

00586



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

MODIFICACION CON F Y CI EN CATALIZADORES DE
HIDROTRATAMIENTO Mo y NiMo/Al₂O₃.

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS QUIMICAS
(INGENIERIA QUIMICA)
P R E S E N T A:

M. EN C. ROGELIO CUEVAS GARCIA

DIRECTOR DE TESIS:
DR. JORGE F. RAMIREZ SOLIS



MEXICO, D. F.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

2004



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO DESIGNADO.

Presidente: Dr. Martín Guillermo Hernández Luna (FQ, UNAM)
Primer Vocal: Dr. Tomás Viveros Garcia (UAM I)
Segundo Vocal: Dr. Gustavo Fuentes Zurita (UAM I)
Tercer Vocal: Dr. Antonio López Agudo (I. Petroleoquímica-Esp.)
Secretario Dr. Pedro Roquero Tejeda (FQ, UNAM)
Primer suplente Dr. José Saniger Blesa (CECADET, UNAM)
Segundo suplente Dr. Jorge Ancheyta Juárez (IMP)

Sitio donde se desarrollo en tema.

Unidad de investigación en Catálisis (UNICAT).

L. 225 conjunto "E", departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química UNAM.



Director de tesis

Dr. Jorge Ramírez Solís



Sustentante:

M. en C. Rogelio Cuevas García

La presente memoria esta dedicada a Magdalena y César Emmanuel

Agradecimientos

Al Dr. Jorge Ramírez por su importante contribución como director de esta tesis.

A los miembros del jurado: Dr. Martín Hernández L., Dr. Tomás Viveros G., Dr. Gustavo Fuentes Z., Dr. Antonio López Agudo, Dr. Pedro Roquero T. Dr. José Saniger B. y Dr. Jorge Ancheyta J. quienes a pesar de sus múltiples ocupaciones accedieron a la revisión del presente trabajo y cuyas observaciones mejoraron la calidad de esta tesis.

A mis compañeros de trabajo: Perla Castillo V., Luis Cedeño C. y Aída Gutiérrez A. por su disposición tanto en la realización de experimentos como en la discusión sobre los resultados de los mismos.

Agradezco a Iván Puente por la caracterización de catalizadores por HRTEM y al Dr. Francisco Pedraza A. por la realización de los rayos X de polvos.

Si bien desearía expresar mi agradecimiento a todos los profesores que participaron en mi formación, la lista sería interminable. Por lo tanto, destacaré aquí algunos de los puntos que incidieron más en mi formación y disculpándome de antemano por aquello que no menciono. Agradezco al Dr. Luis Cedeño porque me introdujo en la Ingeniería de Reactores y me llevó a trabajar en el laboratorio de Catálisis. El Dr. Ramírez me enseñó el escepticismo ante una serie de datos, el Dr. Rafael Herrera, a través del método SIP, la necesidad de ser autodidacta, el Dr. Martín Hernández L. me mostró la utilidad del pensamiento analítico y el Dr. Antonio López Agudo me instruyó a mantener siempre en mente la pregunta ¿Cuál experimento puede probar esta idea?

Finalmente agradezco el apoyo financiero para la realización de esta tesis a: Ing. Oliverio Moreno de la desaparecida Gerencia de Investigación en PEMEX-Refinación, al proyecto de la Coordinación General de Estudios de Posgrado, UNAM, PADEP 005302, Al Proyecto UNAM-IMP FIES 98-116-II “investigación Fundamental de destilados intermedios” y al Proyecto DGAPA-PAPIIT IN-112802.

Allá en la sabana africana, cada día el león se despierta conciente de que para sobrevivir debe de ser más rápido que alguna de las gacelas que pastan las praderas. Por su parte, cada gacela sabe que para sobrevivir debe de ser más rápida que cualquiera de los leones con los que comparte la sabana. De esta manera no importa se es cazador o presa, pues más allá de la lucha por la supervivencia, la esencia de la vida es la necesidad continua de superarse.

RCG

CONTENIDO

RESUMEN.....	- 1 -
ABSTRACT.....	- 2 -

INTRODUCCIÓN

EL PROBLEMA DE LA CONTAMINACIÓN	- 3 -
LOS PROCESOS DE HIDROTRATAMIENTO.....	- 3 -
EL HIDROTRATAMIENTO EN MÉXICO.....	- 4 -
INVESTIGACIÓN SOBRE LOS CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO	- 5 -
USO DE ALÚMINAS FLUORADAS COMO SOPORTES DE CATALIZADORES DE HIDROTRATAMIENTO.....	- 6 -
ESPECIES DE MOLIBDENO EN SOLUCIÓN ACUOSA	- 9 -
HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS REFRACTARIAS DE AZUFRE	- 10 -
PROPUESTA DE TRABAJO	- 10 -

CAPÍTULO I

EFECTO DE LA ADICIÓN DE FLÚOR Y CLORO A LA ALÚMINA

I.1 RESUMEN.....	- 13 -
I.2 ANTECEDENTES: ACIDEZ SUPERFICIAL DE LA γ - Al_2O_3	- 14 -
1.2.1 Actividad catalítica de la alúmina fluorada en reacciones que requieren sitios ácidos	- 14 -
1.2.2 Efectos de la adición de flúor a la superficie de la alúmina.....	- 14 -
1.2.2.1 Cambios en la composición química causados por la adición de flúor a la alúmina	- 15 -
1.2.2.2 Efecto de la presencia del flúor en la acidez del soporte	- 16 -
I.3 EXPERIMENTAL.....	- 21 -
1.3.1 Modificación de la alúmina.....	- 21 -
1.3.2 Microanálisis químico (EDX, Electron Dispersive X-ray).....	- 21 -
1.3.3 Determinación de las propiedades texturales	- 21 -
1.3.4 Determinación del punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico (PIE)	- 21 -
1.3.5 Difracción de rayos X (DRX)	- 22 -
1.3.6 Medidas espectroscópicas	- 22 -
1.3.6.1 Espectros de la región de los grupos hidroxilo	- 22 -
1.3.6.2 Espectros de adsorción de CO_2	- 22 -
1.3.7 Adsorción dinámica de CO_2	- 23 -
1.3.8 Determinación del número total de grupos hidroxilo	- 23 -
I.4 RESULTADOS.....	- 24 -
1.4.1 Determinación del contenido de halógeno por microanálisis químico (EDX).....	- 24 -
1.4.2 Efecto de la presencia del F (o Cl) en las propiedades texturales	- 24 -
1.4.2.1 Área específica y volumen de poro promedio.....	- 24 -
1.4.2.2 Distribución de volumen de poros.....	- 25 -
1.4.3 Efecto de la presencia del F (o Cl) en el punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico (PIE). -	26 -
1.4.4 Difracción de rayos X (DRX)	- 27 -
1.4.5 Espectros IR de los soportes.....	- 28 -
1.4.5.1 Cambios causados en las bandas características de los grupos hidroxilo por la presencia del flúor (o cloro).....	- 28 -
1.4.5.2 Espectros FT-IR de CO_2 adsorbido.....	- 31 -
1.4.5.2.1 Especies bicarbonato y carbonato.....	- 31 -
1.4.6 Porcentaje de grupos OH substituidos	- 36 -
1.4.7 Adsorción dinámica de CO_2	- 37 -
I.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	- 39 -
1.5.1 Cambios en la distribución de los grupos hidroxilo superficiales como función del contenido de halógenos	- 40 -
1.5.2 Efecto inductivo en la red de alúmina debido a la presencia de halógenos.....	- 44 -
CONCLUSIONES	- 45 -

CAPÍTULO II	
CATALIZADORES DE MO SOBRE ALÚMINA MODIFICADA CON F O CL	
II. 1. RESUMEN.....	- 46 -
II.2 ANTECEDENTES.....	- 47 -
II.2.1 Efectos que causa el F sobre los catalizadores de hidrotratamiento.....	- 48 -
II.2.1.1 Aumento en la acidez superficial del soporte.....	- 48 -
II.2.1.2 Efectos inductivos causados por el F en los catalizadores de hidrotratamiento.....	- 49 -
II.2.1.3 Efectos de la presencia del F sobre la carga de MoO ₃ alcanzada para catalizadores preparados por impregnación al equilibrio.....	- 49 -
II.2.1.4 Cambios en la dispersión inducidos por la presencia del flúor en los catalizadores de hidrotratamiento.....	- 51 -
II.2.1.5 Efecto de la sustitución de grupos OH por flúor.....	- 51 -
II.2.2 Objetivos del capítulo.....	- 52 -
II. 3. EXPERIMENTAL.....	- 53 -
II.3.1 Preparación de catalizadores.....	- 53 -
II.3.1.1 Modificación de la alúmina.....	- 53 -
II.3.1.2 Preparación de los catalizadores.....	- 53 -
II.3.2 Caracterizaciones.....	- 53 -
II.3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR).....	- 54 -
II.3.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las especies sulfuradas.....	- 54 -
II.3.2.2.1 Sulfuración de las muestras.....	- 54 -
II.3.2.2.2 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	- 54 -
II.3.3 Actividad catalítica.....	- 55 -
II.3.3.1 Metodología utilizada en la evaluación catalítica.....	- 55 -
II.4 RESULTADOS.....	- 56 -
II.4.1 Microanálisis químico.....	- 56 -
II.4.2 Propiedades texturales.....	- 56 -
II.4.3 Difracción de rayos X (DRX).....	- 59 -
II.4.4 IR de la región de los hidroxilos y los grupos hidroxilo como sitios de anclaje de las especies del molibdeno.....	- 61 -
II.4.5 Cuantificación del número de grupos hidroxilo en el soporte por titulación potenciométrica.....	- 62 -
II.4.6 Espectroscopia Raman.....	- 63 -
II.4.7 Reducción a temperatura programada (TPR).....	- 63 -
II.4.8 Microscopia electrónica de alta resolución (HREM) en catalizadores sulfurados.....	- 67 -
II.4.8.1 Medidas de dispersión utilizando HREM en catalizadores Mo sobre soportes modificados.....	- 67 -
II.4.9 Actividad catalítica.....	- 72 -
II.4.9.1 Esquema de reacción para la HDS del dibenzotiofeno.....	- 72 -
II.4.9.2 Efecto de la presencia del flúor en la HDS del DBT.....	- 74 -
II.4.9.3 Efecto del cloro en la HDS del DBT.....	- 77 -
II.4.9.4 Modelo cinético para la reacción de HDS del dibenzotiofeno.....	- 78 -
II.4.9.3 HDS del 4,6-DMDBT.....	- 81 -
II.4.9.3.1 Esquema de reacción observado.....	- 82 -
II.4.9.3.2 Esquema de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT sobre catalizadores Mo(X)F.....	- 84 -
II.4.9.3.3 Análisis de las rutas de reacción: comportamiento de los productos principales de reacción.....	- 86 -
II.4.9.3.4 Análisis de las rutas de reacción: vías de desmetilación e hidrogenación.....	- 87 -
II.4.9.4 Comportamiento de la serie de catalizadores Mo(X)F en la reacción del 4,6 DMDBT.....	- 90 -
II.4.9.5. Modelo cinético para la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	- 91 -
II.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	- 93 -
II.5.1 Especies de molibdeno presentes en las diferentes etapas de la preparación.....	- 93 -
II.5.1.1 Especies de molibdeno en la solución de impregnación.....	- 93 -
II.5.1.2 Propiedades de los soportes modificados.....	- 93 -
II.5.1.3 Especies de molibdeno en los precursores de los catalizadores (estudio bibliográfico).....	- 94 -
II.5.1.4 Efecto de la presencia de los halógenos en la superficie de la alúmina sobre las especies de molibdeno.....	- 95 -
II.5.1.5 Anclaje de las especies molibdato a la alúmina en fase oxidada.....	- 96 -
II.5.1.6 Papel de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica en los catalizadores.....	- 97 -
II.5.2 Efectos de la presencia del flúor sobre las especies de molibdeno presentes en catalizadores Mo/Al ₂ O ₃	- 98 -

II.5.3 Efecto de la presencia del F (Cl) en la actividad.....	- 101 -
II.5.3.1. Presencia de efectos inductivos debidos a la presencia de halógenos en los precursores oxidados.....	101 -
II.5.4 Efecto de la presencia de halógenos en la dispersión de la fase activa en los catalizadores de hidrotratamiento.....	- 103 -
II.5.4.1 Microscopía electrónica de alta resolución (HREM) y los modelos geométricos.....	- 103 -
II.5.4.1.1 Elección del modelo geométrico de la fase activa en los catalizadores de Mo.....	- 104 -
CONCLUSIONES.....	- 110 -

CAPÍTULO III

CATALIZADORES NIMO/AL₂O₃ MODIFICADOS CON F O CL

III.1 RESUMEN.....	- 111 -
III.2 ANTECEDENTES.....	- 112 -
III.3 EXPERIMENTAL.....	- 120 -
III.3.1. Preparación de los catalizadores.....	- 120 -
III.3.1.1 Modificación de la alúmina.....	- 120 -
III.3.1.2 Preparación de los catalizadores.....	- 120 -
III.3.2 Caracterización de los catalizadores.....	- 120 -
III.3.3 Actividad catalítica.....	- 121 -
III.4 RESULTADOS.....	- 122 -
III.4.1 Microanálisis químico.....	- 122 -
III.4.2. Propiedades texturales.....	- 122 -
III.4.2.1 Área superficial.....	- 122 -
III.4.2.2 Isotermas de adsorción.....	- 123 -
III.4.2.3 Distribución de volumen de poros.....	- 123 -
III.4.3 Difracción de rayos X.....	- 125 -
III.4.4 Reducción a temperatura programada, TPR.....	- 126 -
III.4.5 Quimisorción dinámica de NO.....	- 130 -
III.4.6 Microscopía electrónica (HREM).....	- 131 -
III.4.7 Actividad catalítica.....	- 134 -
III.4.7.1 HDS del dibenzotiofeno.....	- 134 -
III.4.7.1.1 Ajuste del modelo cinético de la HDS de dibenzotiofeno.....	- 137 -
III.4.7.2 HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	- 138 -
III.4.7.2.1 Análisis de las rutas de reacción de hidrogenación primaria e hidrogenólisis primaria para el 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	- 142 -
III.4.7.2.2 Análisis de la ruta de reacción desmetilación del 4,6-DMDBT.....	- 144 -
III.4.7.2.3 Ajuste del modelo cinético del 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	- 145 -
III.5 DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	- 147 -
III.5.1 Distribución de las fases en los precursores oxidados y catalizadores.....	- 147 -
III.5.2 Efecto de la presencia halógenos sobre las fases presentes en el catalizador.....	- 148 -
III.5.2.1 Metal base.....	- 148 -
III.5.2.2 Efectos sobre el promotor.....	- 149 -
III.5.3.2 Efecto de la presencia del flúor sobre la dispersión de la fase activa: utilización de HREM, del modelo de Chianelli y la cinética de la reacción del DBT.....	- 150 -
CONCLUSIONES.....	- 156 -

IV. DISCUSIÓN GENERAL..... - 157 -

APÉNDICE I. ANÁLISIS ESTADÍSTICO DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA.....	- 161 -
APÉNDICE II: DESARROLLO DE LOS MODELOS CINÉTICOS Y AJUSTE DE LAS CURVAS EXPERIMENTALES PARA LAS REACCIONES DE HDS DEL DIBENZOTIOFENO Y EL 4,6-DIMETILDIBENZOTIOFENO.....	- 164 -
DBT: Modelo cinético.....	- 164 -
HDS de 4,6-DMDBT: Modelo cinético.....	- 170 -

Resumen

Se estudia el efecto de la adición de flúor (o cloro) en catalizadores Mo y NiMo sobre alúminas modificadas para explicar el efecto de estos halógenos en la actividad catalítica en las reacciones de HDS del DBT y del 4,6-DMDBT.

Se comprueban dos hipótesis sobre como actúa el flúor. Primero, se estudio la existencia de un efecto electrónico causado por el flúor en la red de alúmina. Se estableció que un efecto del tipo inductivo solo puede detectarse a contenidos mayores del 1.9% en peso de F, que es un contenido mayor al óptimo en catalizadores de hidrotratamiento: para las alúminas modificadas utilizando FT-IR y la adsorción de CO₂ como molécula sonda; para los catalizadores en fase oxidada con FT-IR en la zona de los sobretonos del enlace Mo=O.

Para evaluar los efectos en la dispersión de la fase activa causados por la presencia del F, se realizo el análisis extensivo de los esquemas de reacción, se determinaron los valores de los coeficientes cinéticos respectivos y se propone que utilizando estos resultados, las mediciones de HRTEM y un modelo geométrico del cristal de la fase activa es posible explicar los cambios observados en la conversión global y en los coeficientes cinéticos respectivos.

Finalmente, para explicar como actúa el flúor se propone el siguiente esquema: El F (o Cl) substituye a los grupos OH más reactivos en la superficie de la alúmina. Esto inhibe la formación de especies tetraédricas de molibdeno (Mo_T) y genera una mayor cantidad de las especies octaédricas (Mo_O), que dan lugar a la fase activa en los catalizadores. El cambio en la relación Mo_O/Mo_T lleva a la formación de cristales más apilados, lo cual favorece la función de hidrogenación y mejora el rendimiento del esquema global de la reacción. Con el esquema propuesto es posible explicar los resultados que se presentan en la bibliografía.

Abstract

The effect of fluorine (or chlorine) addition on Mo and NiMo catalysts over modified aluminas has been studied to explain the effect of these halogenous on the catalytic activity for DBT and 4,6-DMDBT HDS reactions.

Two hypotheses used to explain how the fluorine acts are verified. First, the existence of an electronic effect caused by the fluorine in the alumina network, it was determined that an effect of the inductive type can be detected only at greater contents (1.9% in weight) of F, this content is greater than the optimal one used in hydrotreatment catalysts: for modified aluminas using FT-IR and CO₂ adsorption as probe molecule. For the catalysts, in the oxidized phase, with FT-IR in the Mo=O bond of overtone zone.

In order to evaluate the effects in the dispersion of the active phase caused by the F presence, An extensive analysis of the reaction schemes was made, the values of the respective kinetic coefficients were determined and it was proposed that using these results along with HRTEM and a geometric model of the active phase crystal it is possible to explain the observed changes in global conversion and the respective kinetic coefficients.

Finally, in order to explain how the fluorine acts the following scheme were proposed: The F (or Cl) replaces the more reactive OH groups in the alumina surface. This inhibits the formation of tetrahedral molybdenum species (Mo_T) and generates a greater amount of the octahedral species (Mo_O), this in turn increases the active phase in the catalysts. The change in Mo_O/Mo_T ratio led to the formation of crystals with more layers, which favors the hydrogenation function and improves the final conversion of the global reaction. With the proposed scheme it is possible to explain the results that appear in the bibliography.

Introducción

El problema de la contaminación

La contaminación del medio ambiente es en la actualidad una de las grandes preocupaciones de la sociedad. La infisión atmosférica se asocia principalmente a cuatro contaminantes: el monóxido de carbono (CO), los óxidos de nitrógeno (NO_x), el ozono (O₃) y los óxidos de azufre (SO_x). Éstos últimos se consideran especialmente peligrosos.

