresponde a 16.7 Å.

La difracción de rayos X realizada a la alúmina, muestra que corresponde a la fase gamma ( $\gamma$ -Alúmina) (Figura 3.7b). Esto puede corroborarse comparando los máximos registrados en el difractograma con los máximos reportados en la tarjeta 29-63 correspondiente a la  $\gamma$ -Alúmina según la clasificación del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (J.C.P.D.S.).

En los difractogramas de los soportes MCM(10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y MCM(30)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, no es posible distinguir la señal correspondiente al material MCM-41 entre las señales de la  $\gamma$ -Alúmina, ya que la alúmina tiene señales mucho más intensas que el MCM-41.

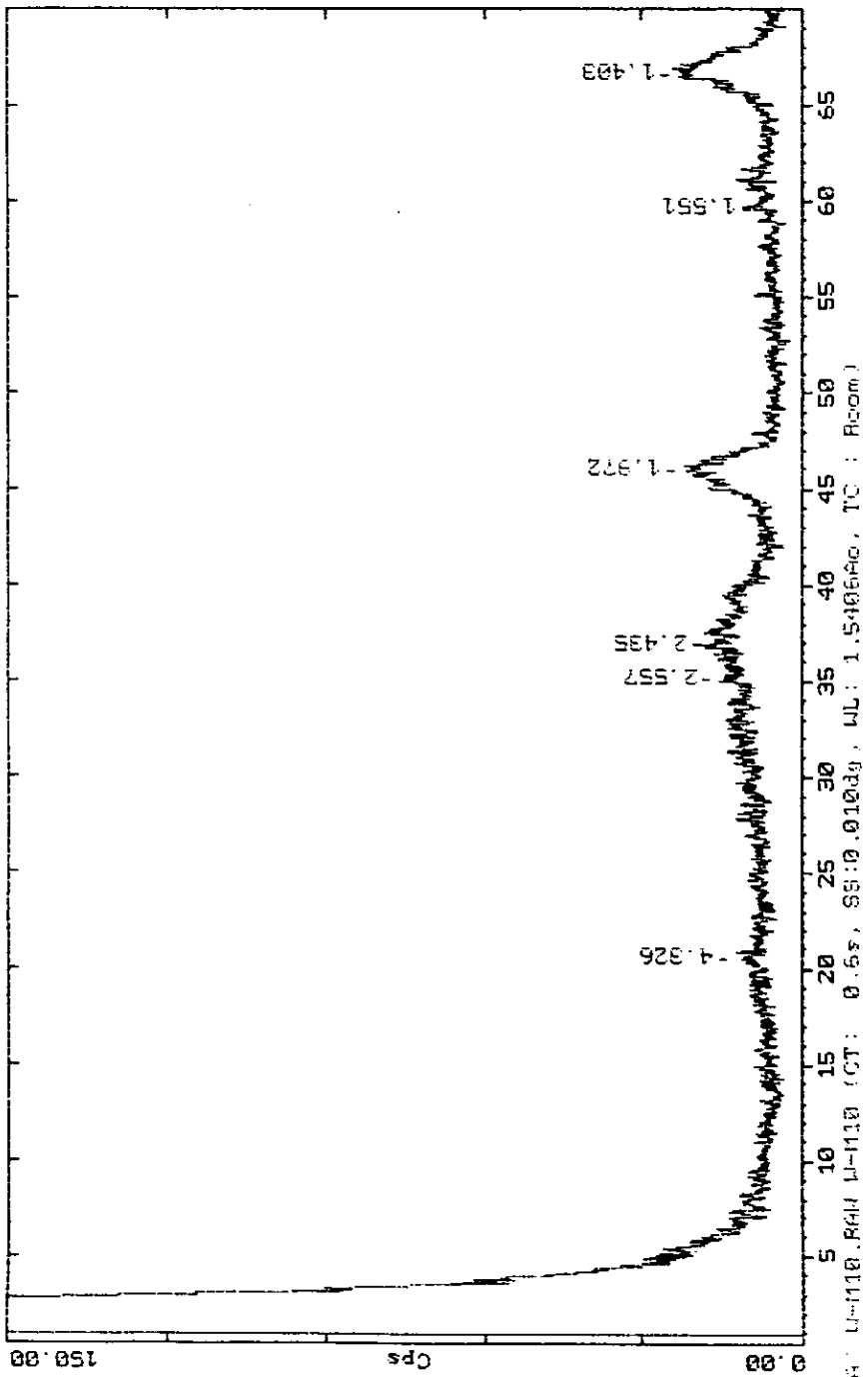
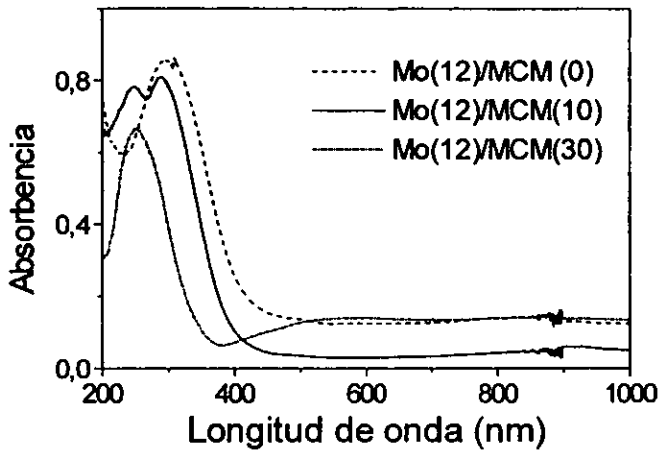


Figura 3.7b. Difractograma de la  $\gamma$ -Alúmina.

### 3.3. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).

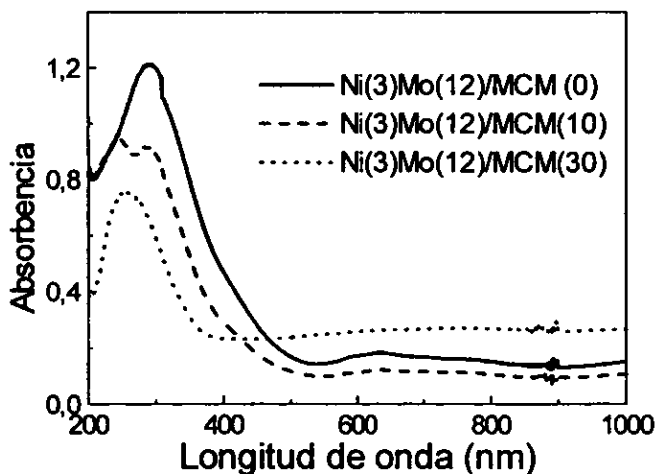
La caracterización por reflectancia difusa de los precursores oxidados de los catalizadores de Mo y NiMo nos permitió identificar la coordinación que presentaban los metales. Conociendo el tipo de coordinación de los metales es posible darse cuenta si la dispersión de los metales en el soporte es buena o deficiente.

De acuerdo a los espectros, al incorporar MCM-41 en el soporte una fracción del molibdeno que se encontraba coordinado de manera octaédrica comienza a transformarse a molibdeno coordinado de manera tetraédrica. Al incrementar la cantidad de MCM-41 en el soporte la cantidad de Mo octaédrico disminuye y a su vez el Mo coordinado tetraédricamente aumenta (Figuras 3.8 y 3.9). En los espectros, las bandas de absorción entre 290-330 nm corresponden a las especies de coordinación octaédrica de molibdeno. Las bandas de absorción entre 260-280 nm corresponden a especies de molibdeno en coordinación tetraédrica ( $\text{MoO}_4$ ) [41, 42]. El molibdeno coordinado de manera tetraédrica corresponde a las especies de molibdeno bien dispersas, interactuando con el soporte; cuando el molibdeno se encuentra coordinado de manera octaédrica puede corresponder a las especies de molibdeno de carácter polimérico ó hasta un  $\text{MoO}_3$  microcristalino.



**Figura (3.8).** UV-Visible en los catalizadores Mo(12) / MCM(Z).

Para los precursores oxidados de los catalizadores en los cuales se impregnó primero níquel y después molibdeno (Figura 3.9), los espectros de los metales sobre alúmina pura muestran que una fracción del molibdeno depositado se encuentra en coordinación tetraédrica (absorción entre 260-280 nm) y otra fracción en coordinación octaédrica (absorción entre 290-330 nm). Cabe hacer mención que en los espectros de molibdeno no promovido con níquel soportado en alúmina pura no se observa la presencia de molibdeno tetraédrico. El aumento de MCM-41 en el soporte incrementa la fracción de molibdeno tetraédrico.



**Figura (3.9).** UV-Visible en los catalizadores Ni(3)Mo(12) / MCM(Z).

Prácticamente todo el molibdeno depositado en el precursor Ni(3)Mo(12) / MCM(30) se encuentra coordinado tetraédricamente.

Al parecer el níquel promueve la coordinación tetraédrica del molibdeno en el soporte. Indicando que la presencia de níquel podría ayudar a mejorar la dispersión del molibdeno sobre el soporte.

Los espectros muestran bandas de absorción correspondientes a níquel octaédrico, entre 400 y 425 nm, y níquel tetraédrico, entre 595 y 668 nm [43]. Estas bandas se aprecian sólo en el catalizador soportado en alúmina pura.

### **3.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE ALTA RESOLUCIÓN (HREM).**

En las micrografías los cristales de los sulfuros de Mo y NiMo aparecen como unas pequeñas líneas oscuras sobre el soporte. Los que aparecen como grupos de líneas son cristales de los sulfuros aglomerados.

Los sulfuros aglomerados forman cristales de mayor tamaño. Al formarse las aglomeraciones la proporción de sitios activos para realizar las reacciones de HDS y de hidrogenación se ve modificada.

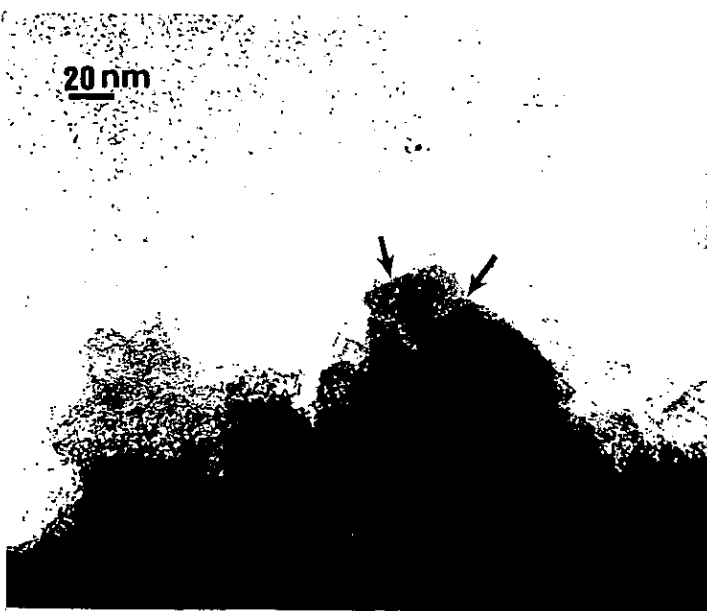
Las micrografías de los catalizadores sulfurados de Mo, muestran que existe una buena dispersión de la fase activa de sulfuro de molibdeno sobre la superficie del soporte de alúmina (a); por otro lado, la dispersión del sulfuro de molibdeno en el soporte que contiene 30 % en peso de MCM-41 al parecer no es buena, ya que en los bordes del soporte el sulfuro de molibdeno forma cristales de tamaño mucho mayor que sobre alúmina pura (b).