Todos los contaminantes enumerados llegan a la atmósfera por el uso extensivo de combustibles fósiles como fuentes de energía. Si bien, para eliminar las emisiones de NO_x y CO se utilizan los convertidores catalíticos; en caso de los SO_x estos implementos no son útiles. Por ello, para reducir las emisiones de SO_x sólo se tiene una vía: la reducción del contenido de azufre en los combustibles. El problema recae entonces sobre los productores y debe ser resuelto en las etapas de refinación del petróleo mismo.

Debido a los problemas causados por la dispersión de los citados contaminantes emitidos a la atmósfera, las normas sobre las emisiones de estos gases son estrictas y en el ámbito mundial se discute la conveniencia de restringir aún más dichas emisiones; por ejemplo, en Japón se ha reducido el contenido de azufre en diesel hasta 100 ppm y se espera reducirlo a concentraciones de 10 ppm en 2005, Y en Canadá se discute la necesidad de reducir el contenido de azufre en sus gasolinas desde 300 hasta 30 ppm.

Los procesos de hidrotratamiento

Los procesos utilizados en las refinerías para eliminar el azufre de los cortes de petróleo son los llamados procesos de hidrotratamiento (HDT). En estos procesos, además de la reacción para eliminar azufre (hidrodesulfuración, HDS) se realizan otras reacciones como la hidrodesnitrogenación (HDN), la hidrodesaromatización (HDA), la hidrodesmetalización (HDM, vanadio y níquel principalmente), la hidrogenación (HYD), la hidrodesintegración (HYC) y algunas isomerizaciones (ISO).

En el hidrotratamiento se utilizan catalizadores constituidos por sulfuros de molibdeno o tungsteno, como metal base, además de un metal promotor que suelen ser níquel o cobalto, formándose, así, las parejas de sulfuros activas Ni-Mo, Co-Mo y Ni-W. Por otra parte, el soporte más utilizado en este tipo de catalizadores es la alúmina en su forma cristalográfica γ .

Desafortunadamente, las especificaciones que definen la calidad y el tipo de moléculas que deben contener cada tipo de combustible no son los mismos. Por ejemplo, los altos números de octano que se requieren en las gasolinas se logran con la presencia de moléculas ramificadas además de los dobles enlaces presentes en olefinas y aromáticos alquilados. En el caso del diesel se prefieren compuestos no ramificados y saturados. Por esta razón una reacción como la hidrogenación debe evitarse en el hidrotratamiento de las gasolinas, hasta cierto punto; pero debe favorecerse para el diesel.

Se ha visto que en cada tipo de combustible, las moléculas que contienen azufre también son distintas. Así, se ha identificado la presencia de compuestos tiofénicos en la gasolina; pero en el diesel predominan los dibenzotiofenos y alquildibenzotiofenos. Por otro lado, en el caso del diesel se ha identificado que orden de reactividad de los compuestos de azufre en la HDS es $DBT > 4\text{-metil-DBT} > 4,6\text{-dimetil-DBT}$. Por ello, dado que la presente investigación se enfoca al hidrotratamiento del diesel se han elegido al DBT y 4,6-DMDBT como moléculas modelo para evaluar la actividad de los catalizadores.

El hidrotratamiento en México

En cuanto a la producción y refinación de petróleo, México se encuentra en una posición peculiar. Además de las presiones para reducir las emisiones de azufre y otros heteroátomos, existen fuertes presiones económicas que obligan a PEMEX a exportar el petróleo más ligero. Esta situación obliga a la compañía a procesar en el país cantidades cada vez mayores de petróleo pesado para surtir el mercado interno de energéticos. A lo anterior se debe agregar que un poco más del 50% de las reservas probadas de petróleo en México (15,123.6 MMb) son del tipo pesado. Por ello, ambos factores son determinantes para la evolución de los procesos de hidrotratamiento en México:

a) Existe la necesidad de procesar crudos cada vez más pesados, es decir, con una mayor cantidad de compuestos con azufre, nitrógeno y metales como vanadio y níquel.

b) Los combustibles que se expenden deben cumplir con menores contenidos de azufre y de aromáticos (especialmente benceno), y presentar una mayor concentración de los compuestos oxigenados*.

* Esto se logra con el uso de aditivos entre ellos alcoholes o éteres.

Para eliminar los heteroátomos, una de las alternativas es el uso de condiciones de operación más severas. Sin embargo, al procesar diesel a temperaturas más altas ocurre una degradación y sería difícil cumplir con las especificaciones en cuanto al color y viscosidad del mismo.

Los catalizadores en uso apenas cumplen con las necesidades actuales, y un aumento en la severidad de los procesos está limitado tanto por los materiales de construcción de los reactores existentes como por la pérdida de calidad resultante de los combustibles obtenidos.

Investigación sobre los catalizadores de hidrotratamiento

Ante los retos planteados, el desarrollo de nuevos catalizadores implica un diseño "ad hoc" para cada una de las corrientes a tratar y esto involucra de una u otra forma el uso de catalizadores de hidrotratamiento más activos, más resistentes al envenenamiento y con una mayor selectividad hacia los productos deseados. Para lograr lo anterior, la investigación sobre catalizadores de hidrotratamiento sigue en la actualidad cuatro líneas distintas de investigación con la finalidad de mejorar los catalizadores:

1. Uso de fases activas diferentes a las tradicionales¹.
2. Uso de precursores diferentes, por ejemplo los tiomolibdatos².
3. Uso de soportes diferentes a la alúmina, incluyendo titania³, óxidos mixtos⁴ o zeolitas^{5,6}.
4. Uso de soportes modificados. Mediante la utilización de modificadores tales como F y P se alteran las propiedades de la alúmina y la actividad del catalizador.

La presente investigación se ubica en el contexto general de los soportes modificados y en concreto sobre la modificación de la alúmina con flúor, dado que dicha modificación tiene las siguientes ventajas:

¹ Chianelli, R.R., "Fundamental studies of transition metal sulfide hydrodesulfurization catalysts", *Catalysis Review-Science and Engineering*, **26** (1984) Nos. 3 y 4 361.

² Necharidi-Boutarfa N., Tesis doctoral, Universidad Claude Bernard-Lyon I, Francia, 1981.

³ Ramírez J., S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, "Hydrodesulphurization activity and characterization of sulphided molybdenum and cobalt-molybdenum catalysts: comparison of alumina-, silica-alumina- and titania-supported catalysts" *Applied Catalysis* **52** (1989) 4

⁴ Ramírez J, L. Ruiz-Ramírez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse, "Titania-alumina mixed oxides as supports for molybdenum hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis A: General* **93** (1993) 163

⁵ Sarbak S., "NiMo catalysts supported on anion modified zeolites type Y - Structural properties and HDS activity" *Applied Catalysis A: General* **216** (2001) 9.

⁶ Xiang L., A. Wang, Y. Wang, Y. Chen, Y. Liu, Y. Hu, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene over Ni-Mo sulfides supported by proton-exchanged siliceous MCM-41" *Catalysis Letters* **84** 1-2 (2002) 107.

1. Presenta amplias posibilidades económicas porque se parte del soporte tradicional y el modificador se agrega en pequeñas cantidades. Además, no requiere de cambios en el equipo de proceso.
2. Permite alterar las propiedades del soporte de manera gradual. Se tiene control sobre la cantidad de aditivo que se agrega al soporte.
3. Las alteraciones inducidas en el soporte se reflejan en cambios en la fase activa y entonces la cantidad de aditivo permite controlar la magnitud de estos cambios.

Se ha elegido trabajar con el flúor porque es un modificador que ya ha mostrado su eficacia al mejorar la actividad en los catalizadores de hidrotratamiento, y también con el cloro porque presenta características muy similares al F, pero no su dureza, en cuanto a características de acidez.

Uso de alúminas fluoradas como soportes de catalizadores de hidrotratamiento

El papel de las alúminas fluoradas como soportes de catalizadores de hidrotratamiento se ha investigado parcialmente en el pasado^{7,8,9,10,11,12}. Se ha probado que la adición del flúor a la alúmina mejora la actividad en la HDS del tiofeno si se agrega antes¹³ o después¹⁴ de los precursores de las fases activas durante la etapa de preparación del catalizador. Los investigadores están de acuerdo en que el máximo de actividad se encuentra con contenidos de flúor entre 0.8-1.0 % en peso. Además, en todas estas investigaciones la adición de molibdeno y níquel se ha realizado de manera sucesiva y en condiciones ácidas (pH~ 5.5).

⁷ JirátoVá K., L. Béranek, "Properties of modified aluminas" *Applied Catalysis* **2** (1982) 125.

⁸ Boorman P. M., R. A. Kidd, Z. Sarbak, A. Somogyvary, "Surface acidity and cumene conversion: I. A study of γ -alumina containing fluoride, cobalt, and molybdenum additives" *Journal of Catalysis* **96** (1985) 115.

⁹ Boorman P.M., R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvary, "Surface acidity and cumene conversion: II. A study of γ -alumina containing fluoride, cobalt, and molybdenum additives: The effect of reduction" *Journal of Catalysis* **100** (1986) 287-292.

¹⁰ JirátoVá K., M. Krauss, "Effect of support properties on the catalytic activity of HDS Catalysts" *Applied Catalysis* **26** (1986) 21.

¹¹ Mulcahy F.M., M. Houalla, D.M. Hercules, "The effect of the isoelectric point on the adsorption of molybdates on fluoride-modified aluminas" *Journal of Catalysis* **106** (1987) 210.

¹² Okamoto Y., M. Oh-Hara, A. Maezawa, T. Imanaka, S. Teranashi, "Hydrogen sulfide adsorption on alumina, modified alumina, and molybdenum trioxide/alumina" *Journal of Physical Chemistry* **90** (1986) 11 2396.

¹³ JirátoVá K., M. Krauss, op. cit.

¹⁴ Papadopoulou Ch., A. Lycoughiothios, P. Grange, B. Delmon, "Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterization and hydrodesulphurization activity of fluorine-nickel-molybdenum/gamma-alumina catalysts" *Applied Catalysis* **38** (1988) 255-271.

Hay dos explicaciones principales sobre el aumento de actividad causado por la adición del F. Una de ellas se basa en la existencia de “efectos inductivos” causados por la presencia del flúor en la red. Jirátova y Krauss¹⁵ señalan que la mayor electronegatividad del flúor retira carga de la red de alúmina y así estabiliza las vacantes electrónicas sobre la fase activa, que es el sulfuro de molibdeno, permitiendo entonces un mayor número de sitios activos. Ternan¹⁶ y Massoth¹⁷ apoyan ésta hipótesis. En contraparte, otros investigadores^{18,19} señalan que debido a las características ácidas que el flúor confiere a la alúmina, se aumenta la dispersión de la fase activa.

Sin embargo, se piensa que ambas teorías no se han fundamentado suficientemente y no se ha sistematizado el uso de algunos términos. Por ejemplo, el “efecto inductivo” se alude sólo como una explicación final y ninguno de los artículos anteriormente mencionados presentan pruebas sobre su existencia. Respecto al aumento en la dispersión causado por la presencia del flúor, las pruebas presentadas se basan en la quimisorción dinámica de NO. Pero el problema no es tan simple pues la dispersión en catalizadores sulfurados es, en realidad, una distribución de cristales con diferentes longitudes y número de capas. Por ello se puede decir que la investigación realizada dista bastante de dar una conclusión al respecto, pues no se han determinado de manera precisa los cambios que ocurren tanto en el soporte, alúmina, como en la fase activa, Mo, NiMo o CoMo, y las repercusiones de la presencia del F sobre la actividad para HDS.

Por tanto, uno de los objetivos de la presente disertación es el proponer una explicación de cómo actúa el flúor para mejorar la actividad de los catalizadores de HDT. Para ello es necesario llevar a cabo una caracterización detallada de los cambios que ocurren en la superficie del soporte de alúmina y de los diferentes catalizadores Mo/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃ cuando se agregan diferentes contenidos de flúor al soporte. De manera particular, se analizará la posibilidad de la presencia de efectos inductivos causados por el

¹⁵ Jirátova K., M. Kraus, op. cit.

¹⁶ Ternan N., “Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts” *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **61** (1983) 133-147.

¹⁷ Miciukiewicz J., Q. Qader, F.E. Massoth, “Studies of molybdena-alumina catalysts: XV. Effect of fluorine-modified alumina on catalyst properties” *Applied Catalysis* **49** 2 (1989) 247.

¹⁸ Papadopoulou Ch., A. Lycourghiotis, “Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterization and hydrodesulfurization activity of fluorine-nickel-molybdenum/γ-alumina catalysts” *Applied Catalysis* **38** (1988) 255.

¹⁹ H.K. Matralis, A. Lycourghiotis, “Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterization and hydrodesulfurization activity of fluorine-cobalt-molybdenum/γ-alumina catalysts” *Applied Catalysis* **38** (1988) 273.

flúor en la superficie del soporte y cómo se altera la dispersión de la fase activa al variar el contenido de flúor en el catalizador. Se tratará de definir cuál de los efectos tiene mayor importancia.

El siguiente problema a resolver es relacionar los cambios causados por la adición del flúor en la actividad catalítica de catalizadores Mo y NiMo sobre moléculas que presentan diferente actividad inherente, como son el dibenzotiofeno y el 4,6-dimetil-dibenzotiofeno y relacionar estas actividades catalíticas con los cambios que se presentan en la dispersión. Para ello se procede de la siguiente manera: como ya se explicó, el hidrotreamiento está formado por una serie de procesos como la HDS, HYD, HDN, HDM, HDO, etc. Una observación cuidadosa de las reacciones que ocurren globalmente lleva a la conclusión de que, en líneas generales, los procesos de hidrotreamiento involucran las siguientes reacciones fundamentales:

1. Hidrogenación. Adición de hidrógeno a enlaces no saturados.
2. Hidrogenólisis. Rompimiento de los enlaces carbono-heteroátomo, v. g. C-S, C-N por reacciones en presencia de hidrógeno.
3. Hidrodesintegración. Ruptura de los enlaces carbono-carbono en presencia de hidrógeno.

Estas reacciones fundamentales se llamarán funciones. Se piensa que las dos primeras se producen sobre la fase activa, en sitios distintos^{20,21}, aunque debe considerarse la posibilidad de que dichos sitios sean intercambiables. Por otra parte, para la hidrodesintegración se requieren sitios ácidos que, se supone, normalmente los aporta el soporte. *Tomando en consideración que los sitios de hidrogenación e hidrogenólisis son distintos y dependen de la morfología del cristal, entonces dicha morfología, así como la dispersión (tamaño del microcristal), presentan un efecto distinto sobre cada una de las funciones mencionadas. Lo anterior significa que así es posible, al menos teóricamente, controlar la selectividad de la reacción a través de la dispersión de la fase activa.*

²⁰ S. Kasztelan, H. Toulhouat, J. Grimlot, J.P. Bonelle, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis* **13** (1984) 127.

²¹ M. Daage, R.R. Chianelli, "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model" *Journal of Catalysis* **149** (1994) 414.

Especies de molibdeno en solución acuosa

La estrategia de preparación de un catalizador está dictada, en buena medida, por la química en solución de los respectivos precursores de la fase activa. Sin embargo, la química en solución del molibdeno no es sencilla, como puede comprobarse en la bibliografía²². Usualmente, en las preparaciones a escala laboratorio, los componentes se impregnan de manera sucesiva utilizando soluciones acuosas de heptamolibdato de amonio $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}]$ y nitratos hexahidratados de Ni (II) y Co (II) $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}, \text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}]$. En esas condiciones, la solución de impregnación preparada, que tiene un pH cercano a 5.5, presenta una distribución de especies heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) y molibdato (MoO_4^{2-}), que por sí misma es capaz de alterar la dispersión final de la fase activa. Para evitar este problema se eligió realizar la impregnación de los soportes en condiciones básicas y con un pH controlado igual a 10.5, donde solamente existe en solución la especie monomérica MoO_4^{2-} .

Una de las variables importantes para obtener un buen catalizador es sin duda la dispersión. Para alcanzar los niveles de actividad requeridos, los catalizadores requieren mejoras a la dispersión. Partiendo de que en las preparaciones básicas la única especie existente de molibdeno es la monomérica, en la bibliografía²³ se señala que la forma de alcanzar altas dispersiones es a través de las preparaciones básicas. Sin embargo, se sabe que las propiedades del soporte también juegan un papel destacado en la dispersión final.

Por otra parte, a escala industrial realizar impregnaciones sucesivas durante la preparación del catalizador es menos económico que impregnar en una sola etapa; tanto por el costo de los reactivos como porque el número de etapas de preparación encarece el proceso. Además, el uso de nitratos no es recomendable, ya que durante la calcinación se generan óxidos de nitrógeno, los cuales generan contaminación ambiental. Por lo tanto, las preparaciones industriales se realizan, generalmente, adicionando los precursores de manera simultánea, utilizando para ello una disolución acuosa de MoO_3 , NH_4OH y el carbonato del promotor respectivo (Ni o Co). Este tipo de impregnación requiere condiciones básicas. Los resultados ya reportados de preparaciones ácidas sucesivas no son completamente aplicables a las

²²Cotton F.A., G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 5ta. Ed. Wiley Interscience, Toronto, Canada, 1988, pp. 811

²³ Whitehurst D., T. Isoda, I. Moshida, "Present state of the art and future challenges in the hydrodesulfurization of polyaromatic sulfur compounds" *Advances in Catalysis* 42 (1998) 345.

condiciones de preparación industrial. **El presente estudio aporta información sobre el efecto de la alúmina con flúor sobre catalizadores NiMo preparados en una sola etapa de impregnación en condiciones básicas.**

Hidrotratamiento de moléculas refractarias de azufre

Cuando el diesel es hidrotratado hasta alcanzar los contenidos de azufre inferiores a 50 ppm, como son los requeridos por las legislaciones ambientales a corto plazo, se han identificado ciertas moléculas con azufre que presentan una gran resistencia para su remoción; estas moléculas son las llamadas refractarias, siendo la más utilizada en estudios a nivel laboratorio el 4,6 DMDBT. Se han realizado diversos estudios sobre la reacción de las moléculas refractarias^{24,25}, lo que ha permitido que se identifiquen los esquemas posibles de reacción. En dichos estudios se ha determinado que para la remoción del 4,6 DMDBT se requieren diversas funciones en el catalizador: hidrogenólisis, hidrogenación, y una función ácida para promover el craqueo y la isomerización. *El siguiente paso natural en la investigación es pasar de la identificación de las funciones que participan en la reacción global a la valoración del papel que presenta cada una de estas funciones y los factores que las afectan, a fin de entender cómo actúan en el catalizador en su conjunto.* Por ello en el presente estudio se analiza el modelo cinético de las reacción del DBT y 4,6-DMDBT y se amplían los esquemas de reacción propuestos; a fin de separar y evaluar cada una de las contribuciones de dichas funciones a la reacción global para las cinéticas hidrodesulfuración del DBT y 4,6-DMDBT.

Propuesta de trabajo

Pariendo de la hipótesis general de que:

Los catalizadores NiMo sobre alúmina modificada con flúor son más activos, aún cuando sean preparados en condiciones básicas.