Los sulfuros de níquel y molibdeno parecen dispersarse bien sobre el soporte de alúmina pura (c); mientras que la fotografía correspondiente al catalizador Ni(3)Mo(12)/MCM(30) muestra los cristales de los sulfuros metálicos aglomerados en los bordes del soporte (d).

a)

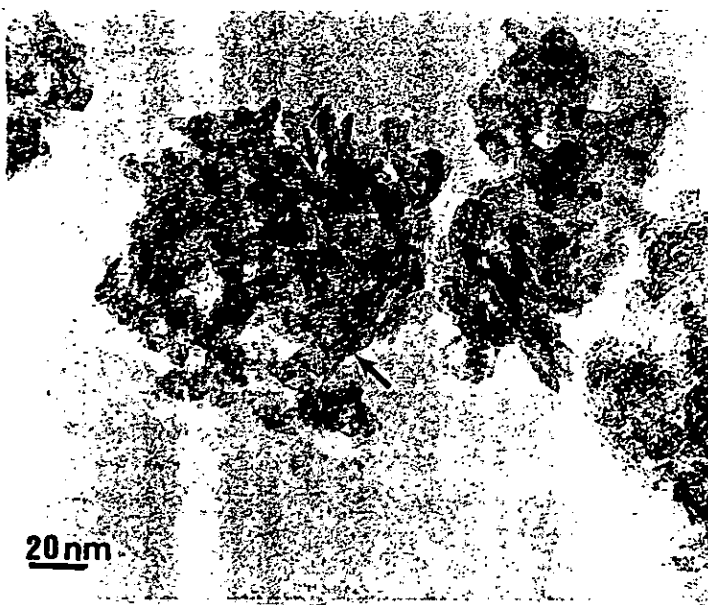


b)

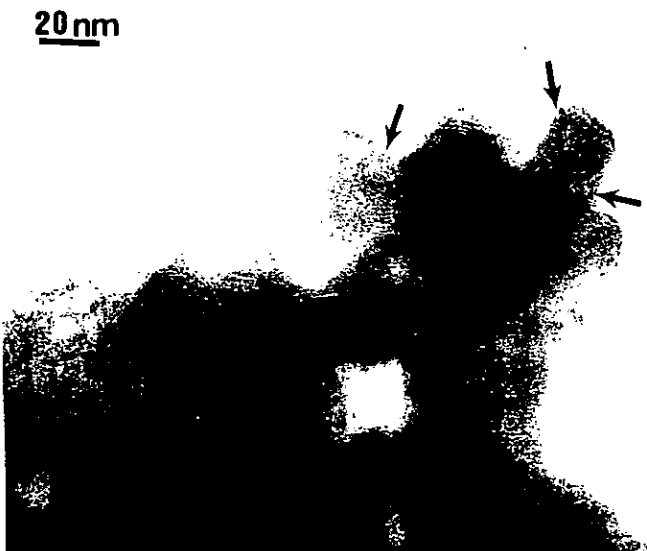


Microscopía electrónica de alta resolución en los catalizadores sulfurados a) Mo(12)/MCM(0) y b) Mo(12)/MCM.

c)



d)



Microscopía electrónica de alta resolución en los catalizadores sulfurados c) Ni(3)Mo(12)/MCM(0) y d) Ni(3)Mo(12)/MCM.



La dispersión de la fase activa (sulfuros de los metales) es buena en la superficie de los catalizadores de Mo y NiMo que utilizan como soporte alúmina pura; y al incorporar MCM-41 la morfología de los cristalitas de MoS<sub>2</sub> cambia, formando agregados en los bordes de las partículas del soporte. Como puede verse en las micrografías, llegan a formarse arreglos cristalinos de más de cinco capas, provocando una aglomeración parcial de la fase activa. Los cristales de los sulfuros aglomerados tienen mayor longitud que los cristales de los sulfuros bien dispersos. En general los cristales de los sulfuros formados sobre alúmina pura no pasan de los 10 nm de longitud mientras que los cristales formados sobre el soporte que contiene MCM-41 tienen una longitud superior a los 20 nm.

### **3.5. ACTIVIDAD CATALÍTICA.**

#### **3.5.1. Catalizadores de Mo.**

Se realizaron las pruebas de actividad para los catalizadores no promovidos de Mo (12 % en peso MoO<sub>3</sub>) soportados en alúmina y alúmina modificada con 10 % y 30 % en peso de MCM-41.

Se observa que la rapidez de reacción específica (mol Tiofeno/s-g) disminuye al aumentar la cantidad de MCM-41 en el soporte (Tabla 3.3). La rapidez de reacción intrínseca (Moléc.Tiof./s-at.Mo) es menor en los

---

catalizadores con mayor cantidad de MCM-41. Resultando que para el catalizador Mo(12) / MCM(30) la rapidez intrínseca es  $2.5 \times 10^{-4}$  moléculas de Tiofeno / segundo-átomo de Mo y para el catalizador Mo(12) / MCM(0) la rapidez intrínseca es  $5.85 \times 10^{-4}$  moléculas de Tiofeno / segundo-átomo de Mo.

Catalizador	Conversión de Tiofeno (%)	Rapidez $\times 10^7$ (mol Tiofeno/s-g)	Rapidez $\times 10^4$ (Moléc.Tiof./s-at.Mo)
Mo(12) / MCM(0)	3.4	4.88	5.85
Mo(12) / MCM(10)	2.0	2.80	3.35
Mo(12) / MCM(30)	1.5	2.09	2.50

**Tabla (3.3).** Actividad de los catalizadores de Mo en HDS de tiofeno. La carga de los catalizadores fue de 0.1 g y la temperatura 563 K.

### 3.5.2. Catalizadores de NiMo.

Se evaluó la actividad de los catalizadores de NiMo soportados en alúmina y alúmina modificada con 10 % y 30 % en peso de MCM-41, en los cuales se depositó primero Ni y después Mo, con contenidos del 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>.

Se observa que la actividad de los catalizadores que contienen MCM-41 es mayor a la actividad del catalizador convencional soportado en alúmina

pura. La rapidez de reacción específica (mol Tiofeno/s-g) de HDS de tiofeno se incrementa a medida que aumenta la proporción de MCM-41 en el soporte (Tabla 3.4). De igual manera la rapidez de reacción intrínseca (Moléc.Tiof./s-at.Mo) es mayor en el catalizador con mayor proporción de MCM-41 en el soporte.