En el presente estudio, además de comprobar esta hipótesis, se busca contrastar las teorías para explicar el papel del flúor como modificador, se evalúa el comportamiento de este

²⁴ Landau M.V., D. Berger, and M. Herskowitz, "Hydrodesulfurization of Methyl-Substituted Dibenzothiophenes: Fundamental Study of Routes to Deep Desulfurization" *Journal of Catalysis* **159** (1996) 236.

²⁵ Meille V., E. Schultz, M. Lamaire, M. Vrinat, "Hydrodesulfurization of 4-methyl-dibenzothiophene: a detailed mechanistic study" *Applied catalysis A: General* **187** **2** (1999) 179.

halógeno bajo condiciones de preparación básicas en catalizadores sin promover o promovidos, y también se describe el efecto que la presencia del flúor tiene en las rutas de reacción del 4,6-DMDBT. Lo anterior se logrará a través de los siguientes objetivos:

1) *Entender el papel que juegan las propiedades del soporte (punto isoeléctrico, acidez, número y distribución de grupos hidroxilo) sobre la dispersión de la fase activa en los catalizadores de HDT. Para ello se modifica al soporte (alúmina) con F, que substituye de manera cuantitativa a los grupos hidroxilo y altera de manera simultánea la acidez del soporte. Para estudiar el efecto de la electronegatividad del halógeno sobre las propiedades mencionadas, también se prepara una serie de soportes modificados con Cl.*

2) *Explicar el aumento de la actividad en HDS que presentan los catalizadores Mo/Al_2O_3 y $NiMo/Al_2O_3$ cuando se adiciona el flúor al soporte.*

3) *Realizar estudios cinéticos de la HDS con moléculas azufradas, en especial del 4,6-DMDBT*

Con esta finalidad la presente disertación se subdivide en tres capítulos generales:

Capítulo I: Estudio del efecto de la adición de flúor y cloro a la alúmina. La revisión bibliográfica muestra que si bien el sistema alúmina-flúor ha sido ampliamente estudiado, el intervalo de adición de flúor ya estudiado, generalmente, no corresponde al óptimo para catalizadores de hidrot ratamiento. Por ello, aquí se complementan las investigaciones anteriormente realizadas describiendo y explicando el efecto del modificador sobre el soporte para sistemas con cantidades pequeñas de F (y Cl).

También se sabe que durante la etapa de calcinación en la preparación de los catalizadores las especies de molibdeno se fijan al soporte substituyendo a los grupos hidroxilo. Entonces, la dispersión de la fase activa está relacionada con los sitios de anclaje sobre el soporte, es decir, los grupos hidroxilo. Es necesario, por lo tanto, estudiar los cambios que induce la adición del flúor a la alúmina en el número y distribución de los grupos hidroxilos.

Por otra parte, bajo la hipótesis de que si existe un efecto inductivo, éste debe presentarse en la red de la alúmina antes de la adición de la fase activa y debe de ser posible su detección. Este capítulo buscará determinar la presencia de efectos inductivos en la red de la alúmina

modificada con flúor utilizando para ello la espectroscopia IR y la adsorción de CO₂ como molécula sonda.

Capítulo II. Efecto de la adición de F a catalizadores Mo/Al₂O₃ preparados en condiciones básicas. Este capítulo es un antecedente para comprender el comportamiento del sistema NiMo/(alúmina modificada) y en él se realiza el estudio del catalizador Mo/(alúmina con flúor). Su finalidad es probar cuál de las dos teorías, de la dispersión o del efecto inductivo, que se han utilizado para explicar el efecto “promotor” del flúor en los catalizadores sobre soportes modificados, resulta más adecuada para el sistema elegido. Para ello se estudia la dispersión (longitud y número de capas) de los cristales que forman la fase activa y se hará uso de modelos cinéticos y geométricos de la fase activa para evaluar la magnitud de los respectivos efectos de dispersión y electrónicos en los catalizadores sin promover. También se busca la detección del posible efecto inductivo en los precursores de la fase activa.

Capítulo III. Efecto de la adición de F a catalizadores NiMo/Al₂O₃ preparados en condiciones básicas simultáneas. En este último capítulo se estudian los efectos de la presencia del flúor sobre la actividad del catalizador final NiMo. La presencia del promotor afecta a la dispersión del molibdeno. Por otra parte, como la presencia del flúor en el soporte también altera la dispersión del metal base y del promotor mismo, por ello, se utilizan los resultados obtenidos en los capítulos anteriores con el fin de entender lo que sucede en este sistema con la adición de una nueva variable al sistema (la presencia del promotor). Se prueba también cuál de los dos efectos, sobre la dispersión o la presencia de un efecto electrónico, puede explicar los cambios en la actividad para este sistema de catalizadores. Finalmente, se presenta un estudio sobre las rutas de reacción del 4,6 DMDBT en presencia de flúor.

Capítulo I

Efecto de la adición de flúor y cloro a la alúmina

I.1 Resumen

El presente capítulo se inicia revisando la bibliografía sobre el soporte de alúmina fluorada. La revisión muestra que la mayor parte de las investigaciones se refieren a reacciones sobre sitios ácidos donde la alúmina con flúor se usa como catalizador. En estas preparaciones se han utilizado altos contenidos de halógeno que no corresponden con el óptimo, de 0.8 a 1.0 % en peso, determinado para las preparaciones de catalizadores de hidrotratamiento. Ello ha motivado a que en este capítulo se extiendan las investigaciones a contenidos bajos en halógeno.

Las técnicas de caracterización utilizadas fueron determinación de propiedades texturales, DRX, determinación del punto isoeléctrico en el soporte, cuantificación de contenido total de halógenos por EDX, estudios FT-IR para determinar la distribución de los grupos hidroxilo, FT-IR con adsorción de CO₂ como molécula sonda y quimisorción de CO₂.

Con los contenidos de halógeno utilizados, no se observan variaciones importantes en el área superficial y distribución de volumen de poros. Utilizando DRX no se detecta la presencia de algún compuesto entre los halógenos y el aluminio. Los cambios inducidos por la presencia del F en la distribución de los grupos hidroxilo de la alúmina indican que ocurre una sustitución preferencial de los tipos Ia y Ib. Estos tres hechos junto con los artículos publicados en la bibliografía señalan que se presenta una sustitución cuantitativa de los grupos OH por el flúor.

Con el FT-IR y adsorción de CO₂ como molécula sonda no se detecta un efecto inductivo sobre especies lineales de CO₂, excepto para el contenido de 1.9 % de F. Esto indicaría que no es factible que un efecto de estas características pueda usarse como explicación para el aumento de actividad en los catalizadores de HDT sobre alúminas modificadas con flúor.

I.2 Antecedentes: acidez superficial de la γ -Al₂O₃

I.2.1 Actividad catalítica de la alúmina fluorada en reacciones que requieren sitios ácidos

El cambio principal provocado en la alúmina con la adición de flúor radica en el aumento de la acidez superficial. Así, desde tiempo atrás se ha pensado en las alúminas modificadas con flúor como catalizadores potenciales en reacciones que requieren sitios ácidos, como son las reacciones de: craqueo²⁶, isomerización²⁷, alquilación-desalquilación²⁸, polimerización²⁹ e incluso en procesos de reformación³⁰. La característica principal en estos estudios es que se utilizaron altos contenidos de flúor (en algunos casos hasta un 80 % en peso).

I.2.2 Efectos de la adición de flúor a la superficie de la alúmina

La naturaleza de la interacción entre la alúmina y el flúor se puede dividir en los siguientes fenómenos: a) cambios en la composición química causados por la adición de flúor a alúmina, y b) efecto de la presencia del flúor sobre la acidez del soporte. En general, se señala que los cambios que la adición de flúor produce en la alúmina son independientes del método de preparación utilizado, así como del compuesto químico fuente del ión fluoruro³¹. No obstante, algunas investigaciones sugieren la presencia de compuestos químicos distintos en función de la técnica de fluoración utilizada^{32,33}.

²⁶ A. Corma, V. Fornés, F. Melo, "Cracking of n-heptane on fluorinated γ -alumina catalysts in the presence of hydrogen: catalytic activity and nature of acid sites" *Applied Catalysis* **61** (1990) 175.

²⁷ Engelhard J., G. Onyestyák, W. K. Hall, "Induced catalytic activity of fluorided alumina in the reactions of isobutane" *Journal of Catalysis* **157** (1995) 721-729.

²⁸ Kolesnikov I.M., I.G. Mirgolev, Y.M. Paushkin, *Khim. I-Tekhnol. Topliv-I-Masel* **11** 10 (1996) 1-5.

Kolesnikov I.M., I.G. Mirgolev, Y.M. Paushkin, *Tr. Mosk. Inst. Neftekhim Gazov. Prom.* **72** (1967) 28

Rodríguez L.M., J. Alcaraz, M. Hernández, Y. Taarit, "Alkilation of benzene with propylene catalyzed by fluoride alumina" *Applied Catalysis A: General* **169** 1 (1998) 15.

²⁹ Choudhary V.R., "Fluorine promoted catalysts: activity and surface properties" *Industrial and Engineering Chemistry: Product Research and Development* **16** 1 (1977) 12.

³⁰ Chang Y., I.V. Kalechits I. V., *Jan Liao Hsueh Pao* **4** (1959) 127.

Chang Y., I.V. Kalechits I. *K'ohsueh Tung Pao* **15** (1958) 478.

³¹ Scokart P.O., S.A. Selim, J.P. Damon, P.G. Rouxehet, "The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina" *Journal of Colloid and Interface Science* **70** 2 (1979) 209.

³² Saniger J.M., N.A. Sánchez, J.O. Flores, "Partial fluorination of γ -alumina by gaseous fluorine" *Journal of Fluorine Chemistry* **88** (1998) 117.

³³ Mc Vicker G.B., C.J. Kim, J.J. Eggert, "Properties of aluminum-fluoride catalysts prepared by the fluorination of aluminum oxide with trifluoromethane" *Journal of Catalysis* **80** (1983) 315.

I.2.2.1 Cambios en la composición química causados por la adición de flúor a la alúmina

De acuerdo a la bibliografía del tema, la adición en cantidades crecientes del flúor a la alúmina da lugar a cambios en cuanto a las fases presentes y la formación de varios compuestos.

A contenidos medios (2.0-10% en peso de flúor) se ha determinado, utilizando estudios de infrarrojo, que ocurre una sustitución superficial y cuantitativa de los grupos hidroxilo por el flúor. Utilizando NMR, De Canio³⁴ determinó que en alúminas con contenidos del 10% de flúor en peso sólo se detectaba la fase γ -Al₂O₃. Antes, Gerberich³⁵ ya había estimado que el límite para la sustitución de los grupos hidroxilo se alcanza a contenidos próximos al 16% en peso del halógeno y encontró, además, que el grupo hidroxilo se intercambia con F de manera cuantitativa de acuerdo a la reacción:



La estequiometría fue confirmada por Okamoto e Imanaka³⁶. Dado que la reacción es cuantitativa y se conoce su estequiometría, ésta se utiliza para determinar la cantidad de grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina.

Con contenidos altos de F (6.7-20%) existen productos parcialmente fluorados formados por la mezcla de γ -Al₂O₃ y compuestos (superficiales) fluorados. Saniger y cols.³⁷ señalan que muestras de alúmina fluoradas con F₂ presentan la formación de hidroxifluoruro de aluminio (AlF_{1.85}(OH)_{1.35}*X H₂O) a contenidos cercanos al 6.7 % en peso como fluoruro. De Canio³⁸ identificó la fase AlF₂OH, en muestras con 20% en peso de flúor. Utilizando EXAFS-FYNES, Davis³⁹ determinó que con la adición de flúor a la alúmina se produce una transformación superficial gradual desde una superficie de alúmina hasta una superficie que

³⁴ De Canio E.C., J.W. Bruno, V.P. Nero, J.C. Edwards, "²⁷Al NMR, FT-IR and ethanol-¹⁸O TPO characterization of fluorinated alumina" *Journal of Catalysis* **140** (1993) 84.

³⁵ Gerberich H.K., F.E. Lutinski, W.K. Hall, "Studies of the hydrogen held by solids: X. fluorinated aluminas as acid catalysts" *Journal of Catalysis* **7** (1966) 209.

³⁶ Okamoto Y., T. Imanaka "Interaction chemistry between molybdena and alumina: infrared studies of surface hydroxyl groups and adsorbed carbon dioxide on aluminas modified with molybdate, sulfate, or fluorine anions" *Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 7102.

³⁷ Saniger J.M., N.A. Sanchez, J.O. Flores, "Partial fluorination of γ -alumina by gaseous fluorine" *Journal of Fluorine Chemistry* **88** (1998) 117.

³⁸ De Canio E.C., J.W. Bruno, V.P. Nero, J.C. Edwards, op.cit.

³⁹ Davis S.M., G.D. Meitzner, D.A. Fisher, J. Gland. "Studies of fluorine in catalysis with Ultrasoft X-Ray adsorption spectroscopy" *Journal of Catalysis* **142** (1993) 368.

exhibe las propiedades electrónicas del AlF_3 a partir de la monocapa de flúor, alrededor del 7% en peso.

Para contenidos muy altos de F (mayores al 20%) se ha detectado la presencia de trifluoruro de aluminio bajo diversas formas, entre ellas la $\gamma\text{-AlF}_3$, $\alpha\text{-AlF}_3$ y $\beta\text{-AlF}_3$ ⁴⁰: las investigaciones indican que con el aumento de temperatura las fases presentes se transforman de una forma a otra en el orden enumerado. En preparaciones a partir de NH_4F y contenidos mayores del 40 % en peso se ha establecido⁴¹, mediante el uso de difracción de rayos X (DRX), que se forma $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ y que este compuesto, durante la calcinación a temperaturas sucesivamente más altas, se transforma primero a $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_4$, después a $\alpha\text{-AlF}_3$ y finalmente a $\beta\text{-AlF}_3$.

Respecto a los métodos de preparación, la impregnación acuosa con NH_4F es la más utilizada. Por esta razón, en el presente estudio se preparan soportes por el método de impregnación incipiente con ese reactivo. El contenido nominal máximo de flúor, utilizado en el presente trabajo, es del 2 % en peso (límite mínimo en los estudios sobre alúminas fluoradas arriba señalados).

Resumiendo lo anterior, existe una substitución cuantitativa de los grupos hidroxilos superficiales y, debido a los bajos contenidos utilizados, la ausencia de posibles compuestos aluminio-flúor, incluyendo compuestos superficiales.

1.2.2.2 Efecto de la presencia del flúor en la acidez del soporte

Sobre la alúmina y en la alúmina modificada con flúor se han identificado dos tipos de acidez: la acidez de Lewis y la de tipo Brønsted.

La acidez de Brønsted está asociada a los grupos hidroxilo superficiales en la alúmina, como lo comprobó Kerkhof⁴². Cuando se adiciona flúor, aumenta la fuerza de la acidez. El aumento en la fuerza ácida de los grupos hidroxilo se explica a través de un efecto inductivo causado por la mayor electronegatividad del ión fluoruro respecto al grupo OH que se

⁴⁰ Scokart P.O., S.A Selim., J.P. Damon, P.G., Rouxehet, "The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina" *Journal of Colloid and Interface Science* **70** 2 (1979) 209.

⁴¹ Kowalak S., Acta. *Chim. Acad. Sci. Hung.* **107** (1981) 19.

⁴² Kerkhof F.P.J.M., J.C. Oudejans, J.A. Mouljin, E.R. Matulewicz, "Structure and activity of fluorinated alumina: 2. Nature of the active site for 2-methylpropene oligomerization" *Journal of Colloid Science* **77** (1980) 110.

substituye. Con la sustitución, el átomo de flúor retira carga del de aluminio más cercano. El desplazamiento de cargas se realiza a través de la red de alúmina, incrementando así la polarización de los enlaces O-H cercanos a la posición del flúor.

Por otra parte, cuando la γ - Al_2O_3 se somete a un tratamiento de vacío a temperaturas mayores a 300 °C se produce la eliminación de agua, que se explica por la pérdida aleatoria de grupos hidroxilo superficiales⁴³, lo que genera sitios ácidos Lewis en la superficie de la alúmina. Estos sitios se corresponden con el aluminio que pierde un OH de su esfera de coordinación y por lo tanto, dichos sitios también se denominan sitios CUS (coordinative unsaturated sites).

También se debe distinguir entre la fuerza de los sitios ácidos y el número de sitios. A continuación se revisará lo descrito en la literatura sobre ambos tipos de sitios en las alúminas modificadas con flúor.

Engelhardt y colaboradores⁴⁴ estudiaron la reacción de isomerización del isobutano sobre alúmina y alúminas fluoradas. En este estudio se determinó que existe un cambio en la selectividad hacia la reacción de isomerización con la presencia de F sobre la superficie de la alúmina. Al estudiar la adsorción de piridina por IR, se determinó que a contenidos del 4.5 % en peso no se detecta la formación del ion piridonio, lo cual indica la ausencia, en las condiciones experimentales utilizadas, de sitios Brønsted con fuerza ácida suficiente para protonar a la piridina. Sin embargo, se detectó un aumento en los sitios de fuerza ácida media. Scokart⁴⁵ observó que la presencia del flúor en la alúmina disminuye la cantidad de los grupos OH y aumenta la acidez de otros grupos OH superficiales. Asimismo, se detecta un aumento en la fuerza de sitios ácidos no protónicos. La sustitución de grupos hidroxilo también fue reportada por Okamoto e Imanaka⁴⁶. Scokart y Rouxhet⁴⁷ muestran que la adición a la alúmina de hasta 5 % en peso de flúor aumenta la fuerza y número de sitios de acidez tipo Brønsted moderada, la fuerza de acidez tipo Lewis, y elimina la presencia de sitios básicos.

⁴³ Peri, op. cit.

⁴⁴ Engelhard J., G. Onyestyák, W.K. Hall, "Induced catalytic activity of fluorided alumina in the reactions of isobutane" *Journal of Catalysis* **157** (1995) 721.

⁴⁵ Scokart, P. O., S.A. Selim, J. P. Damon, P. G. Rouxhet, op. cit.

⁴⁶ Okamoto Y., T. Imanaka, "Interaction chemistry between molybdena and alumina: infrared studies of surface hydroxyl groups and adsorbed carbon dioxide on aluminas modified with molybdate, sulfate, or fluorine anions" *Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 7102.

⁴⁷ Scokart, P.O., P.G. Rouxhet, "Comparison of the acid-base properties of various oxides and chemically treated oxides" *Journal of Colloid and Interface Science* **86** (1982) 96.

Kerkhof y colaboradores⁴⁸ presentaron un estudio sobre la adsorción de aminas de diferentes tipos (piridina, 2,6-metil piridina (2,6 MPy) y 2,6 ter-butil piridina (2,6 tbPy)) sobre alúminas fluoradas. Puesto que las aminas estéricamente impedidas (2,6 MPy y 2,6 tbPy) sólo se adsorben sobre sitios Brønsted, para los autores fue posible diferenciar estos sitios de los sitios Lewis y de ahí evaluar cuantitativamente el número de cada tipo de sitios sobre el soporte. Se concluyó que con la fluoración la densidad de sitios Brønsted en la alúmina aumenta desde prácticamente cero hasta 0.6 sitios Brønsted/nm². El número obtenido depende del contenido de flúor en el soporte y del pretratamiento dado al catalizador.

En contraste, Peri⁴⁹ estudió el efecto de la adición de flúor en γ -Al₂O₃, sílice y sílice-alúmina. Para los contenidos estudiados (0, 4.5, 5.9 y 7.5% en peso) determinó que si bien aumenta la fuerza de los sitios Brønsted con el contenido de flúor, simultáneamente se disminuye su número. Mc Vicker⁵⁰ investigó la conversión de γ -Al₂O₃ a AlF₃. En este artículo se realizaron mediciones de acidez superficial por el método de indicadores de Hammett y se encontró que a contenidos altos de flúor (equivalentes a contenidos del 90% en peso como AlF₃) se pierde acidez Brønsted superficial tanto en fuerza como en número.

Como se vio en la sección anterior, el F substituye a los grupos OH en la superficie de la alúmina. El comportamiento aparentemente contradictorio respecto al aumento y luego la disminución en el número de grupos ácidos encontrado por los diversos investigadores puede explicarse de la siguiente manera: A contenidos bajos de F se promueve la substitución inicial de los grupos OH, lo que provoca la disminución en el número de éstos; al mismo tiempo los grupos hidroxilo remanentes, con acidez original muy débil (y posiblemente no detectables a menos que se utilicen moléculas sonda), aumentan su fuerza provocando el efecto aparente de un aumento en el número de sitios ácidos. Si continua la adición de iones fluoruro aumenta todavía más la fuerza de los sitios ácidos; pero si la substitución es demasiado extensa, entonces se observa un descenso en el número de sitios hidroxilo ácidos. Para contenidos mayores al 20 % en peso de F, además de los hidroxilos sobre la alúmina, surgen otros grupos

⁴⁸ Matulewicz E.R., F.P.J.M. Kerkhof, J.A. Mouljin, H.J. Reitsma, "Structure and activity of fluorinated alumina. 1. Determination of the number of protonic sites by an infrared study of adsorbed pyridines" *Journal of Colloid Science* 77 (1980) 110.

⁴⁹ Peri J. B., "The Effect of fluorine on surface "acid" sites on γ -Al₂O₃ and silica-alumina" *The Journal of Physical Chemistry* 72 8 (1968) 2917.

⁵⁰ Mc. Vicker G.B., C.J. Kim, J.J. Eggert, "Properties of aluminium-fluoride catalysts prepared by the fluoridation of aluminium with trifluoromethane" *Journal of Catalysis* 80 (1983) 315.

hidroxilos que se encuentran asociados a los hidroxifloruros, que deben presentar una acidez todavía mayor. Finalmente, posteriores adiciones de F llevan a la formación de AlF_3 , que no presenta acidez del tipo Brønsted.

De lo anterior se deduce que, para sistemas con contenidos de flúor tan bajos como los usados en los catalizadores de hidrotratamiento se espera un descenso en el número de grupos hidroxilo superficiales y simultáneamente se detectará un aumento de la fuerza ácida en el soporte, lo cual trae consigo un descenso en el punto isoeléctrico.

Como ya se indicó en la introducción (ver página 5) es importante probar la posible presencia de un efecto inductivo electrónico sobre la fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento. Para probar esto se trabajará bajo la hipótesis de que si dicho efecto existe debe presentarse en la red de la alúmina antes de la adición de fase activa y, entonces, debe ser posible su detección. *Por consiguiente, se buscará determinar la presencia de este efecto inductivo en la red de la alúmina modificada con flúor utilizando medidas de FT-IR y adsorción de CO_2 como moléculas sonda. Se ha comprobado que en la literatura no existe un enfoque del problema como el enunciado y, por lo tanto, no existen datos respecto a este posible efecto para los contenidos de flúor como los utilizados en el hidrotratamiento.*

Se piensa que el cloro debería presentar un comportamiento similar al flúor, puesto que al igual que el flúor reemplaza a los grupos hidroxilo y/o a los oxígenos superficiales⁵¹. El único reporte sobre la influencia del cloro en la bibliografía sobre catalizadores de hidrotratamiento es el artículo de Jirátová⁵².

Con base a lo anterior, el objetivo de este capítulo es:

Estudiar el efecto causado sobre el número, la distribución y los tipos de grupos hidroxilo superficiales con la adición de pequeñas cantidades de flúor a la alúmina y relacionar los resultados obtenidos al caso del cloro. Además, obtener datos sobre la presencia de algún efecto inductivo causado en la red de la alúmina cuando ésta es modificada con pequeñas cantidades de F o Cl.

⁵¹ Peri J. B., "The effect of fluoride on surface "acid" sites on γ - Al_2O_3 and silica-alumina" the Journal of Physical Chemistry 2 8 (1968) 2917.

Con esta finalidad se cuantifica por microscopia electrónica-EDX la cantidad de F o Cl incorporada a los soportes preparados y se analizan por DRX las fases presentes antes y después de la adición de los halógenos, así como la posible formación de compuestos aluminio-halógeno. Se evalúan los cambios en las propiedades texturales con la adsorción física del N_2 . Se utilizará el FT-IR en muestras de alúmina sin modificar y alúmina modificada con distintos contenidos de F o Cl para encontrar los cambios en el número y tipo, por lo tanto en la distribución de grupos hidroxilo superficiales. Sobre estas mismas muestras se estudiará la posible presencia e importancia del efecto inductivo causado por la adición de halógeno mediante el análisis de los espectros de FT-IR de la adsorción de CO_2 .

I.3 Experimental

I.3.1 Modificación de la alúmina

Para la obtención de la alúmina fluorada se utilizó el método de impregnación incipiente. Sobre γ -Al₂O₃ Katalco L-3614 (área específica de 248 m²/g y volumen de poros de 0.86 cm³/g, proporcionada por el IMP) se impregnó F⁻ una solución acuosa de NH₄F (J. T. Baker, reactivo analítico) o cloro usando NH₄Cl (Monterrey, reactivo analítico). La concentración de las soluciones fue la necesaria para obtener el % en peso del modificador especificado, siendo Los contenidos nominales de 0.2, 0.8 y 2.0 % en peso. Las muestras impregnadas, tras un tiempo de maduración de dos horas, se secaron durante 18 horas a 120 °C (393 K) para remover el exceso de agua y finalmente se calcinaron a 450°C (723 K) por cuatro horas. La nomenclatura usada fue Al₂O₃-F(X) y Al₂O₃-Cl(X), siendo (X) el contenido de halógeno, expresado en % en peso, medido experimentalmente por microanálisis químico.

I.3.2 Microanálisis químico (EDX, Electron Dispersive X-ray)

Se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5900 LV que opera a presión variable y está equipado con un aditamento EDX. En las determinaciones el EDX fue operando a 20 KeV y con una energía de los rayos X de 59 eV. Para evitar la posibilidad de una carga electrostática de las muestras se trabajó con una presión de 40 mbar. La presencia y cantidad de Al, O, F y Cl fue determinada a través de las respectivas líneas K α en los rayos X característicos.

I.3.3 Determinación de las propiedades texturales

Se usó un equipo automático Micromeritics, modelo ASAP 2000. Previo a las determinaciones se realizó una limpieza de la muestra a vacío medio (<10(10⁻³) mm Hg) a 250 °C por tres horas. Para determinar el área específica se utilizó la fisisorción de nitrógeno y la ecuación de BET. La distribución de volumen de poros se determinó a partir de las isotermas de adsorción-desorción y la ecuación BJH (Barret, Joyner y Calenda).

I.3.4 Determinación del punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico (PIE)

El punto de carga cero se midió mediante la determinación del potencial Z a través de mediciones electroforéticas utilizando un equipo Zetameter 3.0. El soporte se molió hasta obtener partículas muy finas. Se preparó entonces una solución a un pH determinado

(inicialmente 9.5) y de ahí se disminuyó el valor del pH hasta valores aproximados a 5. Dentro de este intervalo se tomaron un mínimo de seis determinaciones de potencial Z, cada determinación formada por el promedio de veinte mediciones de la velocidad independientes. El voltaje aplicado entre electrodos fue de 100 V y el electrolito soporte utilizado fue LiCl (Mallinckrodt, reactivo analítico). El pH se controló con las adiciones requeridas de LiOH (Merck, 99%) y HCl (J. T. Baker, 20%), ambos en soluciones acuosas con concentraciones 0.1N.

I.3.5 Difracción de rayos X (DRX)

El equipo utilizado fue un difractómetro Siemens D-500 automático. La radiación empleada en el análisis fue la $K\alpha$ del Cu (1.5406 \AA), con rejillas de convergencia y divergencia ambas de 1 mm y rejilla del detector de 0.1 mm. La velocidad de barrido empleada fue de $1^\circ 2\theta/\text{min}$ con una longitud de paso de $0.01^\circ 2\theta$ y un tiempo de 0.6 segundos por paso.

I.3.6 Medidas espectroscópicas

1.3.6.1 Espectros de la región de los grupos hidroxilo

El espectro infrarrojo de los soportes modificados se obtuvo en el modo de transmitancia en un espectrofotómetro FT-IR Nicolet modelo 510. La muestra, previamente molida, se presionó a 20 ton/cm^2 para formar una pastilla auto-sostenida que se introdujo en una celda de diseño especial y con ventanas de CaCl_2 . El espesor de la pastilla se ajustó a $10.5 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$. Estando la muestra dentro de la celda se “activó” a 475°C (650 K) por cuatro horas bajo vacío dinámico ($<6(10^{-5}) \text{ mm Hg}$) para eliminar los contaminantes superficiales*. Después de este tratamiento se dejó enfriar la celda a temperatura ambiente y se tomó el espectro en la región de 1200 a 4000 cm^{-1} .

1.3.6.2 Espectros de adsorción de CO_2

Se utilizó el mismo espectrómetro y celda referidos anteriormente. Para la adsorción de CO_2 sobre alúmina también se tomaron espectros en la región IR de 1200 a 4000 cm^{-1} . Para cada muestra se adquiere un juego de tres espectros FT-IR distintos, todos ellos a temperatura ambiente. Después de la limpieza de la alúmina se obtuvo el espectro con un pulso de CO_2 , a

* Se debe tomar en consideración que este procedimiento altera a su vez las especies superficiales en la alúmina; pero el mismo se realiza para todas las muestras.

una presión de 40 mm de Hg por 1 hora. El espectro tomado en condiciones de vacío medio se obtiene al someter la muestra a un pulso de CO₂ a (1*(10⁻³) mm Hg) durante 1 h y finalmente de esta última muestra se obtuvo el espectro a alto vacío (<5 (10⁻⁵) mm Hg) para comprobar la reversibilidad de la adsorción del CO₂. Los experimentos mostraron que el vacío medio (10⁻³ mm Hg) es suficiente para eliminar el CO₂ adsorbido en todos los casos.

El CO₂ utilizado (Praxair 99.99%) fue purificado con destilación fraccionada utilizado nitrógeno líquido antes de su uso.

I.3.7 Adsorción dinámica de CO₂

Para determinar la cantidad de CO₂ adsorbida por las alúminas se utilizó la técnica de pulsos a presión atmosférica en flujo continuo en un equipo PulseChemisorb 2700 de Micromeritics, equipado con un detector de conductividad térmica. Las muestras fueron pretratadas con He (Praxair UAP, 99.999%), con un flujo de 20 cm³/min a 400 °C por dos horas. Terminado este periodo de limpieza, cada muestra se enfrió a temperatura ambiente y posteriormente se introdujo en un baño a temperatura controlada (2°C). Entonces se inició la quimisorción adicionando a la corriente de He pulsos de CO₂ (53 µl); hasta que no existieran diferencias en la altura de los picos a la salida del equipo (diferencias entre picos menores al 5%). La cantidad de CO₂ adsorbida se calculó utilizando la diferencia entre la cantidad total de CO₂ introducida y la de la muestra saturada.

I.3.8 Determinación del número total de grupos hidroxilo

El número de grupos hidroxilo del soporte por el método potenciométrico⁵², utilizando para ello un electrodo selectivo a los iones F⁻. Alúmina finamente molida se suspendió en agua desionizada. Se agregaron cantidades conocidas de HF y se cuantificaba la cantidad de iones F⁻ remanentes en solución, de la diferencia entre estas cantidades se determinó la cantidad de flúor adsorbida por el soporte. Como existe una substitución estequiométrica OH por los iones F⁻, se determina el número de OH en el soporte. Se realizaron diferentes medidas y el valor reportado en el presente estudio [2.15(10¹⁵) grupos OH/cm²] corresponde al promedio de las mediciones realizadas y se encuentra dentro del orden de los valores reportados por diversos autores⁵³.

⁵² Yamagata, N., Y. Owada, S. Okasaky, K. Tanabe, "The effect of carriers of MoO₃-CoO and MoO₃ catalysts on the activity for hydrocracking of thiophene" *Journal of Catalysis* 7 (1977) 358.

⁵³ Yamagata, N, Y, et al., op. cit.

I.4 Resultados

I.4.1 Determinación del contenido de halógeno por microanálisis químico (EDX)

Los microanálisis químicos realizados se muestran en la tabla I.1. En general, se observa una adecuada correspondencia entre los valores nominales de preparación y el contenido de flúor medido experimentalmente. En contraste, se observa una mayor diferencia en el caso del cloro. Para este último se espera, en principio, un descenso en los contenidos remanentes, causado en la etapa de calcinación durante la preparación. Por otra parte, se ha determinado que el cloro interacciona en menor grado con la alúmina que el flúor.

I.4.2 Efecto de la presencia del F (o Cl) en las propiedades texturales

I.4.2.1 Área específica y volumen de poro promedio

También en la tabla I.1 se incluyen los resultados del área superficial y volumen de poro promedio en función del contenido de modificador.

Tabla I.1. Contenidos de halógeno, área específica y volumen de poro para las alúminas modificadas.

% en peso del modificador (contenidos nominales)	% en peso del modificador (determinación por EDX).		Área superficial, m^2/g_{sop}		Volumen de poro, cm^3/g_{sop}	
	flúor	cloro	flúor	cloro	flúor	cloro
0.0	0.0	0.0	230	230	0.83	0.83
0.2	0.3	0.2	238	239	0.85	0.81
0.8	1.0	0.9	233	235	0.80	0.80
2.0	1.9	1.4	236	245	0.82	0.83

El valor del área específica obtenido para el soporte sin modificar (γ -Al₂O₃ Katalco) se corresponde con la reportada por el fabricante (230 m²/g). Para ambas series de soportes, se observa que las variaciones tanto del área superficial como del volumen de poros se encuentran dentro del error experimental propio de la técnica utilizada (\pm 20 m²/g). Entonces se puede decir que **los valores del área superficial obtenidos son independientes del**

H. Knözinger, P. Ratnasamy, "Catalytic aluminas: surface model and characterization of surface sites" *Catalysis Reviews-Science and Engineering* 17 1 (1978) 31.

F.J. Gil Llambias, S. Mendioroz, F. Ania, A. López-Agudo, "Influence of the alumina characteristics on the structure and hydrodesulfurization activity of supported Ni-Mo catalysts" *Applied Catalysis* 8 3 (1983) 335

contenido del modificador. Esto sugiere la ausencia de posibles bloqueos en las bocas de los poros causados por la presencia de fases o compuestos químicos en los que participe alguno de los halógenos y que pudieran formarse en el proceso de preparación de los soportes modificados.

1.4.2.2 Distribución de volumen de poros

Las isotermas de adsorción obtenidas para los soportes modificados con halógenos se muestran en la figura I.1.

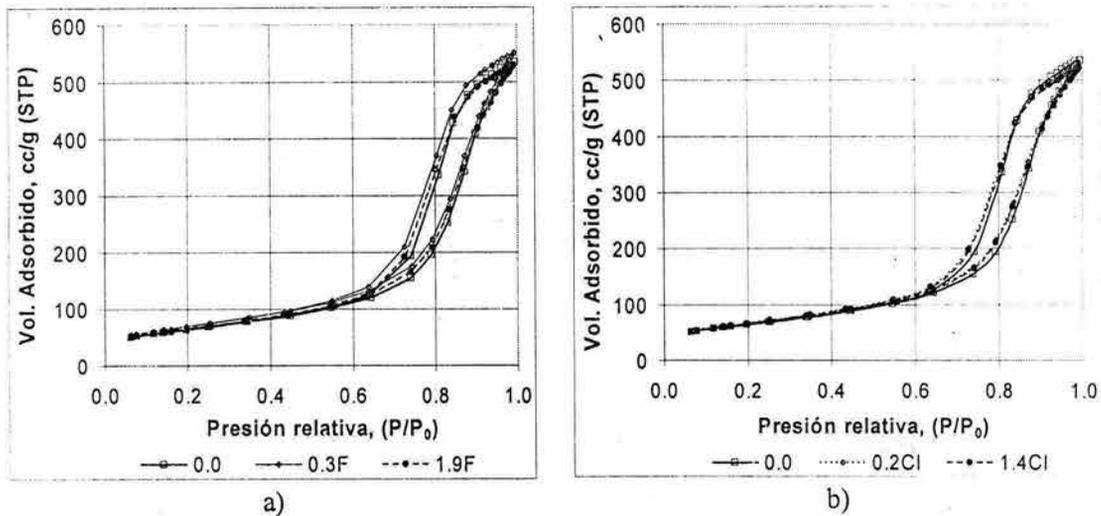


Figura I.1 Isotermas de adsorción-desorción para los soportes modificados preparados: a) alúminas modificadas con flúor. b) alúminas modificadas con cloro.

La forma que presentan las isotermas indica poros razonablemente “cilíndricos” con una cierta proporción de cuellos de botella. Esta forma y la magnitud de las isotermas de adsorción no presentan prácticamente variación alguna en función de la cantidad de modificador agregado. Esto indica que **no existe deposición preferente, respecto al diámetro de poros, de algún compuesto formado por los halógenos y el aluminio.**

Las distribuciones de volumen de poros se muestran en la figura I.2. Se puede observar que la adición de ambos modificadores no presenta efecto sobre la forma general de la distribución; aunque, sí existe un ligero descenso en el diámetro promedio de los poros. Por ejemplo, se tiene 115 Å para la alúmina sin modificar y 106 Å para la alúmina modificada con 1.95 % en peso de flúor; pero esta pequeña diferencia puede considerarse dentro del error experimental del aparato.

El hecho de que no se presenten cambios en la forma y tampoco una alteración en la altura de los picos en las curvas de distribución de volumen de poros se puede explicar considerando los resultados de la bibliográfica antes citada: Con los bajos contenidos de halógeno utilizados en esta investigación se puede considerar que el flúor (o Cl) substituye estequiométricamente y superficialmente a los grupos hidroxilo. **No se encuentra evidencia acerca de la formación de algún compuesto químico (fluoruros u oxifluoruros) entre los halógenos y el aluminio.** Se puede pensar entonces que ambos halógenos se encuentran distribuidos en la superficie de la alúmina.