Catalizador	Conversión de Tiofeno (%)	Rapidez $\times 10^7$ (mol Tiofeno/s-g)	Rapidez $\times 10^4$ (Moléc.Tiof./s-at.Mo)
Ni(3)Mo(12)/MCM(0)	10.0	14.30	17.15
Ni(3)Mo(12)/MCM(10)	12.5	17.80	21.35
Ni(3)Mo(12) / MCM(30)	14.5	20.60	24.70

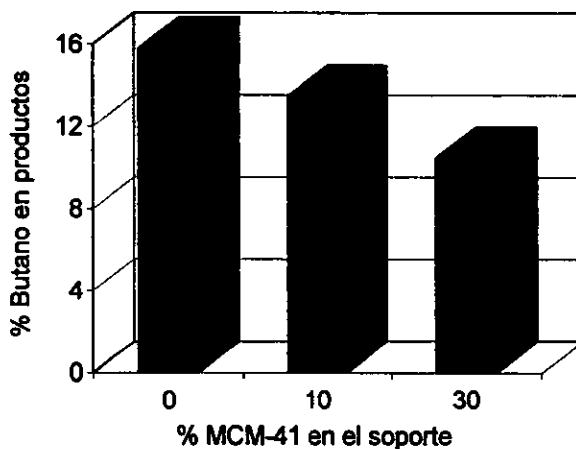
**Tabla (3.4). Actividad de los catalizadores de NiMo en HDS de tiofeno.**  
La carga de los catalizadores fue de 0.03 g y la temperatura 563 K.

Para los catalizadores de NiMo con diferentes cargas de Mo (3 %, 6 % y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>) promovidos con Ni, y en los cuales se mantuvo una proporción atómica Ni / (Ni + Mo) igual a 0.32, los resultados de la prueba de actividad muestran un aumento en la conversión de tiofeno al incrementar la carga de molibdeno, pero este aumento no es proporcional al incremento en la carga atómica de Mo. En este caso lo que se observa es una disminución de la rapidez de reacción intrínseca (Moléc.Tiof./s-at.Mo) a medida que se aumenta la carga atómica de molibdeno (Tabla 3.5).

Catalizador	Conversión de Tiofeno (%)	Rapidez $\times 10^7$ (mol Tiofeno/s-g)	Rapidez $\times 10^4$ (Moléc. Tiof./s-at.Mo)
Ni(0.75)Mo(3)/MCM(30)	8.0	11.41	54.97
Ni(1.5)Mo(6) / MCM(30)	10.6	15.10	36.50
Ni(3)Mo(12) / MCM(30)	14.5	20.60	24.70

**Tabla (3.5). Actividad de los catalizadores Ni(X)Mo(Y) / MCM(30) en HDS de tiofeno. La carga de los catalizadores fue de 0.03 g y la temperatura 563 K.**

La selectividad hacia HDS fue modificada al introducir MCM-41 en el soporte catalítico. El efecto observado es una disminución en la actividad hidrogenante.



**Figura (3.10 ). Selectividad de los catalizadores Ni(3)Mo(12) / MCM(Z) en función del contenido de MCM en el soporte, evaluada en el 10% de la conversión de tiofeno.**

Haciendo la comparación entre resultados obtenidos a la misma conversión total de tiofeno (Figura 3.10), se observa que la proporción de butano en los productos de reacción disminuye al aumentar la cantidad de MCM-41 contenida en el soporte.

Este efecto puede estar relacionado con el cambio en la morfología de los cristalitos de  $\text{MoS}_2$  inducido por la incorporación de MCM-41 al soporte, provocando un cambio en la proporción entre los centros activos de la hidrodesulfuración y los centros activos responsables de la hidrogenación.

**CAPÍTULO IV**  
**DISCUSIÓN DE RESULTADOS**

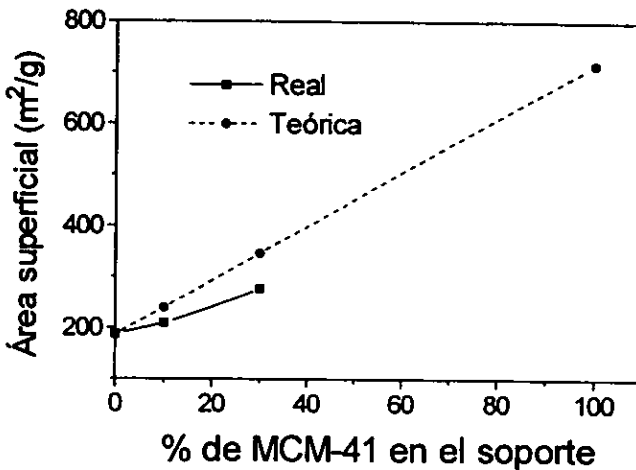
## DISCUSIÓN

El presente trabajo de tesis fue realizado con el material mesoporoso del tipo MCM-41, el cual presenta un área específica de  $716 \text{ m}^2/\text{g}$ , volumen total de poros de  $0.885 \text{ cm}^3/\text{g}$  y diámetro de poro de  $33.5 \text{ \AA}$ . De acuerdo con la caracterización de este material realizada por DRX, el difractograma confirma el arreglo de poros hexagonal, lo que es característico para un sólido del tipo MCM-41. Utilizando el parámetro de celda  $a_0$  del material MCM-41 determinado con la DRX, se calculó el espesor de pared de los poros de este material, dicho valor de espesor de pared corresponde a  $16.7 \text{ \AA}$ . Tomando en cuenta que este valor es muy pequeño y la porosidad del material es muy grande, fue decidido incorporarlo en la matriz de  $\gamma$ -Alúmina usando el método de peptización con ácido fórmico, para así lograr la resistencia mecánica requerida para un catalizador heterogéneo. El método de peptización de alúmina utilizado en el presente trabajo se usa, generalmente, para incorporar otros materiales zeolíticos (tales como HZSM-5, zeolita Y, etc.) en  $\gamma$ -Alúmina.

Primeramente se analizarán los cambios texturales ocurridos en los soportes al incorporar MCM-41 en la matriz de  $\gamma$ -Alúmina.

De la fisisorción de nitrógeno, sabemos que la  $\gamma$ -Alúmina tiene un área específica de  $187 \text{ m}^2/\text{g}$ .

Los soportes formados por MCM-41 incorporado en  $\gamma$ -Alúmina muestran una tendencia de aumento de área al incrementar la proporción de MCM-41 en el soporte. Aunque se observa este comportamiento, es claro que el aumento del área no es proporcional a la cantidad de MCM-41 (Figura 4.1).