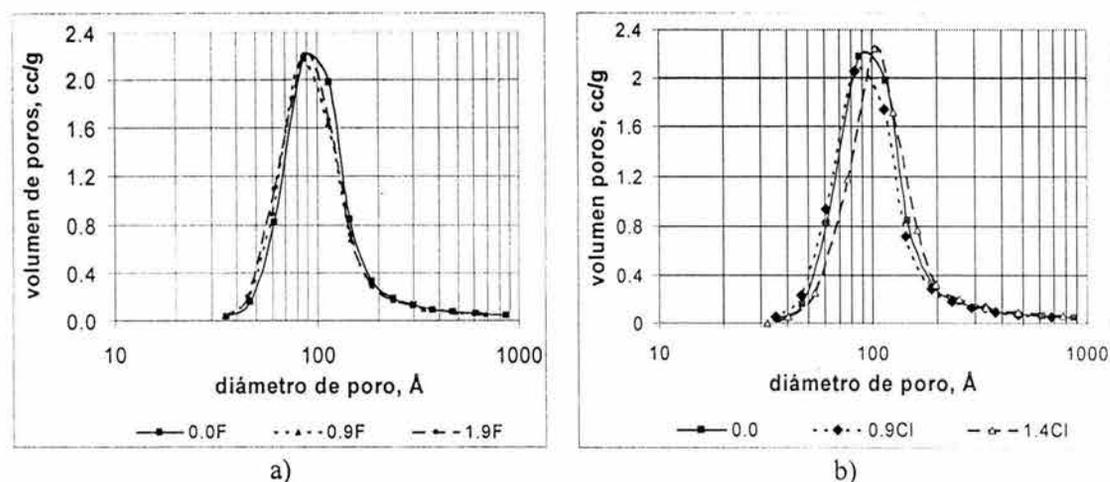


Figura I.2. Distribución de diámetro de poros para los soportes modificados: a) Modificación con flúor, b) Modificación con cloro.

I.4.3 Efecto de la presencia del F o (Cl) en el punto de carga cero (PCC) o punto isoeléctrico (PIE)

El efecto de la adición del modificador (F o Cl) al soporte es un descenso en los valores del PCC. Como se puede observar en la figura I.3, pequeñas adiciones de flúor o cloro causan una abrupta caída en el valor del PCC, que se hace menos pronunciada con adiciones posteriores de los modificadores. En el caso del cloro el comportamiento es similar, pero menos acentuado que en el caso del flúor. De acuerdo con la literatura, **la adición de flúor (o cloro) aumenta la acidez superficial de la alúmina⁵⁴.** Este aumento en la acidez es función de la

⁵⁴ P.O. Skokart, S.A. Selim, J.A. Damon, "The chemistry and surface chemistry of fluorinated alumina" *Journal of Colloid and Interface Science* 70 2 (1979) 209.

cantidad de halógeno agregada, con lo cual se explica el descenso en el PCC. Este comportamiento general se explicará posteriormente.

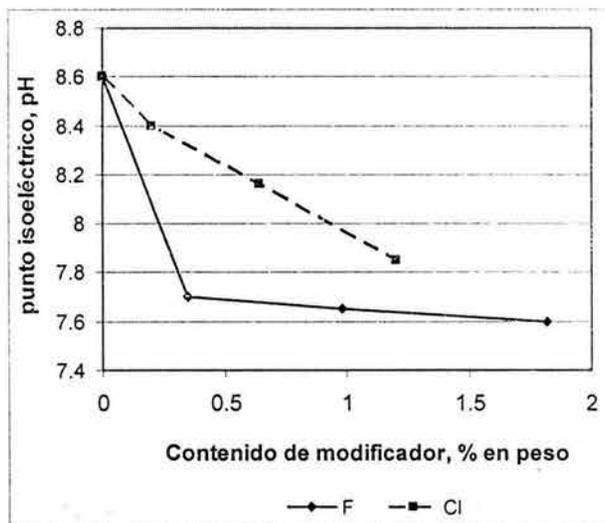


Figura I.3. Punto de carga cero (PCC) en función del contenido de modificador.

I.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

Como puede observarse en la figura I.4, la adición de flúor apenas produce cambios en los espectros DRX. Como referencia en la figura se incluyen las señales asociadas al espectro del óxido de aluminio en su fase cristalina γ (tarjeta ASTM 10-0425). Entre otros detalles se observa la presencia de picos de reflexión localizados en $2\theta=46$ y $2\theta=67$, una banda no muy bien definida en $2\theta=39.6$ con un hombro en $2\theta=37.5$ y bandas mal definidas y anchas situadas en $2\theta=32$ y $2\theta=19.5$.

En general, la anchura y baja intensidad en los difractogramas obtenidos indican la presencia de nanocristales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Todas las bandas observadas corresponden a este compuesto y no se observa ningún pico distinto de los asignados a este compuesto en el difractograma obtenido. Consecuentemente, no se observa la formación de fases cristalinas asociadas a las sales halogenadas del tipo del NH_4F , $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$, AlF_3 o algún compuesto de constitución química similar, pues en los difractogramas no aparecen las reflexiones correspondientes a los posibles compuestos, cuya localización también se investigó. Esto sugiere la ausencia de ese tipo de compuestos, al menos con tamaño de cristal de hasta 40 \AA de acuerdo al límite de detección de esta técnica de caracterización. **Estos resultados están**

de acuerdo con lo reportado en la literatura donde se señala que no se detectan sales halogenadas sino hasta contenidos mayores al 6%⁽³⁶⁻³⁸⁾. Esto también puede explicarse considerando que en lugar de formar compuestos nuevos, los halógenos se consumieron en una sustitución cuantitativa y superficial de los grupos hidroxilo por iones del halógeno.

Se llega a conclusiones similares en el caso del cloro, cuyo espectro se observa también en la figura I.4.

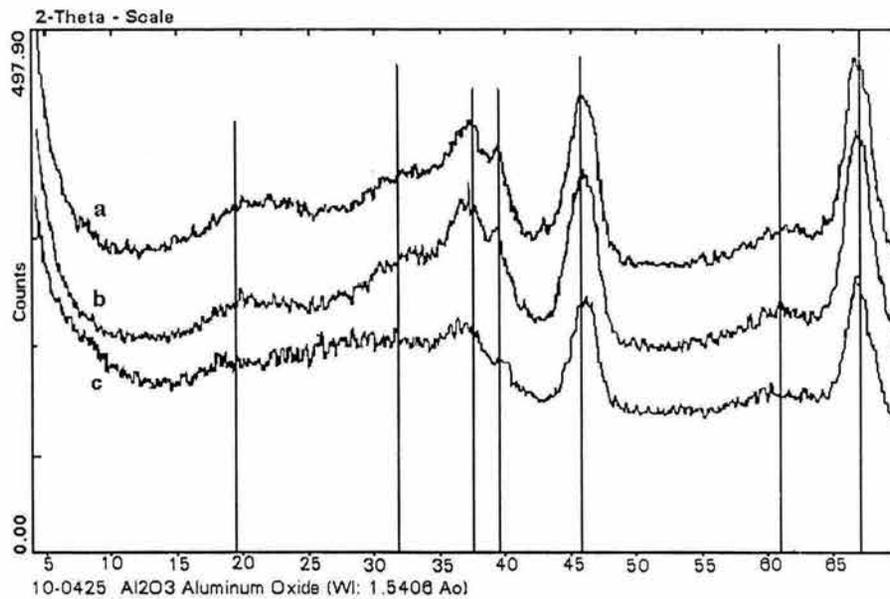


Figura I.4. Espectros DRX de las alúminas modificadas: a) Alúmina, b) Alúmina con 1.95 % de flúor en peso, c) Alúmina con 1.40 % de cloro en peso.

I.4.5 Espectros IR de los soportes

I.4.5.1 Cambios causados en las bandas características de los grupos hidroxilo por la presencia del flúor (o cloro)

Usando el infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) se determina cómo se afectan los diferentes tipos de grupos OH de la alúmina con las diversas cantidades de modificador. La zona de absorción en infrarrojo asociada a los grupos hidroxilos se encuentra entre 3500 y 3800 cm^{-1} . La figura I.5 muestra el comportamiento del espectro FT-IR para la alúmina sin modificar y los soportes modificados con flúor. Los espectros obtenidos se asemejan a los típicos de las alúminas de transición.

En el espectro de la alúmina (espectro (a) en la figura I.5) destaca la presencia de dos bandas anchas ubicadas en 3590, 3690 cm^{-1} y un hombro bien definido en aproximadamente 3710 cm^{-1} . La banda que se localiza en 3590 cm^{-1} se asocia a grupos OH que tienen enlaces de hidrógeno (H-bonded); por lo que su presencia sugiere que, a pesar del pretratamiento, subsiste agua en la muestra. La banda de absorción alrededor de 3690 cm^{-1} es la más intensa. Adicionalmente a las bandas ya señaladas, en los espectros de los soportes modificados se observa la presencia de inflexiones (u hombros no muy bien definidos) entre 3745 cm^{-1} y 3800 cm^{-1} . Esta asimetría de las bandas delata la presencia de diferentes grupos hidroxilo.

Los espectros de las muestras con presencia de F (espectros (b) y (c) en la figura I.5) muestran un descenso general en la intensidad de las bandas principales. Como puede notarse, la adición de pequeñas cantidades de flúor disminuye la señal localizada en $\sim 3775 \text{ cm}^{-1}$, de tal manera que para estos espectros la intensidad se hace prácticamente cero en esta zona. Con la adición del flúor también se observa que el inicio de todas las bandas (originalmente en 3800 cm^{-1}) ocurre a valores cada vez menores de número de onda. Asimismo, cuando se adiciona un 1.95% en peso de flúor, los hidroxilos asociados a 3800 y 3775 cm^{-1} ya no se detectan en el espectro. Lo anterior implica que los grupos hidroxilo causantes de esta señal se han substituido por F. Las adiciones de flúor también causan la desaparición de cierto número de especies, cuyo máximo se encuentra en 3745 cm^{-1} . Sin embargo, en la región 3700-3730 cm^{-1} también se observan cambios, si bien en menor medida que en las zonas anteriores.

El comportamiento obtenido en el caso de la serie de soportes modificados con cloro puede observarse en la figura I.6. En general la forma de los espectros correspondientes a los soportes $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.2)Cl}$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.9)Cl}$ son similares al de la alúmina sin modificar. Sin embargo, una atenta observación indica que el hombro en 3800 cm^{-1} y la banda mal definida en 3590 cm^{-1} disminuyen su intensidad desde la adición de pequeñas cantidades del halógeno. Contenidos mayores de cloro, por ejemplo en el soporte con 1.4 % en peso, originan un descenso en la intensidad del hombro y la banda ubicados en 3745 y 3690 cm^{-1} , respectivamente.

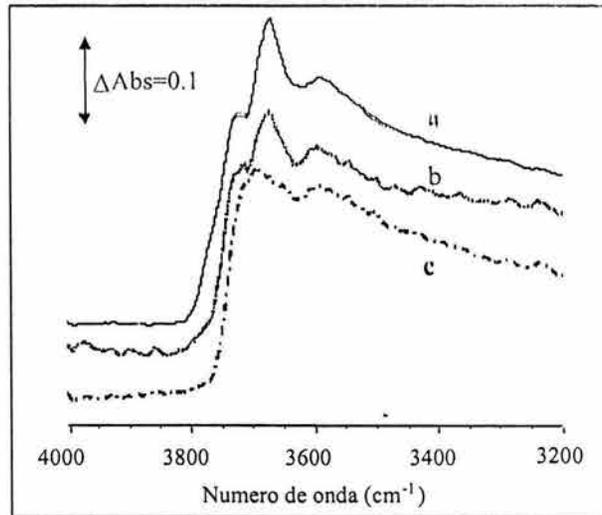


Figura I.5. Espectros IR de la alúmina modificada con flúor: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.0)F}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.3)F}$ y c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.9)F}$.

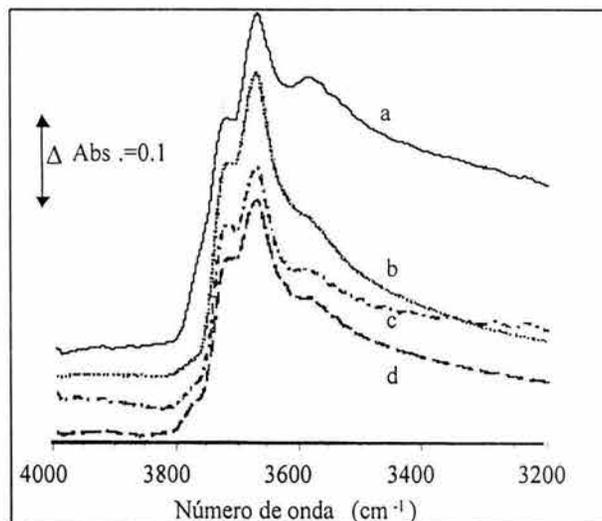


Figura I.6. Espectros IR de la alúmina modificada con cloro: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.0)Cl}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.2)Cl}$, c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.9)Cl}$ y d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.4)Cl}$.

Los resultados de FT-IR de la región de los grupos hidroxilo muestran que efectivamente tuvo lugar la sustitución de algunos tipos de grupos hidroxilo por los iones halógeno. Posteriormente se estudiará la posibilidad de que esta sustitución sea selectiva.

I.4.5.2 Espectros FT-IR de CO₂ adsorbido

I.4.5.2.1 Especies bicarbonato y carbonato

De acuerdo con la bibliografía^{55,56}, con la adsorción de CO₂ sobre alúmina, se forma la familia de bicarbonatos, llamada B₁, que se caracteriza por bandas de absorción intensas en 1650 y 1440 cm⁻¹, debidas al modo de vibración ν_{CO} , y por otra banda localizada en 1230 cm⁻¹ debida a la vibración en el modo δ_{OH} . A las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo (vacío < 6(10⁻⁵) mm Hg, 650 K, 4 h), se presenta otra familia de bicarbonatos, llamada B₂, que tiene diferencias menores en las frecuencias de vibración de los modos ν_{CO} y δ_{OH} , ya mencionados para la familia B₁, y muestra una nueva vibración, para el modo ν_{OCO} , localizada en 1480 cm⁻¹, también se localiza una banda en 1445 cm⁻¹, asignada a iones carbonato aislados. Adicionalmente, bandas bastante anchas, mal definidas y de baja intensidad observadas entre 1700 > ν > 1200 cm⁻¹ se asignan a la formación de los llamados "carbonatos orgánicos", que vienen de la combustión incompleta durante la etapa de limpieza de la materia orgánica adsorbida. En las muestras analizadas no se observan estas últimas bandas. Un esquema comparativo de la asignación de las diferentes bandas se muestra en la figura I.7. La figura I.8 presenta el espectro IR de las muestras de alúmina modificada con F en la región de 1200 a 1800 cm⁻¹, zona que como se indicó líneas arriba corresponde a las especies bicarbonato y carbonato. Los espectros obtenidos muestran principalmente dos bandas anchas, muy asimétricas con la presencia de hombros, localizados entre 1400 y 1500 cm⁻¹ la primera y desde 1550 hasta 1700 cm⁻¹ la segunda.

Las bandas en las muestras analizadas pueden asignarse a la aparición simultánea de las especies B₁ y B₂ en los modos de vibración ν_{CO} y δ_{OH} . Si bien, el número de especies presentes, así como el número de bandas asignadas a esas especies da lugar a un espectro de difícil interpretación. Es posible, sin embargo, deducir alguna información útil comparando los espectros. Lo primero que se nota es un descenso generalizado en las intensidades de todas las bandas con la presencia de halógenos. Y en específico, en las localizadas en 1230, 1440 y 1480 cm⁻¹, que caracterizan ambas familias (B₁ y B₂) de bicarbonato.

⁵⁵ C. Morterra, A. Zecchina, S. Coluccia, A. Chiorino, "I.R. spectroscopic study of CO₂ adsorption onto η -Al₂O₃" *Journal of Chemistry Society: Faraday Transactions I* 73 (1977) 1544.

⁵⁶ Fierro J.L.G., A. López-Agudo, L.G. Tejuca, "Infrared spectroscopic study of the adsorption of CO, CO₂, and NO on fluorinated alumina and supported molybdenum-nickel catalysts" *Journal of Chemistry Society: Faraday Transactions I* 81 (1985) 1203.

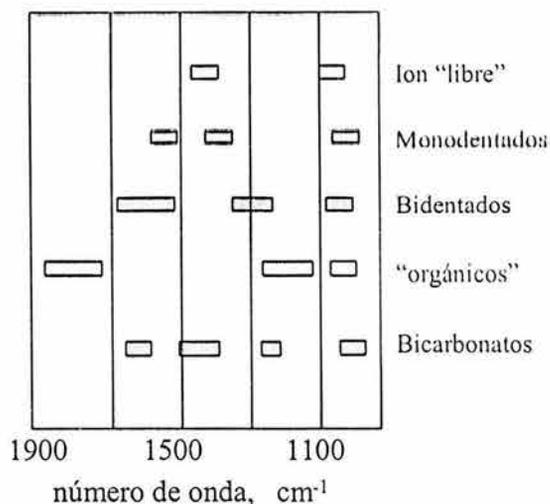


Figura I.7. Representación esquemática de las posiciones de las bandas de las especies de carbonato. Tomado de ref. 54.

Los espectros obtenidos para los soportes clorados se muestran en la figura I.9, son similares a los soportes fluorados, y también presentan un descenso en la intensidad de las bandas en la región comprendida entre 1400-1700 cm^{-1} .

Por lo tanto del análisis de los espectros, para ambos modificadores se puede concluir, que su presencia inhibe la formación de las especies bicarbonato y carbonato. Aunque para la serie de soportes clorados la inhibición no es tan severa como en el caso de las alúminas fluoradas, e incluso se detecta la formación de los carbonatos y los bicarbonatos en una pequeña cantidad. De acuerdo a la bibliografía⁵⁷, los bicarbonatos se generan por la reacción del CO_2 con un sitio dual ácido de Lewis-hidroxilo básico. **Entonces, se puede concluir que la inhibición, causada por la adición de los halógenos, de la formación de especies bicarbonato indica la desaparición de alguno de los dos tipos de sitio: o los sitios ácidos Lewis o los grupos hidroxilo básicos.** Como se recordará, el espectro IR de la zona de los hidroxilos señala que son los hidroxilos más reactivos los que están desapareciendo. Por tanto, **las especies bicarbonato no se forman, en parte, porque los halógenos adicionados ya han substituido a los grupos hidroxilo básicos necesarios para la formación de estas especies.**

⁵⁷ Perí, op. cit.

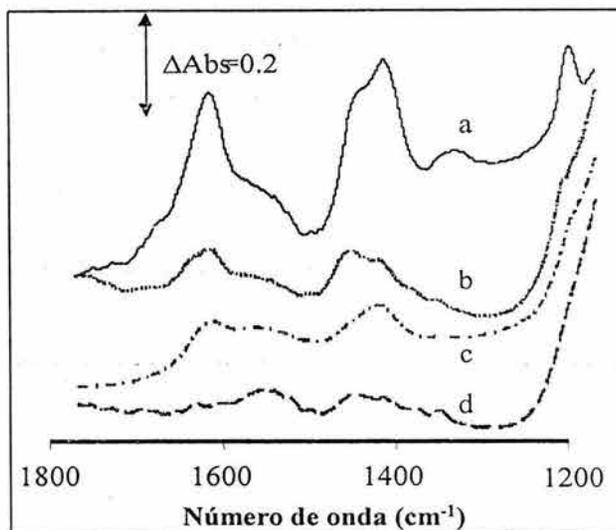


Figura I.8. Espectros IR de la adsorción de CO_2 en la región $1200\text{-}1800\text{ cm}^{-1}$ para las alúminas fluoradas: a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0.0\text{)F}$, b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0.3\text{)F}$, c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}1.0\text{)F}$, d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}1.9\text{)F}$.