**Figura 4.1.** Comparación entre el área teórica y el área real de los soportes catalíticos.

Si se calcula el área teórica que debería tener un soporte con 10 % en peso de MCM-41 en  $\gamma$ -Alúmina, se obtiene que el área teórica es :

$$0.1(716) + 0.9(187) = 239.9 \text{ m}^2/\text{g}$$

mientras que el área real determinada por fisorción de nitrógeno es 210  $\text{m}^2/\text{g}$ . De igual forma para el soporte con 30 % en peso de MCM-41 en alúmina el área teórica es :

$$0.3(716) + 0.7(187) = 345.7 \text{ m}^2/\text{g}$$

y el área real determinada es igual a 277  $\text{m}^2/\text{g}$ .



La diferencia entre los valores de las áreas es provocada por la obstrucción de algunos de los poros de MCM-41 durante su integración a la matriz de  $\gamma$ -Alúmina. El volumen total de poros en los soportes con MCM-41 es también mayor que en la  $\gamma$ -Alúmina.

Las distribuciones de tamaño de poro de los soportes MCM(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> son bimodales. Este tipo de distribución indica que la incorporación de MCM-41 en la  $\gamma$ -Alúmina fue buena, ya que cada material tiene bien definida su distribución y aún después de hacer la integración de los materiales cada uno conserva sus propiedades texturales.

La difracción de Rayos X en la alúmina utilizada para preparar los soportes catalíticos muestra que la fase cristalina en que se encontraba este material era  $\gamma$ -Alúmina.

En la DRX sobre los soportes MCM(X)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, la señal correspondiente al material MCM-41 se pierde entre las señales de la  $\gamma$ -Alúmina. La intensidad de la señal de MCM-41 es tan pequeña que se pierde entre el ruido del difractograma, sin poder distinguirla.

La caracterización textural de los catalizadores muestra la disminución en el área específica al depositar los metales, debida a la obstrucción de algunos poros del soporte. Al parecer la impregnación de los metales es adecuada, ya que la disminución del área es mínima.

---

Las distribuciones de tamaño de poros de los catalizadores hacen notar que al impregnar los metales disminuye principalmente la intensidad del máximo correspondiente a los poros de la alúmina. Este efecto puede deberse a varias opciones :

- Hay una preferencia de los metales por impregnarse en la  $\gamma$ -Alúmina, debido a que el metal interactúa con mayor fuerza con la  $\gamma$ -Alúmina que con el aluminosilicato.
- Dificultad para difundirse del ion heptamolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) presente en la solución de impregnación en los poros de MCM-41 debido a su tamaño.
- Los valores de las constantes de adsorción de los metales en la  $\gamma$ -Alúmina son mayores. Es necesario realizar un estudio para determinar si los valores de las constantes de adsorción en un material y otro son muy diferentes.

La reflectancia difusa muestra que al incrementar la proporción de MCM-41 en el soporte se disminuye la cantidad de molibdeno coordinado octaédricamente. En estos espectros se observa al níquel coordinado tetraédricamente. Lo anterior muestra que existe una buena dispersión de los óxidos de los metales en la superficie de los soportes con MCM-41. Además es notorio que mientras más cantidad de MCM-41 contiene el soporte, es menor la intensidad de las señales de los metales. El efecto se debe a que al incorporar una mayor cantidad de MCM-41 el área del soporte aumenta, favoreciéndose la dispersión de los metales en la superficie. Al aumentar la dispersión la cantidad de metal por unidad de área es menor, ocurriendo así

---

una especie de dilución que provoca que la señal en el espectro sea de menor intensidad.

En cuanto a la actividad catalítica en HDS de tiofeno, los catalizadores de molibdeno no promovidos soportados en  $\gamma$ -Alúmina modificada con MCM-41 presentaron valores de rapidez de reacción menores respecto al catalizador de molibdeno no promovido soportado en alúmina pura. La disminución en la rapidez de reacción se acentúa con el aumento de MCM-41 en el soporte. Al parecer este efecto se debe a la aglomeración del molibdeno al aumentar la cantidad de MCM-41 en el soporte. La aglomeración puede ser una consecuencia del proceso de sulfuración del óxido de molibdeno.

La actividad en HDS de tiofeno de los catalizadores de NiMo resultó ser mayor a medida que se incrementa la cantidad de MCM-41 en el soporte. El mismo comportamiento se observa en los resultados al expresarlos como rapidez por átomo de molibdeno, lo cual indica que es posible que exista una buena dispersión de los sulfuros de los metales ó la posibilidad de un efecto sinérgico entre un sulfuro de níquel depositado en los poros de MCM-41 y un sistema de sulfuros de NiMo depositados en la  $\gamma$ -Alúmina [44].

Para comprobar si existe o no aglomeración de los sulfuros de los metales en la superficie de los catalizadores de Mo y NiMo se realizó la caracterización por microscopía electrónica de alta resolución (HREM). Los resultados de esta caracterización muestran a los sulfuros de molibdeno aglomerados en la superficie de los catalizadores que contienen MCM-41 en

---

el soporte. Las micrografías muestran que los sulfuros metálicos se encuentran bien dispersos sobre la superficie de  $\gamma$ -Alúmina pura.

Los catalizadores de NiMo en soportes de  $\gamma$ -Alúmina modificada con MCM-41 mostraron una menor proporción de butano en los productos de reacción. La selectividad hacia HDS es favorecida al incrementar la cantidad de MCM-41 en el soporte catalítico. Se ha encontrado una relación entre la actividad de hidrogenación y la cantidad de sitios activos formados a partir de enlaces terminales Mo=O; por otro lado existe una relación entre la actividad de HDS y la cantidad de sitios activos formados a partir de los enlaces Mo-O-Mo [45]. La proporción de sitios activos formados a partir de enlaces terminales Mo=O es mayor en la superficie de la  $\gamma$ -Alúmina pura que en el sistema MCM-41-  $\gamma$ -Alúmina debido a que los cristales formados sobre la  $\gamma$ -Alúmina son de menor tamaño. Los cristales de sulfuro de molibdeno de forma larga, como los encontrados en los catalizadores que contienen MCM-41, tienen una mayor proporción de sitios activos formados a partir de enlaces Mo-O-Mo, siendo esta una posible causa por la cual la selectividad hacia HDS es mayor al incorporar MCM-41 en el soporte catalítico.

Otra posible causa por la cual la selectividad es modificada, es el cambio en la acidez del soporte. Se sabe que la acidez tiene relación con la actividad hidrogenante. Al incorporar MCM-41 al soporte de  $\gamma$ -Alúmina disminuye la densidad de sitios ácidos por unidad de área [46].