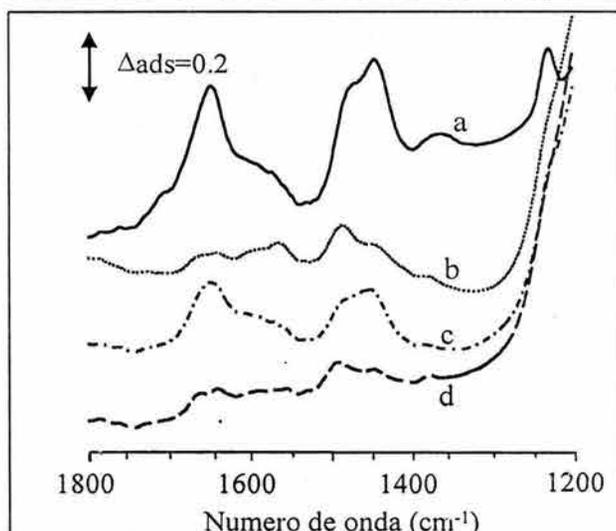


Figura I.9. Espectros IR de la adsorción de CO_2 para las alúminas modificadas con cloro: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0.0\text{)Cl}$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0.2\text{)Cl}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}0.9\text{)Cl}$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(}1.4\text{)Cl}$.

I.4.5.2.2 Especies lineales, $\text{O}=\text{C}=\text{O}$

Peri⁵⁸ señala que cuando la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se somete a un tratamiento a vacío a temperaturas mayores a 300°C , de manera aleatoria se condensan dos grupos hidroxilo vecinos para formar una molécula de agua y un nuevo enlace Al-O-Al . Uno de los átomos de Al ha disminuido su coordinación con el oxígeno. A este tipo de aluminio se le llama sitio coordinativamente no

⁵⁸ Peri J. B., "Infrared and gravimetric study of the surface hydration of $\gamma\text{-Alumina}$ " *The Journal of Physical Chemistry* 69 1 (1965) 211.

saturado (Al_{CUS}); a su vez, dicho sitio Al_{CUS} es un sitio ácido Lewis. Se sabe que el CO_2 interacciona, también, con los sitios Lewis a través del oxígeno para formar especies lineales. En las alúminas de transición, estas especies presentan una adsorción casi completamente reversible a temperatura ambiente. En la literatura científica⁵⁹ se acostumbra a llamar a estas especies con el nombre de “end-on species”; debido a la geometría que presentan, aquí las llamaremos especies lineales. Morterra⁶⁰ ha asignado la banda encontrada en $2340-2350\text{ cm}^{-1}$ a la adsorción de CO_2 en forma lineal sobre sitios ácidos Lewis consistentes en aluminios superficiales no coordinados en un entorno octaédrico (Al^{VI}_{CUS}). Y respecto a la banda con máximo en 2370 cm^{-1} el autor la asigna a la adsorción lineal de CO_2 sobre sitios Lewis formados por aluminios superficiales no coordinados en un entorno tetraédrico (Al^{IV}_{CUS}). Así pues, los espectros de las especies lineales de CO_2 suministran información sobre la coordinación que presenta el aluminio superficial (Al^{VI} o Al^{IV}) en el soporte utilizado. Tomando en consideración que la formación de los sitios ácidos de Lewis o sitios de aluminio CUS es aleatoria, las intensidades de estas mismas bandas proporcionan, subsecuentemente, información sobre la proporción relativa de los estados de coordinación de los aluminios en la superficie del soporte en análisis.

Por lo tanto, en las muestras aquí estudiadas y como resultado de la interacción lineal entre el CO_2 y el soporte, además de las bandas de carbonatos y bicarbonatos ya discutidas, se observa la formación de dos bandas intensas en $2340-2350$ y $2365-2380\text{ cm}^{-1}$. Estos espectros de adsorción de CO_2 , en el intervalo donde se forman las especies lineales, sobre las alúminas modificadas con flúor se muestran en la figura I.10. Sus características principales son:

a) En todas las muestras se advierte una banda intensa con máximo en 2345 cm^{-1} y un hombro alrededor de 2370 cm^{-1} ; ambos valores están asociados con las bandas características de sitios Al^{VI}_{CUS} y Al^{IV}_{CUS} , respectivamente.

b) Con la adición de F ocurre una disminución continua tanto en la intensidad de la banda en 2345 cm^{-1} como en el hombro en 2370 cm^{-1} .

⁵⁹ Morterra C., G. Magnacca, “A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species” *Catalysis Today* **27** (1996) 497.

⁶⁰ Morterra C., et al, op. cit.

c) La relación de intensidades entre la banda en 2345 cm^{-1} y el hombro en 2370 cm^{-1} cambia en función del contenido de flúor.

d) Para la banda en 2370 cm^{-1} se puede observar un desplazamiento pequeño hacia valores menores de número de onda.

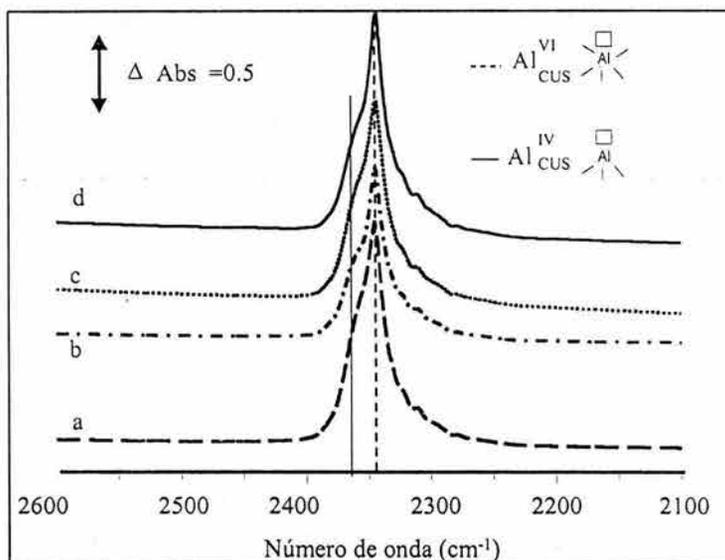


Figura I.10. Espectros IR de los complejos lineales en la adsorción de CO_2 sobre las alúminas fluoradas: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.0)F}$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.3)F}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.0)F}$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.9)F}$.

Para establecer la magnitud del cambio causado por la presencia del flúor en la relación entre los sitios CUS se utilizaron las intensidades integradas (de la banda ubicada en 2345 cm^{-1} /hombro localizado en $2370\text{ cm}^{-1} = \text{Al}_{\text{cus}}^{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{cus}}^{\text{IV}}$). La adición de F causa un comportamiento errático en la relación $\text{Al}_{\text{cus}}^{\text{VI}}/\text{Al}_{\text{cus}}^{\text{IV}}$ ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.0)F}$ -2.4, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.3)F}$ -2.3, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.0)F}$ -2.5). Finalmente con altos contenidos de flúor resulta un decremento mayor ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(1.9)F}$ -2.0). **Esto sugiere que se produce o una reestructuración superficial o más probablemente un aumento en la proporción de sitios $\text{Al}_{\text{cus}}^{\text{VI}}$ detectables en la superficie respecto a sitios $\text{Al}_{\text{cus}}^{\text{IV}}$.**

En la figura I.11 se observa el comportamiento para la adsorción de especies lineales de CO_2 , sobre la serie de catalizadores modificada con cloro. Conforme aumenta el contenido de cloro en el soporte se percibe, al igual que en el caso del flúor, un decremento en la intensidad de las bandas observadas. Pero, en contraste con el caso anterior, para los contenidos de cloro

estudiados se conserva la forma del espectro y la relación de intensidades no cambia mayormente.

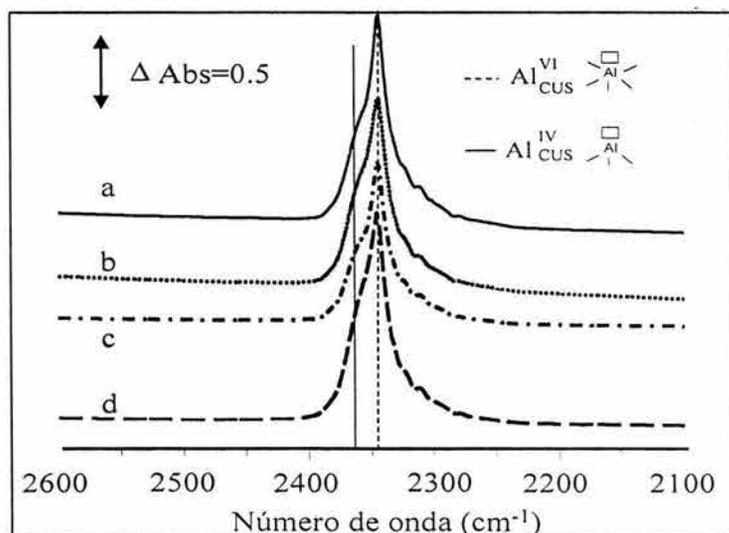


Figura 1.11. Espectros IR de los complejos lineales en la adsorción de CO_2 sobre las alúminas cloradas: (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.20\text{Cl}$, (c) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0.92\text{Cl}$, (d) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}1.40\text{Cl}$.

Con la adición de halógenos al soporte ocurre un intercambio de los grupos hidroxilo superficiales por dichos halógenos. Después del intercambio existe un menor número de grupos OH que, con la activación de la alúmina, participarían en la generación de sitios Lewis. Por consiguiente, la pérdida de la intensidad de las bandas para este tipo de sitios en función del contenido de flúor es consecuencia de la sustitución de los grupos hidroxilo superficiales por los respectivos átomos de halógeno. **Entonces el cambio en la proporción de sitios $\text{Al}_{\text{CUS}}^{\text{VI}}$ respecto a $\text{Al}_{\text{CUS}}^{\text{IV}}$ apunta a una mayor sustitución de los grupos hidroxilo sobre sitios $\text{Al}_{\text{CUS}}^{\text{VI}}$ para los mayores contenidos de halógeno.**

1.4.6 Porcentaje de grupos OH substituidos

El porcentaje de grupos OH substituidos se obtiene del número de grupos hidroxilo determinado potenciométricamente y de las mediciones de microanálisis químico; se considera que a los bajos contenidos aquí trabajados ocurre una reacción estequiométrica entre los el F (o Cl) y los grupos hidroxilo superficiales. Así se obtienen los valores de la tabla I.2.

Tabla I.2. Porcentaje de grupos OH superficiales substituidos en función del % de modificador agregado.

modificador	% en peso	% de grupos OH superficiales substituidos
-	0	0
F	0.28	3.7
	0.95	15.0
	1.95	36.9
Cl	0.2	0.7
	0.92	4.7
	1.4	10.2

I.4.7 Adsorción dinámica de CO₂

La adsorción dinámica del CO₂ permite completar la información obtenida con los espectros de FT-IR, pues si estos últimos brindan información cualitativa, la adsorción dinámica permite una evaluación cuantitativa de la cantidad de CO₂ adsorbida.

Con esta técnica se determinó la cantidad de CO₂ que se convierte en bicarbonatos y carbonatos pues las especies lineales presentan un carácter reversible.

La variación de la cantidad de CO₂ adsorbido en función del contenido de halógeno para ambas series de soportes modificados, se muestra en la figura I.12

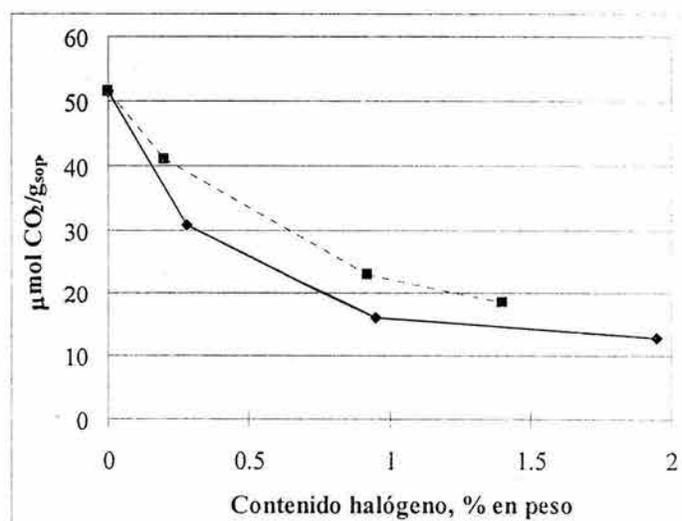


Figura I.12. Adsorción dinámica de CO₂ sobre las alúminas modificadas con halógenos: (♦) flúor, (■) cloro.

En el caso de las alúminas fluoradas la cantidad de CO_2 adsorbido presenta un descenso abrupto hasta contenidos del 0.9% en peso de halógeno. A partir de este contenido el descenso en la cantidad adsorbida de CO_2 es menos pronunciado. Para las alúminas adicionadas con cloro, el comportamiento es similar al obtenido en las alúminas con F, pero las cantidades adsorbidas de CO_2 son menores. Si los datos de la quimisorción dinámica se grafican ahora como moles de CO_2 adsorbidas en función del % de grupos hidroxilo substituidos se obtiene la figura I.13. Debe notarse que el % OH substituidos es función de la cantidad molar de halógeno agregada, pues ésta es una reacción estequiométrica. Con esta nueva representación, **la adsorción de CO_2 para ambos halógenos forma parte de la misma curva, indicando que ambos halógenos substituyen a los grupos hidroxilos con la misma estequiometría.** También muestra, cuantitativamente, que los sitios de adsorción de CO_2 desaparecen con la presencia de halógenos. Considerando que la adsorción de CO_2 se produce a través de la formación de carbonatos y bicarbonatos, que estos últimos requieren de un sitio dual ácido Lewis-hidroxilo básico y que basta la ausencia de uno de los dos sitios, el centro Lewis o el hidroxilo básico, para que no se formen las especies bicarbonato, los datos anteriores indican que han desaparecido los grupos OH básicos.

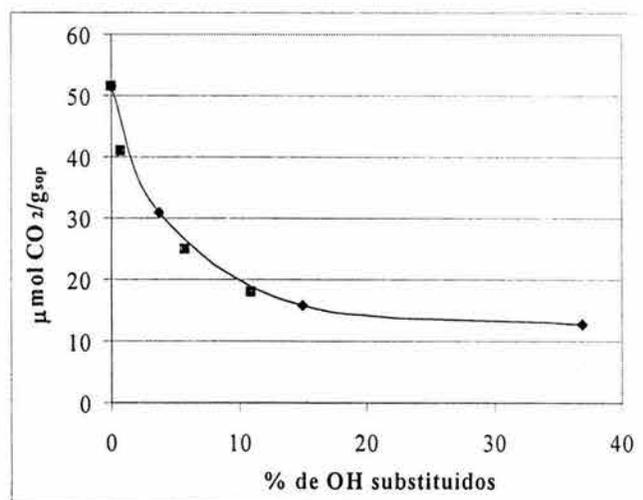


Figura I.13. Variación de la adsorción dinámica de CO_2 en función del % de OH substituidos en las alúminas modificadas con halógenos: (♦) flúor, (■) cloro

I.5 Discusión de resultados

Los contenidos nominales de los halógenos adicionados a la alúmina se corresponden bien con los obtenidos experimentalmente, no obstante las desviaciones entre el valor nominal y el experimental son mayores en el caso del cloro. Estas desviaciones acontecen en la etapa de calcinación, pues el cloro forma un enlace más débil que el flúor con la alúmina.

Del estudio bibliográfico realizado se desprende que para los contenidos de halógeno utilizados en la presente investigación, tanto el F como el Cl se incorporan únicamente por la sustitución estequiométrica de los grupos hidroxilos superficiales. En las muestras aquí preparadas se estableció que la adición de F o Cl no tiene prácticamente efecto sobre las propiedades texturales del soporte. Además, en los difractogramas de rayos X de las muestras no se detectó ningún compuesto químico entre los halógenos y el aluminio. Adicionalmente, la quimisorción dinámica de CO₂ reveló que ambos halógenos substituyen a los grupos hidroxilo con la misma relación estequiométrica. Todos los resultados se pueden explicar suponiendo una distribución uniforme de los halógenos sobre la superficie de la alúmina, como resultado de la sustitución de los grupos hidroxilo superficiales.

Tomando en consideración que las especies de molibdeno se anclan sobre los mismos grupos hidroxilo, se debe obtener una respuesta a la pregunta de ¿cuántos grupos hidroxilos ya se han substituido por la presencia del flúor en las muestras preparadas? Cuestión que fue contestada con la titulación potenciométrica, cuyos resultados indican, que en la muestra con el mayor contenido de flúor, la sustitución alcanzó el 40% de los grupos hidroxilo superficiales.

Por otra parte, las medidas de FT-IR y la adsorción de CO₂ mostraron los siguientes resultados experimentales: a) Descenso en la formación de especies de bicarbonato, para lo cual se requiere un sitio dual ácido Lewis-hidroxilo básico; b) Disminución en la intensidad de las bandas asociadas a los sitios Al_{CUS}; c) Para altos contenidos de flúor, aumento en la proporción de Al^{IV}_{CUS} respecto a Al^{VI}_{CUS}. Hechos que señalan la posibilidad de una sustitución selectiva de los grupos hidroxilo por el F o el Cl.

¿Qué tipo de grupo hidroxilo es substituido? Para resolver esta pregunta se utilizaron los modelos de grupos hidroxilo reportados en la literatura y se realizó el ejercicio matemático de la deconvolución de los espectros FT-IR de la región de los hidroxilos.

I.5.1 Cambios en la distribución de los grupos hidroxilo superficiales como función del contenido de halógenos

Para explicar el espectro IR obtenido en la región de 3500 a 3800 cm^{-1} , las bandas localizadas en esta zona se han asignado a diferentes tipos de grupos hidroxilos superficiales. Los modelos más utilizados en la literatura (Peri⁶¹, Knözinger⁶², Busca⁶³ y Morterra⁶⁴) y las posiciones asignadas para cada uno de los grupos de hidroxilo propuestos se resumen en la tabla I.3. Se debe destacar que la heterogeneidad de la superficie hace que las bandas obtenidas varíen en cuanto a la anchura de los picos. Por otro lado, se piensa que la intensidad es función del número de grupos hidroxilo observados. De esta manera, lo que se observa en realidad es un espectro bastante complejo, donde sólo destacan algunas de las bandas más intensas.

Si bien el objetivo de esta disertación no es el mostrar cuál de los modelos sobre los grupos hidroxilos es el más adecuado, se utilizará en la descripción subsiguiente el modelo de Knözinger y Ratnasamy porque en la actualidad cuenta con una mayor aceptación.