**CAPÍTULO V**  
**CONCLUSIONES**

## CONCLUSIONES

1. Se logró una incorporación adecuada de MCM-41 en la matriz de  $\gamma$ -Alúmina utilizando el método de peptización con ácido fórmico. Los soportes y catalizadores de  $\gamma$ -Alúmina modificada con MCM-41 presentan distribución bimodal de tamaño de poro, con máximos en 35 y 64 Å de diámetros de poros.

2. La incorporación de MCM-41 en la matriz de  $\gamma$ -Alúmina permite obtener soportes y catalizadores con propiedades como área específica y volumen de poros mayores a las del soporte y catalizadores preparados con  $\gamma$ -Alúmina pura.

3. Los resultados de la caracterización por DRS indican que la dispersión de los óxidos de los metales molibdeno y níquel es mejor sobre los soportes que contienen MCM-41.

4. Los precursores oxidados de Mo promovido con Ni presentan mejor dispersión de los óxidos metálicos en comparación con los precursores de Mo no promovido.

5. La actividad de los catalizadores de Mo no promovidos con Ni disminuye al incrementar la proporción de MCM-41 en el soporte, probablemente debido a la aglomeración de especies de molibdeno durante la sulfuración.

6. La impregnación del soporte con níquel ó la disminución de la carga de Mo superficial, resulta en catalizadores más activos.

7. Los catalizadores de Mo promovidos con Ni presentan mayor actividad al aumentar la cantidad de MCM-41 en el soporte.

8. La selectividad hacia la HDS de los catalizadores de NiMo soportados en  $\gamma$ -Alúmina modificada con MCM-41 es mayor a la observada para catalizadores soportados en  $\gamma$ -Alúmina pura. Por lo tanto, la incorporación de MCM-41 a los catalizadores convencionales puede ser factible para reducir el consumo de hidrógeno en el proceso de HDS a nivel industrial.

## **APÉNDICES**



## APÉNDICE A

Se prepararon soportes con 0, 10 y 30 % en peso de MCM-41 en  $\gamma$ -Alúmina.

Para sintetizar 1 gramo de soporte que contenga 10 % en peso de MCM-41 en  $\gamma$ -Alúmina, se realizan los siguientes cálculos :

10 % en peso = 0.1 g de MCM-41

90 % en peso = 0.9 g de  $\gamma$ -Alúmina

La  $\gamma$ -Alúmina utilizada se obtuvo a partir de Boehmita Catapal B. Para obtener la  $\gamma$ -Alúmina se calcina la Boehmita a 700 °C, por cada gramo de Boehmita calcinada se obtienen 0.6673 g de  $\gamma$ -Alúmina.

$$\frac{1gBoehmita}{0.6673g\gamma - Alúmina} = \frac{XgBoehmita}{0.9g\gamma - Alúmina}$$

donde X resulta igual a 1.3487 g de Boehmita.

El proceso de preparación del soporte es el siguiente :

- Se mezcla el material MCM-41 con el 90 % de la Boehmita (1.2138 g).
- A la Boehmita restante se le agregan 8.33 mL de una solución acuosa de ácido fórmico (HCOOH) al 5 % vol./vol. por cada gramo de Boehmita, después agregar la misma cantidad de agua.

- Agitar durante 30 minutos.
- Dejar reposar 1 hora.
- Incorporar la Boehmita con MCM-41 y mezclar con una espátula.
- Proseguir a formar los extrudados.

Se realiza el mismo procedimiento para el soporte con 30 % en peso de MCM-41 en  $\gamma$ -Alúmina.

## APÉNDICE B

### Catalizadores de Mo(X)/MCM(Z).

Los catalizadores de Mo fueron preparados con una carga de 12 % en peso de MoO<sub>3</sub>, utilizando como medio de impregnación una solución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA). La impregnación fue realizada utilizando la técnica de volumen incipiente, donde el volumen de solución agregado para impregnar al soporte es igual al volumen total de poros de cada soporte. Por ejemplo para impregnar 1 gramo del soporte MCM(10)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se requieren 0.43 ml de solución.

Para prepara un gramo de catalizador : 12 % en peso = 0.12 g de MoO<sub>3</sub>.

$$1 \text{ mol HMA.4H}_2\text{O} = 1235.86 \text{ g}$$

$$1 \text{ mol MoO}_3 = 143.94 \text{ g}$$

$$\frac{0.12 \text{ g MoO}_3}{143.94 \text{ g / mol MoO}_3} = 8.337 \times 10^{-4} \text{ mol MoO}_3$$

En  $8.337 \times 10^{-4}$  mol de MoO<sub>3</sub> existen  $8.337 \times 10^{-4}$  mol de Mo, moles equivalentes a  $1.19 \times 10^{-4}$  mol de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>.4H<sub>2</sub>O.

$$1.19 \times 10^{-4} \text{ mol HMA.4H}_2\text{O} (1235.86 \text{ g/mol HMA.4H}_2\text{O}) = 0.1472 \text{ g HMA.4H}_2\text{O}$$

$$\text{Volumen de impregnación} = (0.43 \text{ mL/g soporte}) (0.88 \text{ g soporte}) = 0.38 \text{ mL}$$

Para preparar 10 mL de solución :

$$\frac{0.1472\text{gHMA.4H}_2\text{O}}{0.38\text{mL}} = \frac{X\text{gHMA.4H}_2\text{O}}{10\text{mL}}$$

donde X resulta igual a 3.8737g de HMA.4H<sub>2</sub>O.

- Después de la impregnación secar 24 horas a temperatura ambiente.
- Secar 24 horas a 100 °C.
- Calcinar 2 horas a 400 °C.

### Catalizadores de NiMo.

Se prepararon dos series de catalizadores de NiMo, una serie contenía cargas de metales de 3 % en peso de NiO y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub> en soportes con diferentes proporciones de MCM-41 en el soporte. La otra serie corresponde a los catalizadores con 3, 6 y 12 % en peso de MoO<sub>3</sub> manteniendo la relación atómica Ni/(Ni+Mo) igual a 0.32 y soportados sobre MCM(30)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Primeramente se realizó la impregnación del níquel y después la impregnación del molibdeno, utilizando la técnica de volumen incipiente.

Por ejemplo para preparar 1 gramo de catalizador Ni(3)Mo(12)/MCM(10) :

1 mol NiO = 74.704 g

1 mol Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O = 290.822 g

3 % en peso = 0.03 g de NiO

12 % en peso = 0.12 g de MoO<sub>3</sub>

Volumen de impregnación = 0.43 mL/g (0.85 g soporte) = 0.37 mL

$$\frac{0.03gNiO}{74.704g/mol} = 4.01 \times 10^{-4} molNiO$$

$$4.01 \times 10^{-4} mol (290.822 g/mol) = 0.1168 g Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Para preparar 10 mL de solución :

$$\frac{0.1168gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{0.37mL} = \frac{XgNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{10 mL}$$

resultando X igual a 3.1568 g de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O.

- Después de realizar la impregnación del níquel, secar 24 horas a temperatura ambiente.
- Secar 24 horas a 100 °C.
- Calcinar 2 horas a 400 °C

El cálculo para el molibdeno es el siguiente :

$$1 mol Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O (HMA \cdot 4H_2O) = 1235.86 g$$

$$1 mol MoO_3 = 143.94 g$$

$$\frac{0.12gMoO_3}{143.94g/mol} = 8.337 \times 10^{-4} molMoO_3$$

En 8.337x10<sup>-4</sup> mol de MoO<sub>3</sub> existen 8.337x10<sup>-4</sup> mol de Mo, moles equivalentes a 1.19x10<sup>-4</sup> mol de Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O.

$$1.19 \times 10^{-4} mol HMA \cdot 4H_2O (1235.86 g/mol HMA \cdot 4H_2O) = 0.1472gHMA \cdot 4H_2O$$

- Después de la impregnación secar 24 horas a temperatura ambiente.
- Secar 24 horas a 100 °C.
- Calcinar 2 horas a 400 °C.

El mismo procedimiento se aplica para preparar los demás catalizadores Ni(X)Mo(Y)/MCM(Z).

## APÉNDICE C

**Rapidez de reacción.**

Se realizó la hidrodesulfuración utilizando como molécula prueba al tiofeno.

La rapidez de reacción se evaluó utilizando un microreactor diferencial en condiciones isotérmicas.

El balance de materia para un reactor diferencial catalítico heterogéneo es el siguiente :

$$R_A dW = F dX$$

$$R_A = \frac{F_{A0} * \Delta X}{W}$$

donde :

$F_{A0}$  = Flujo de alimentación de tiofeno [=] mol de tiofeno / s

$R_A$  = Rapidez de reacción [=] mol de tiofeno / g catalizador - s

$W$  = Masa de catalizador [=] g

$X_A$  = Conversión de tiofeno en el reactor

$Q_{A0}$  = Flujo volumétrico de tiofeno [=] mL / s

$Q_T$  = Flujo total de gas [=] mL / s

$y_A$  = Fracción mol de tiofeno

$P^{\circ}_A$  = Presión de vapor de tiofeno [=] mm Hg

R = Constante de los gases, 62.32 [=] L - mm Hg / mol - K

T = Temperatura [=] K

Para calcular el flujo de alimentación de tiofeno ( $F_{Ao}$ ) se utiliza la siguiente expresión :

$$F_{Ao} = \frac{Q_{Ao} * P}{RT}$$

$$Q_{Ao} = Q_T y_A$$

$Q_T$  es medido experimentalmente y tiene un valor de 20 mL/min = 0.33 mL/s =  $3.33 \times 10^{-4}$  L/s.

La fracción mol de tiofeno se calcula :

$$y_A = \frac{P^{\circ}_A}{P_{TOTAL}}$$

El reactor se operó a la presión atmosférica, por lo tanto  $P_{TOTAL} = 585$  mm Hg. Los saturadores de tiofeno se encontraban sumergidos en un baño de hielo que los mantenía a 2°C. Mediante la ecuación de Antoine se calcula la presión de vapor del tiofeno a 2°C.

Ecuación de Antoine :

$$\ln(P^{\circ}) = A - \frac{B}{T + C}$$



Constantes de Antoine para el tiofeno :

$$A = 16.0243$$

$$B = 2869.07$$

$$C = -51.80$$

Para el intervalo de temperaturas 260 - 380 K, donde T [=] K y P° [=] mm Hg.

La presión de vapor correspondiente a 2°C es 21.92 mm Hg:

$$y_A = \frac{21.92}{585} = 3.75 \times 10^{-2}$$

$$F_{Ao} = \frac{(585 \text{ mmHg})(1.25 \times 10^{-5} \frac{\text{L}}{\text{s}})}{(62.32 \frac{\text{L} - \text{mmHg}}{\text{mol} - \text{K}})(275.15 \text{ K})} = 4.26 \times 10^{-7} \frac{\text{mol Tiofeno}}{\text{s}}$$

$F_{Ao}$  se mantenía constante por medio de un controlador de flujo másico.

Por lo tanto la ecuación de rapidez de reacción es función de la conversión de tiofeno y de la masa de catalizador utilizada :

$$R_A = 4.26 \times 10^{-7} \frac{X_A}{W}$$

Para calcular la rapidez de reacción intrínseca ( $R_{ai}$ ) para un catalizador con una carga de 12 % en peso de  $MoO_3$  :

$R_{Ai}$  [=] moléculas de tiofeno/átomo Mo-segundo

$$\left( R_A \frac{\text{molTiof}}{s-gcat} \right) \left( \frac{1gcat}{0.12gMoO_3} \right) \left( \frac{143.94gMoO_3}{1molMoO_3} \right) \left( \frac{1molMoO_3}{1molMo} \right) \left( \frac{1molMo}{6.023 \times 10^{23} \text{ á t Mo}} \right) \left( \frac{6.023 \times 10^{23} \text{ molé cTiof}}{1molTiofeno} \right) = R_{Ai}$$

### Energía de activación.

El cálculo de la energía de activación se realizó de la siguiente manera:

$$R_A = kC_T^n ; \quad k = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right)$$

$$R_A = A \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) C_T^n$$

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

$$\ln R_A = \ln\left(AC_T^n\right) - \frac{Ea}{RT}$$

Trazando  $\ln R_A$  ante  $1/T$ , se obtiene que el valor de la pendiente de la recta es igual a  $-Ea/R$ . Multiplicando el valor de la pendiente por la constante  $R$  de los gases, es posible obtener el valor de la energía de activación  $Ea$ .