A continuación se analiza la posibilidad de una remoción selectiva de los diferentes tipos de grupos hidroxilo causada por la adición de flúor (o cloro). Para la identificación del tipo de grupo hidroxilo substituido se utiliza la posición de las bandas en el espectro, referida en la tabla I.3, y para estimar la cantidad de grupos remanente la técnica matemática de deconvolución de las bandas integradas de acuerdo al procedimiento descrito por Saniger y colaboradores⁶⁵. Esto se puede realizar porque en la literatura existe un consenso sobre el número y la posición (en número de onda) de los grupos hidroxilo. Por ello se decidió anclar cada banda al valor asignado en la literatura (ver tabla I.3) y dejar la amplitud como funciones gaussianas de anchura variable. Se señala, sin embargo, que el hecho de que la posición de las

⁶¹ Peri J.B. "Infrared and gravimetric study of the surface hydration of γ -alumina" The Journal of Physical Chemistry 69 1 (1965) 211.

⁶² Knözinger H., P. Ratnasamy, "Catalytic aluminas: surface model and characterization of surface sites" Catalysis Reviews.-Science and Engineering 17 1 (1978) 31.

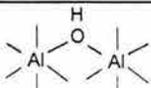
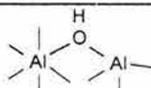
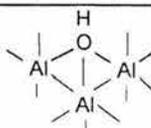
⁶³ G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sánchez Escribano, R. Guidetti, "FT-IR study of the surface properties of the spinels NiAl_2O_4 and CoAl_2O_4 in relation to those of transitional aluminas" Journal of Catalysis 131 (1991) 167.

⁶⁴ Morterra C., G. Magnacca, "A case study: surface chemistry and surface structure of catalytic aluminas, as studied by vibrational spectroscopy of adsorbed species" Catalysis Today 27 (1996) 497.

⁶⁵ Saniger J.M., N.A. Sánchez, J.O. Flores, "Partial fluorination of γ -alumina by gaseous fluorine" Journal of Fluorine Chemistry 88 (1998) 117.

bandas de los grupos hidroxilo no cambie, para óxidos distintos a la alúmina, es una de las principales críticas que G. Busca⁶⁶ realiza al modelo de Knözinger y Ratnasamy⁶⁷ sobre grupos hidroxilo. Las regiones restantes del espectro se ajustaron utilizando el número de bandas mínimo, de acuerdo a lo recomendado por Saniger⁶⁵.

Tabla I.3. Posición de las bandas espectrales y las asignaciones propuestas para las especies de hidroxilo superficiales en alúminas de transición.

Banda OH (frecuencia promedio)	Asignación de Peri [30]	Asignación de Knözinger [31]	Asignación de Busca [32]
3800	A	Ib	 Al ^{IV}
3775	D	Ia	 □-O-Al ^{IV}
3745	B	IIb	 Al ^{VI}
3730	E	IIa	 □-O-Al ^{VI}
3710	C	III	
3690	C	III	
3590	H-bonded	H-bonded	tripuenteados

Todos los ajustes realizados alcanzaron una correlación mínima de 0.99. En la figura I.14 se muestra dicho ajuste para la muestra Al₂O₃-(0.3)F. La distribución de grupos OH determinada a partir de este análisis en función del contenido de flúor se exhibe en la figura I.15.

Se destaca que los grupos localizados en 3730 y 3710 cm⁻¹ no son substituidos en gran extensión por el flúor adicionado, mientras que los grupos localizados en 3800 y 3775 cm⁻¹ prácticamente desaparecen con contenidos de flúor mayores al 0.3 % en peso. Las medidas de IR de la región de los grupos hidroxilo, junto con la deconvolución realizada, confirman, entonces, que existe una substitución selectiva de los grupos hidroxilo localizados en 3775 y 3800 cm⁻¹.

⁶⁶ G. Busca, V. Lorenzelli, V. Sánchez Escribano, R. Guidetti, op. cit.

⁶⁷ Knözinger H., P. Ratnasamy, op. cit.

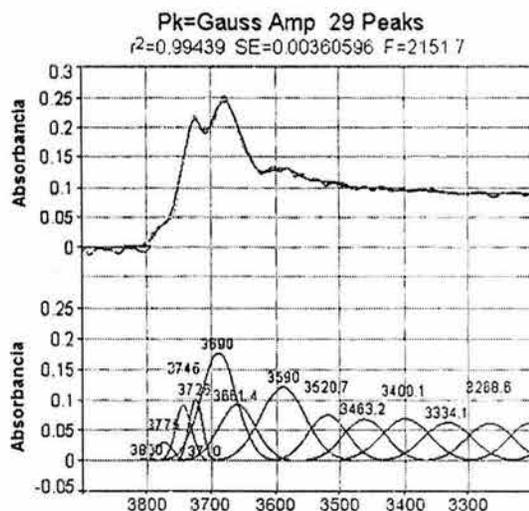


Figura I.14 Deconvolución del espectro FT-IR de la región de los grupos hidroxilo para el soporte $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-(0.3)F}$. En la parte superior se muestra el ajuste alcanzado; los puntos corresponden al espectro experimental y la línea continua a la suma de las bandas deconvolucionadas.

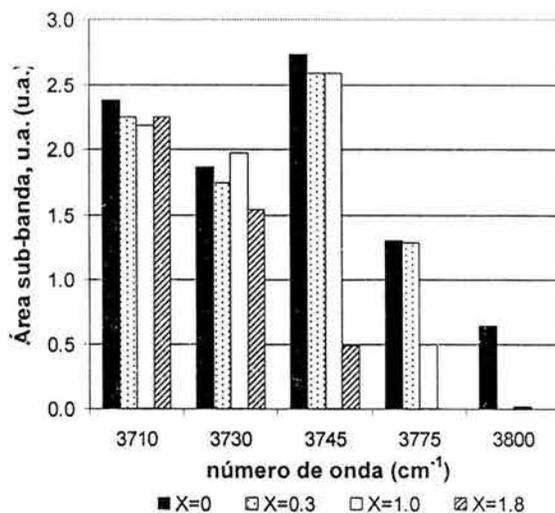


Figura I.15. Distribución de grupos hidroxilo de la alúmina en función del contenido de flúor.

De acuerdo con Knözinger y Ratnasamy⁶⁸ la banda localizada en 3800 cm^{-1} se asocia a los grupos hidroxilo Ib (sobre aluminio en coordinación octaédrica) y la banda localizada en 3775 cm^{-1} se asocia a los grupos hidroxilo tipo Ia (sobre un aluminio en coordinación tetraédrica). Knözinger predice en su modelo que los grupos hidroxilo son removidos de acuerdo con la acidez (o basicidad) de los mismos; el grupo menos ácido (o más básico) es el grupo Ia, carga

⁶⁸ Knözinger H., P. Ratnasamy, op. cit.

neta (-0.5); seguido del Ib con carga neta de (-0.25). Entonces se deduce que los grupos más básicos (Ib en 3800 cm^{-1} y Ia en 3775 cm^{-1}) son los primeros en removerse. Otros autores^{69,70} han confirmado este orden de remoción y los resultados que se observan en la figura I.15 cumplen con dicha predicción.

Como ya se señaló (ver página 36), la disminución de la intensidad de las bandas de FT-IR para la absorción de CO_2 en la región de los bicarbonatos indicaban la desaparición de al menos uno de los sitios que conforman el sistema dual ácido Lewis-hidroxilos básicos. Mientras que, por otra parte, las intensidades integradas de los espectros FT-IR de las especies lineales ($\text{O}=\text{C}=\text{O}$) mostraban que la proporción de sitios $\text{Al}^{\text{VI}}_{\text{CUS}}/\text{Al}^{\text{IV}}_{\text{CUS}}$ se mantenía dentro del mismo orden para pequeños contenidos de halógeno y disminuía para altos contenidos. Se ha visto, también, que con la adición de los halógenos disminuye el número de grupos hidroxilos superficiales (y la posibilidad de generar Al_{CUS}) y, por lo tanto, la formación de especies bicarbonatos. Cuando se agregan cantidades pequeñas de halógenos dejan de generarse sitios Al_{CUS} octaédricos, por la sustitución de sitios Ib, y tetraédricos, sitios Ia, y solamente cuando se han substituido todos los sitios básicos comienza la substitución de los sitios IIb, lo que lleva a que no se generen sitios Al_{CUS} octaédricos.

Por lo que se concluye que las tres medidas son distintas caras del mismo fenómeno: la substitución secuencial de los grupos hidroxilo, primero los grupos Ib, seguidos de los grupos Ia, y a continuación los grupos IIb. Para los grupos restantes no se alcanza una substitución mensurable con las cantidades utilizadas.

Respecto a la gran labilidad de los grupos hidroxilo del grupo Ib, Morterra⁷¹ y colaboradores señalan que se debe a que dichos grupos están particularmente expuestos, pues están asociados a configuraciones cristalográficas con defectos. La idea se basa en que las alúminas de transición, en especial las γ y η , son sistemas con una pobre cristalinidad y gran área superficial, presentando, por lo tanto, una gran probabilidad de defectos en la estructura. Prosiguiendo con esta idea, los mismos autores sugieren que en las zonas con defectos existen unos pocos hidroxilos del tipo IIa (localizado en 3730 cm^{-1}); mientras que los hidroxilos de

⁶⁹ Peri, J., "Oxygen exchange between carbon dioxide (oxygen-18) and acidic oxide and zeolite catalysts" *The Journal of Physical Chemistry* **79** (1975) 1582.

⁷⁰ Anemomiya, Y., Y. Morkawa., G. Pleitzer, "Infrared spectroscopy of C^{18}O_2 on alumina" *Journal of Catalysis* **46** (1977) 431.

⁷¹ C. Morterra, G. Magnacca, op.cit.

los grupos Ia y III (en 3710 cm^{-1}) se localizan en las fases cristalográficas regulares. Los resultados aquí obtenidos se ajustan bastante a la descripción señalada.

I.5.2 Efecto inductivo en la red de alúmina debido a la presencia de halógenos

La bibliografía señala que el aumento de acidez en alúminas modificadas es causado por el efecto inductivo del flúor hacia el aluminio. Se piensa que, aunque con una esfera de influencia mayor, este efecto, si existe, debe reflejarse en el espectro IR de las especies lineales de CO_2 como un corrimiento de las bandas de absorción (ver figura I.16). Así pues, para investigar la posibilidad de algún efecto inductivo se analizan de nuevo los espectros de adsorción de las especies lineales de CO_2 en la zona de 2110 a 2600 cm^{-1} en la figura I.10, buscando un posible desplazamiento en el máximo de las bandas de adsorción. En efecto, se observa un desplazamiento muy ligero, de aproximadamente 4 cm^{-1} , pero solamente para la alúmina con 1.95% en peso de F. Para los otros contenidos, no existe corrimiento detectable; quizá la cantidad de F agregada es muy pequeña para manifestar este efecto, o también puede suceder que durante la deshidratación de la alúmina los hidroxilos adyacentes a los sitios ocupados por el flúor no se condensen; de cualquier forma, se llega a la misma conclusión.

Se puede concluir, entonces, que en el espectro FT-IR de las especies lineales de CO_2 de las muestras con contenidos menores del 1.9% no se detecta un efecto inductivo más allá de la esfera inmediata de coordinación al átomo de flúor; es posible, sin embargo, que para contenidos mayores al óptimo utilizado en los catalizadores de hidrotratamiento el efecto inductivo sí tenga lugar.

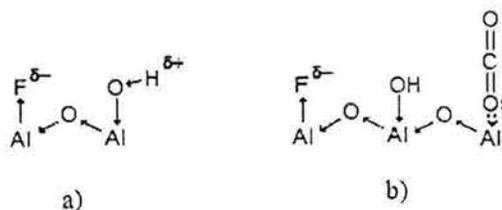


Figura I.16 Esquema utilizado para explicar el aumento de acidez en la red cristalográfica de las alúminas modificadas con flúor: a) Debido a su electronegatividad el F atrae densidad electrónica de los átomos adyacentes y hace más lábil al hidrógeno, b) Se espera un efecto similar para la molécula de CO_2 adsorbida.

Conclusiones

1. Para los contenidos de flúor y cloro incorporados (intervalo de 0.2 a 1.9 % en peso) y con las condiciones de preparación utilizadas, la incorporación de ambos modificadores tiene lugar únicamente mediante la sustitución de los grupos hidroxilos en la superficie de la alúmina, produciéndose una distribución uniforme de ambos halógenos sobre la misma.
2. Se produce una sustitución de los grupos hidroxilo superficiales por los halógenos de acuerdo al modelo propuesto por Knözinger. Dicha sustitución es preferencial: primero de los grupos hidroxilo Ib (sobre Al en coordinación tetraédrica), seguida de los grupos hidroxilo Ia (sobre aluminio en coordinación octaédrica) y después de los tipo II (en el aluminio en coordinación octaédrica).
3. Excepto para contenidos de halógenos mayores al óptimo utilizado en los catalizadores de hidrotratamiento, en el espectro FT-IR de las especies lineales de CO₂ no se detecta un efecto inductivo más allá de la esfera inmediata de coordinación al átomo de flúor.
4. Se observa un efecto inductivo en la alúmina fluorada con 2.0% en peso. En el caso del cloro no existe evidencia de este efecto. Esto sugiere que el efecto inductivo en la red de la alúmina sólo sería importante a altos contenidos de halógeno.

Capítulo II

Catalizadores de Mo sobre alúmina modificada con F o Cl

II. 1. Resumen

Existe una amplia bibliografía que señala que el flúor es un modificador del soporte con cualidades adecuadas para usarse en catalizadores de hidrotratamiento, pues mejora las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración. A pesar de la extensa investigación que se ha realizado al respecto, existe todavía cierto debate sobre la forma de actuar de éste modificador en los catalizadores de hidrotratamiento.

Por ello en el presente capítulo se busca dar una explicación sobre el papel que tiene el flúor en la mejora en la actividad para reacciones de HDS del benzotiofeno y 4,6 DMDBT. Por ello, los materiales se caracterizaron en cuanto a sus propiedades texturales, por DRX, TPR y FT-IR en las fases oxidadas y por HRTEM y Quimisorción dinámica de NO en las fases sulfuradas.

El principal efecto en las propiedades texturales se presenta con la adición del molibdeno que causa un descenso tanto en el área como el volumen de poros, en contraste, la presencia de los halógenos. El FT-IR de la región de los grupos hidroxilo muestra que el molibdeno se ancla sobre estos. Se establece entonces una competencia entre los halógenos y el molibdeno por los grupos hidroxilo más reactivos.

Con los resultados de reacción se obtuvieron los valores de los coeficientes cinéticos para las funcionalidades de hidrogenólisis e hidrogenación para la conversión del DBT y se obtuvo la ruta de reacción y los valores de los coeficientes cinéticos del 4,6-DMDBT. Utilizando estos coeficientes cinéticos y el modelo geométrico de la fase activa se llega a la conclusión que la actividad observada puede explicarse por un cambio en la dispersión de la fase activa.

II.2 Antecedentes

Las investigaciones relativas a la modificación del soporte de los catalizadores de hidrotratamiento se iniciaron con el objetivo de conocer los cambios que la presencia de posibles impurezas (principalmente Na^+ , SO_4^{2-} o Cl^-) provenientes de la etapa de preparación del soporte podrían producir sobre la actividad catalítica. Así, JirátoVá y Beranek⁷² presentaron un trabajo donde estudiaron el efecto de la presencia de F, Cl, SO_4^{2-} , Zn^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ en el soporte de catalizadores sulfurados Mo/ Al_2O_3 sobre reacciones de hidrogenación (HYD), hidrodesulfuración (HDS) e isomerización (ISO). Los resultados mostraron que el F aumentaba la actividad para la conversión de tiofeno (HDS) y ciclohexeno (ISO, HYD).

En esos años, no se habían identificado los modificadores más adecuados, menos aún se había investigado sobre las cantidades óptimas de determinado modificador. Desde esas primeras investigaciones el flúor ocupa un lugar sobresaliente entre los diversos modificadores empleados. En trabajos posteriores^{73,74,75} se estudiaron los efectos de este modificador del soporte, mostrándose que su presencia en catalizadores de hidrotratamiento mejora la actividad para las reacciones de hidrodesulfuración, hidrogenación, isomerización e hidroconversión (hidrocraqueo).

A continuación se revisarán los efectos causados por la presencia del flúor en catalizadores de Mo soportados sobre alúminas modificadas. Para ello se utilizara la bibliografía sobre el tema y algunos de los resultados del capítulo anterior.

⁷² JirátoVá K., M. Kraus, "Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts" Applied Catalysis **27** (1986) 21.

⁷³ Papadopoulou C., C., Kordulis, A. Lycourghiotis, "Influence of fluorination on the catalytic activity of (nickel-molybdenum/ γ -alumina catalysts in the hydrogenolysis of thiophene" Reaction and Catalysis Letters **33** 2 (1987) 259.

⁷⁴ Papadopoulou C., H., Matralis, O. Geogiudau, A. Lycourghiotis, "Effect of the fluorine content on the activity of cobalt molybdenum/ γ -alumina and nickel molybdenum/ γ -alumina catalysts in the hydrocracking of 2,4,4-trimethyl-1-pentene" Heterogeneous Catalysis **6** (1987) 497.

⁷⁵ Matralis H.K., A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, "Fluorinated hydrotreatment catalysts. characterization and hydrodesulfurization activity of fluorine nickel-molybdenum/ γ -alumina catalysts", Applied Catalysis **38** 2 (1988) 255.

II.2.1 Efectos que causa el F sobre los catalizadores de hidrotratamiento

II.2.1.1 Aumento en la acidez superficial del soporte

De la revisión bibliográfica del capítulo anterior se concluyó que a contenidos pequeños de flúor se produce un descenso en el número de sitios ácidos Brønsted y un aumento en la acidez de sitios Brønsted y Lewis; con un resultado neto de un aumento en la acidez del soporte. Este aumento se ha aprovechado para mejorar las reacciones de hidroconversión. Boorman y colaboradores⁷⁶ evaluaron la actividad de catalizadores CoMo/Al₂O₃ en fase oxidada en el craqueo de n-heptano. Con la presencia de flúor detectaron un aumento en la actividad de hidroconversión. Dichos autores destacaron la importancia de los sitios ácidos en las reacciones de hidrocraqueo* y proponen que la adición de flúor a un catalizador se aumenta la acidez superficial, favoreciendo el rompimiento de las moléculas tratadas, lo que permite utilizar temperaturas de reacción más bajas. Esto, a su vez, disminuye la tendencia a formar coque en el catalizador. El mismo Boorman, en un artículo posterior⁷⁷ sobre los mismos catalizadores, ahora reducidos, determina la existencia de sitios Brønsted diferentes, sobre el soporte y sobre la fase activa. Además, sugiere que los sitios de craqueo están asociados a la alúmina. Entonces, para los precursores oxidados del catalizador la presencia del F crea una acidez en el soporte mismo que aparentemente no está directamente relacionada con las fases oxidadas soportadas. Puede esperarse que la acidez persista aún después de la activación del catalizador, lo cual puede explicar el aumento de la velocidad del hidrodésintegración y se puede añadir que se espera, además, un aumento en la reacción de isomerización.