Los valores de energía de activación aparente de la reacción de HDS de tiofeno para cada catalizador utilizado son :

Catalizador	Energía de activación, $E_a$ (J/mol)
Mo(12) / MCM(0)	44548
Mo(12) / MCM(10)	49141
Mo(12) / MCM(30)	53172
Ni(3)Mo(12) / MCM(0)	42419
Ni(3)Mo(12) / MCM(10)	49194
Ni(3)Mo(12) / MCM(30)	64054

## **BIBLIOGRAFÍA**

## BIBLIOGRAFÍA

1. Michel Girgis J. and Gates Bruce, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 2021-2038, (1991).
2. Gates B. C., Katzer J. R. and Schort A. C. A., *Chemistry of Catalytic Process*, Mc Graw Hill, New York, 1979.
3. Delmon B., *Catalysis Letters*, 22, 1-25, (1993).
4. Zdrzil M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 769, (1991).
5. Ledoux M. J., Kippelen C., Maire G., Szabo G., Goupyl J. and Krause O., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 873, (1991).
6. Göbölös S., Lacroix M., Decamp T., Vrinat M. and Breysse M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 907, (1991).
7. Breysse M., Afonso J., Lacroix M., Portefaix J. L. and Vrinat M., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 923, (1991).
8. Yvan S., Lacroix M., Mirodatos C. and Breysse M., *J. Catal.*, 132, 253, (1991).
9. Xiao F. S., Xin Q. and Guo X. X., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 46, 351, (1992).
10. Delmon B., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 88, 979-987, (1979).
11. Candia R., Clausen B. S. y Topsøe H., *J. Catal.*, 77, 564-566, (1982).
12. Harris S., *Polyhedron*, 5, 151-155, (1986).
13. Ledoux M. J., Maire G., Hantzer S. y Michaux O., *Proceedings of the 9th International Congress on Catalysis, Calgary*, 74-81, (1988).
14. Boorman P. M., Chong K., Kidd R. A. and Lewis J. M., *Journal of Catalysis*, 128, 537-550, (1991).

- 
15. Rosal R., Diez F.V. y Sastre H., *Ingeniería Química*, mayo, 151-158, (1993).
  16. Breyse M., Portefaix J. L. and Vrinat M., *Catalysis Today*, 10, 489-505, (1991).
  17. Martin C., Martin Y., Rives V., Danyanova S. and Spojakina, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54, 1,203-208, (1995).
  18. Crajé M. W. J., de Beer V. H. J. and Ven der Kraan, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 100, 953, (1991).
  19. Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Hiraishi J. y Nishijima A., *Journal of Catalysis*, 110, 275-284, (1988).
  20. Beck J. S., *U.S. Patent* 5,057,296, 1991.
  21. Beck J. S., Vartulli J. C., Roth W. J., Leonowicz M., Kresge C., Schmitt K., Chu C., Olson D., Sheppard E., McCullen S., Higgins J., Schlenker J., *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834, (1992).
  22. Corma A., *Chem. Rev.*, 97, 2373-2419, (1997).
  23. Corma A., Fornes V., Navarro M. T. and Pérez-Pariente J., *J. Catal.*, 148, 569, (1994).
  24. Kloetstra K. R. and H. van Bekkum, *J. Chem. Res. (S)*, 26, (1995).
  25. Aufdembrink B. A., Chester A. W., Herbst J. A. and Kresge C. T., *U.S. Patent* 5,258,114, 1993.
  26. Apelian M. R., Degnan T. F., Marler D. O. and Mazzone D. N., *U. S. Patent* 5,227,353, 1993.
  27. Del Rossi, Hatzikos G., Huss A., *U. S. Patent* 5,256,277, 1993.
  28. Girgis M., Tsao Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 386, (1996).
  29. Corma A., Martínez A., Martínez-Soria V. and Monton J. B. J., *J. Catal.*, 153, 25, (1995).
-

- 
30. Aguado J., Serrano D., Romero M., Escola J., *J. Chem. Soc., Chem Commun*, 725, (1996).
  31. Corma A., Grande M., González-Alfaro, *J. Catal.*, 159, 375, (1996).
  32. Reddy J., Sayari A., *Appl. Catal. A*, 128, 231, (1995).
  33. Gontier S., Tuel A., *J. Catal.*, 157, 124, (1995).
  34. Terres E., Ramírez S. S., Domínguez J. M., Montoya A., Navarrete J. and Gómez-Cisneros M., *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*, 431, (1996).
  35. Brunauer S., Emmett P. H. and Teller E., *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309, (1938).
  36. Barrett E. P., Joyner L. G. and Halenda P. P., *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373, (1951).
  37. Owens P.J. and Amberg C.H., *Adv. Chem. Ser.*, 33, 182, (1961).
  38. Smith J. M., Ingeniería de la Cinética Química, ed. CECSA, 1986.
  39. De Boer J. H. and Lippens B. C., *Journal of Catalysis*, 3, 38-43, (1964).
  40. Corma Avelino, Kan Qiubin, Navarro María, Pérez-Pariente J. y Rey Fernando, *Chem. Mater.*, 9 (10), 2123-2126, (1997).
  41. Giordano N., Bart J. C. H., Vaghi A., Castellan A. y Martinotti G., *J. Catal.*, 36, 81, (1975).
  42. Ashley J. H. y Mitchel P. C. H., *J. Chem. Soc.*, A 2821, (1968).
  43. Arena F., Parmaliana A., Fusteri F. y Giordano N., *React. Kinet. Catal. Lett.*, 42, 121, (1990).
  44. Kougionas V., Cattenot M., Zotin J.L., Portefaix J.L. y Breyse M., *Applied Catalysis A: General*, 124, 153-164, (1995).
  45. Halachev T., Atanasova P., López Agudo A., Arias M. G. y Ramírez J., *Appl. Catal. A : General*, 136, 161, (1996).
-

46. Contreras Bárbara J. R., Tesis Licenciatura, Universidad Autónoma de Puebla, 1998.
47. Levenspiel O., Ingeniería de las Reacciones Químicas, De. Reverté S.A., 1993.