Adicionalmente del efecto que presenta un soporte más ácido, en el presente trabajo también existe interés en conocer lo que sucede con la adición del flúor al soporte de catalizadores sulfurados. Como se indicó en el capítulo anterior, existen básicamente dos teorías para explicar los beneficios que se obtienen con la presencia de flúor en el soporte: en una se propone que los efectos electrónicos son los causantes de los cambios

⁷⁶ Boorman P.M., R.A. Kidd, Z. Zurbak, A. Somogyvary "Surface acidity and cumene conversion: I. study of γ -Al₂O₃ containing fluoride, cobalt and molybdenum additives" *Journal of Catalysis* **96** (1985) 115.

* En específico para procesos novedosos como sería el "mild hydrocracking"

⁷⁷ Boorman P.M., R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvary, "Surface acidity and cumene conversion: II. study of γ -Al₂O₃ containing fluoride, cobalt and molybdenum additives: the effect of reduction" *Journal of Catalysis* **100** (1986) 287.

en la actividad catalítica y en la otra se señala que son más importantes los efectos de la dispersión de la fase activa.

II.2.1.2 Efectos inductivos causados por el F en los catalizadores de hidrotratamiento

Ternan⁷⁸ señala que la adición de flúor a la γ -Al₂O₃ debe aumentar su deficiencia electrónica; lo que tiene como consecuencia que los compuestos con carbón se adsorban con más fuerza* y, por consiguiente, se facilite la formación de coque. Sin embargo, utilizando la misma hipótesis, Ternan señala que por la transferencia de cargas, el número de sitios catalíticos para la adsorción de compuestos orgánicos también debe aumentar en el cristal de MoS₂, mejorando entonces la actividad para el hidrotratamiento.

Para explicar el buen comportamiento del flúor para las reacciones de HDS de tiofeno e HYD de ciclohexeno en catalizadores de Mo sobre alúmina, Jirátová y Kraus⁷⁹ señalan que el aumento en la actividad se debe al efecto inductivo que ejerce el átomo de F al retirar carga del entorno que lo rodea, aumentando la acidez de los sitios sobre el Mo y, por tanto, incrementando la actividad de hidrogenólisis de los enlaces C-S.

II.2.1.3 Efectos de la presencia del F sobre la carga de MoO₃ alcanzada para catalizadores preparados por impregnación al equilibrio

Mulcahy⁸⁰ utiliza el flúor para alterar el punto isoelectrónico de la alúmina. Conforme se agregaba flúor el PIE del soporte disminuía. Por otra parte, La impregnación del molibdeno se realizó por el método de impregnación al equilibrio (pH=6.5, constante). Se encontró una relación directa entre el PIE y la cantidad de molibdeno adsorbido en equilibrio. Estos resultados fueron comprobados por Mickiukiewics⁸¹, quien utilizó la impregnación al equilibrio para preparar catalizadores con bajo contenido de Mo (5.6% en peso) sobre alúminas modificadas con F (hasta 15% en peso). Se obtuvo un rápido descenso en la actividad de HDS del tiofeno, que después se estabilizó. La causa de este

⁷⁸ Ternan, M., "Catalysis, molecular weight change and fossil fuels", *The Canadian Journal of Chemical Engineering* **61** (1983) 133.

* En específico, se esperaría una mayor adsorción de los compuestos con un mayor carácter donador de electrones.

⁷⁹ Jirátová, K., M. Kraus, op. cit. p. 27.

⁸⁰ Mulcahy F.M., M. Houalla, D.M. Hercules, "The effect of the isoelectric point on the adsorption of molybdates on fluoride -modified aluminas" *Journal of Catalysis* **106** (1987) 210.

⁸¹ Mickiukiewics, J., A. Qader, F.E. Massoth, "Studies of Molybdena-alumina catalysts: XV Effect of fluorine modified alumina on the catalytic properties" *Applied Catalysis* **49** (1989) 247.

comportamiento fue la menor cantidad de molibdeno soportada, lo cual fue determinado por quimisorción de NO.

Los efectos del F sobre el punto isoeléctrico de la alúmina influyen en la cantidad de Mo que puede depositarse en catalizadores preparados por impregnaciones al equilibrio. De acuerdo con Brunelle⁸², a un pH de impregnación menor al PIE del óxido soporte la superficie del soporte se cargará positivamente, debido a la reacción entre los protones de la solución y los grupos hidroxilo en la superficie; entonces, los aniones serán atraídos a la capa interfacial y se unirán electrostáticamente a la superficie. En el caso contrario, la carga predominante en el soporte será negativa y, por lo tanto, serán los cationes quienes son atraídos preferentemente y se distribuyen adecuadamente sobre la superficie.

Con los resultados del capítulo anterior de esta memoria y el modelo de Brunelle pueden explicarse los comportamientos observados por Mulcahy y Mickiukiewics, pues ambos investigadores impregnaron a pH ligeramente ácido (pH=6.5) y en estas condiciones las especies de molibdeno predominantes en la solución de impregnación son $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y MoO_4^{2-} , mientras que en la superficie de la alúmina predominan las cargas positivas dado que el PIE de la alúmina es aproximadamente 8.5. Como se mostró anteriormente, al adicionar F en cantidades crecientes a la alúmina el PIE del soporte desciende consecuentemente y dicho descenso significa que la superficie de la alúmina modificada presenta, con cada nueva adición, menos cargas positivas y, por lo tanto, sobre ella se adsorben cantidades cada vez menores de molibdeno.

Cuando se realizan preparaciones por impregnación incipiente, el fenómeno anterior sigue siendo válido, pero explica el comportamiento solamente hasta el final de la etapa de secado. La cantidad de agua va disminuyendo constantemente durante el secado y cuando la concentración de especies de molibdeno en el agua remanente es muy alta ocurre una polimerización. En ausencia del agua, estas especies se aproximan a la superficie del soporte y durante la calcinación tiene lugar la interacción con el soporte e incluso su segregación como óxido de molibdeno. De cualquier forma, estos fenómenos alteran la dispersión de las especies de molibdeno en el catalizador resultante.

⁸² Brunelle J.P., "Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides" Pure and Applied Chemistry 50 (1978) 1211.

II.2.1.4 Cambios en la dispersión inducidos por la presencia del flúor en los catalizadores de hidrotratamiento

No se han reportado resultados sobre los cambios en la dispersión causados por la presencia de flúor para catalizadores de Mo/Al₂O₃. Pero para catalizadores promovidos y basándose principalmente en la técnica de quimisorción de NO, diversos investigadores han mostrado que con la presencia del flúor aumenta el número de sitios activos en la fase sulfurada. Este fenómeno acontece en catalizadores F-NiMo/Al₂O₃⁸³, F-CoMo/Al₂O₃⁸⁴, Ni-Mo/Al₂O₃-F y CoMo/Al₂O₃-F⁸⁵; todos ellos sintetizados con preparaciones sucesivas en medio ácido. En todos estos estudios se estableció que el contenido óptimo de flúor se encuentra entre 0.8-1.0 % en peso, y se dice generalmente que se produce un aumento en la dispersión; pero ¿cuál es la causa de este aumento?

II.2.1.5 Efecto de la sustitución de grupos OH por flúor

Otro efecto, no referido hasta este momento en la bibliografía sobre los catalizadores de hidrotratamiento y que es consecuencia del capítulo anterior de esta memoria, es el efecto del flúor en los sitios de adsorción del molibdeno.

Se ha identificado que durante la preparación de catalizadores de Mo/Al₂O₃ los sitios de anclaje, en la calcinación, de las especies de Mo son los grupos hidroxilo sobre el soporte. Como ya se discutió, con la adición de flúor disminuye el número de grupos hidroxilo y cambia su distribución. En específico y tomando el modelo de Knözinger desaparecen primero los denominados tipos Ib y Ia. Y considerando, adicionalmente, que la presencia del flúor causa un continuo descenso en el PIE se prevé, por tanto, una continua disminución de la dispersión para los catalizadores Mo sobre alúmina modificada con halógenos; causada por dos efectos, a) la pérdida de sitios de anclaje y b) el efecto electrostático entre especies de molibdeno con carga negativa y un soporte con cargas negativas en aumento.

⁸³ Papadopoulou Ch., A. Licourghiotis, P. Grange, B. Delmon, "Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterization and hydrodesulphurization activity of fluorine-nickel-molybdenum/gamma-alumina catalysts" *Applied Catalysis* 38 (1988) 255.

⁸⁴ Kordulis, Ch., A. Gouromihou, A. Lycorghiotis, Ch. Papadopoulou, H.K. Matralis, "Fluorinated hydrotreatment catalysts. hydrodeoxygenation and hydrocracking on fluorine-nickel-molybdenum/gamma-alumina catalysts" *Applied Catalysis* 67 (1990) 39.

⁸⁵ J. Ramírez, R. Cuevas, A. López-Agudo, S. Mendioroz, J.L.G. Fierro, "Effect of fluorine on the hydrogenation of cyclohexene on sulfided Ni (or Co)-Mo/Al₂O₃ catalysts" *Applied Catalysis* 57 (1990) 223.

II.2.2 Objetivos del capítulo

Así pues, de acuerdo a lo arriba descrito, la presencia del flúor tendrá repercusiones sobre la dispersión y se piensa que también sobre la estructura de las especies de Mo soportadas.

Como los cambios en la dispersión son importantes, conviene aclarar que en nuestro caso las preparaciones se hicieron con una carga constante de molibdeno y se realizaron en condiciones básicas, donde únicamente existe el ión molibdato (MoO_4^{2-}), con el propósito de eliminar posibles efectos causados por la presencia de varias especies de molibdeno en la solución de preparación.

Trabajar en condiciones básicas presenta una ventaja añadida al reducir las etapas de preparación de los catalizadores, aminorando consecuentemente el costo respectivo. Por lo que este estudio tiene, además, cierto interés industrial.

De acuerdo a lo anterior, los objetivos del presente capítulo son los siguientes:

Analizar los cambios que sufre la fase de Mo soportada cuando se incorporan cantidades variables de flúor (o cloro) al soporte. Dichos cambios pueden presentarse en el tipo de especies de Mo, en la dispersión de la fase activa y/o en la presencia de efectos electrónicos inductivos. Se analiza dichos efectos para explicar la actividad catalítica resultante en la reacción de HDS del dibenzotiofeno y del 4,6-DMDBT.

Con este fin se realizó la caracterización de los soportes con diferentes técnicas. Para establecer los efectos de tipo inductivo causados por el F sobre las especies de molibdeno se propone la utilización de espectroscopia FT-IR de los molibdenilos. Los cambios en la coordinación de las especies precursoras de molibdeno se determinaron por TPR y FT-IR. Los efectos en la dispersión de la fase sulfurada de molibdeno se examinaron por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HREM). Y finalmente, para establecer la importancia relativa de los efectos inductivos o de dispersión en la fase activa del catalizador se utilizaron modelos geométricos y cinéticos para la reacción de HDS del dibenzotiofeno y del 4,6-DMDBT.

II. 3. Experimental

II.3.1 Preparación de catalizadores

II.3.1.1 Modificación de la alúmina

Los detalles sobre la preparación de soportes modificados con ambos halógenos se muestran en el capítulo anterior, por lo cual se remite al lector a la sección respectiva (sección 1.3.1, página 22).

II.3.1.2 Preparación de los catalizadores

Los catalizadores se prepararon por el método de impregnación incipiente en condiciones básicas, con un contenido constante del 10% en peso de Mo. Primero se disolvió MoO_3 (J. T. Baker, R. A.) en una solución acuosa (3:1 agua: NH_3OH (Mallinckodt) hasta alcanzar la concentración necesaria para la carga a depositar; el pH de la solución final fue de 10.5. A continuación se impregnó por el método de volumen de poro el soporte respectivo. Después, los catalizadores tuvieron un periodo de maduración de dos horas a temperatura ambiente y se secaron a $110\text{ }^\circ\text{C}$ (383 K) durante 18 horas. Finalmente se calcinaron a $450\text{ }^\circ\text{C}$ (773 K) por 4 horas. Todos los catalizadores tienen la misma carga de molibdeno porque se prepararon sobre la misma alúmina original. Las dos series de catalizadores preparados serán denominadas Mo(X)F y Mo(X)Cl , donde X es el contenido en % peso del modificador respectivo.

II.3.2 Caracterizaciones

Se utilizaron diversas técnicas para la caracterización de los catalizadores:

Microanálisis químico para establecer los contenidos de Mo y F (o Cl) en los catalizadores preparados.

Difracción de rayos X para determinar las fases cristalográficas presentes.

Las propiedades texturales se evaluaron por adsorción física de N_2 y la aplicación del método BET.

Para estudiar la región de los grupos hidroxilos y la región de los molibdenilos en los catalizadores preparados se utilizaron medidas espectroscópicas en la región de IR

Los detalles experimentales de estas técnicas se mostraron en el capítulo anterior (Sección 1.3, página 22). Las caracterizaciones adicionales utilizadas en el presente capítulo se describen a continuación.

II.3.2.1 Reducción a temperatura programada (TPR)

Las determinaciones por TPR, se realizaron en un equipo automático ISRI, modelo RIG-100, equipado con un detector de conductividad térmica (TCD) cuyo control de temperatura es lineal. Se utilizaron 250 miligramos de muestra colocada en un reactor de cuarzo. El catalizador se pretrató en flujo de aire (30 mL/min.) durante 2 horas a 500 °C (723 K) a fin de eliminar la humedad y otras impurezas presentes. Después el catalizador se enfrió a temperatura ambiente y se inició la reducción. La velocidad de calentamiento utilizada fue de 10 K/min. La mezcla de reducción usada fue H₂/Ar al 10% en volumen, con un flujo de 25 mL/min. Se registraron datos del termograma respectivo desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C (1273 K). A partir de esta temperatura se opera de manera isotérmica hasta que la señal retorna a la línea base.

II.3.2.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) de las especies sulfuradas

II.3.2.2.1. Sulfuración de las muestras

Las muestras a estudiar por HRTEM fueron previamente sulfuradas mediante el siguiente procedimiento: Aproximadamente 0.1 g de catalizador molido finamente se colocó en una celda especial, con forma de U. Después se hizo pasar N₂ (Praxair: UAP: 99.999%) a 20 mL/min. y se inició el calentamiento de la muestra hasta alcanzar 150°C (423 K). En este punto se cambió el flujo de N₂ a la mezcla sulfurante H₂S/H₂ (10% v/v, Praxair: mezcla grado certificado) con un flujo de 20 mL/min. El calentamiento continuo hasta 400°C (673 K). El periodo de activación utilizado fue de cuatro horas. Terminado este periodo, el catalizador activado se enfrió en la misma mezcla sulfurante hasta temperatura ambiente y se hizo un barrido de limpieza con He (UAP, Praxair). A continuación el catalizador se transvasó en atmósfera de argón a un recipiente hermético en el que se guardó hasta el momento de su estudio.

II.3.2.2.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Las observaciones de microscopia electrónica de transmisión se realizaron en un microscopio Jeol 2010, equipado con una pieza polar de alta resolución que permite una resolución teórica punto a punto de 0.19 nm. Las muestras de los catalizadores a estudiar, que se encontraban almacenadas en una atmósfera de Ar dentro del recipiente hermético,

se suspendieron en n-heptano y se dispersaron utilizando ultrasonido durante 5 min. Se tomaron unas cuantas gotas de la parte superior de la suspensión y se depositaron sobre rejillas de cobre previamente recubiertas con una película de carbón coloidal. La muestra así preparada se introdujo en el microscopio electrónico.

II.3.3 Actividad catalítica

La actividad de los catalizadores se evaluó para dos reacciones, la HDS del dibenzotiofeno y la HDS del 4,6-DMDBT dibenzotiofeno. En ambas reacciones los catalizadores fueron previamente sulfurados y los experimentos se realizaron en reactor intermitente; por tanto, el catalizador una vez sulfurado se transvaso, en atmósfera de Ar, al reactor donde se realiza la reacción. A continuación se detalla el procedimiento utilizado en cada caso.

II.3.3.1 Metodología utilizada en la evaluación catalítica

El reactor utilizado fue un reactor por lotes (PARR) con control de temperatura DIP de Omega Inc. El catalizador previamente sulfurado "ex situ" (400°C, H₂/H₂S 15% v/v, 4h) se introdujo dentro del reactor en una atmósfera de Ar. Para iniciar la reacción se reemplazo la atmósfera de Ar por H₂ y entonces se inicio el calentamiento. A partir de 300 °C (573 K) se opero de manera isotérmica durante las ocho horas de reacción. La velocidad de agitación elegida fue de 700 rpm, condiciones donde se comprobó que no existen problemas de difusión externa. El intervalo del tamaño de las partículas de catalizador utilizadas fue de 0.105-0.149 mm (malla 100-150), intervalo donde medidas previas indicaron que no existen problemas de transporte interno. El tiempo inicial de reacción se toma cuando el reactor alcanza la temperatura de 300°C (573 K) en el caso del DBT y de 325°C para el 4,6-DMBT. En ambos casos la presión de operación fue de 1000 psia (68 atm). Los contenidos de azufre utilizado fueron 1225 ppm para el DBT en n-hexadecano y 1000 ppm para el 4,6-DMDBT en n-decano como solvente.

II.4 Resultados

II.4.1 Microanálisis químico

Los resultados de microanálisis químico se presentan en la tabla II.1. En ella se muestran con fines de comparación el contenido nominal, es decir, el contenido que deberían presentar los catalizadores de acuerdo a los cálculos usados en la preparación de los soportes, y los resultados experimentales obtenidos de la medición de EDX. **En general, los contenidos nominal y experimental de los catalizadores de la serie con flúor (Mo(X)F) son bastante similares, mientras que en la serie con cloro (Mo(X)Cl) el contenido experimental es menor al nominal.** Esto indica que durante la preparación, especialmente en la etapa de calcinación, se pierde más cloro que flúor, porque la interacción del cloro con el soporte es más débil que la del flúor.

II.4.2 Propiedades texturales

Un resumen de las características texturales de los soportes y los catalizadores de Mo sobre las diferentes alúminas modificadas se muestra en la tabla número II.1. Ahí se presentan los valores correspondientes al área específica y el volumen promedio de poros. Como puede observarse, el principal efecto sobre el área específica y volumen de poros se presenta con la adición del metal base a los soportes. Estos resultados se explican con mayor detalle a continuación con ayuda de las curvas de distribución de volumen de poros.

Tabla II.1. Área específica (Sg) y volumen promedio de poros (VP) para los catalizadores de las series Mo(X)F y Mo(X)Cl.

Contenido de modificador en los catalizadores, % peso			Propiedades texturales							
			Soportes				Catalizadores			
			Sg (m ² /g)		VP (cm ³ /g)		Sg (m ² /g)		VP (cm ³ /g)	
nominal	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
0.0	0.0	0.0	230	230	0.83	0.83	203	203	0.73	0.73
0.2	0.2	0.2	238	239	0.85	0.81	190	190	0.58	0.58
0.8	0.9	0.6	233	235	0.80	0.80	223	208	0.70	0.60
2.0	1.8	1.2	236	245	0.82	0.83	203	189	0.65	0.58

En la figura II.1 se exponen las isotermas de adsorción para el soporte sin modificar y los catalizadores Mo(0.0) y Mo(1.8)F. Puede observarse que las isotermas de los

catalizadores Mo(00) y Mo(1.8)F son similares para el soporte y los catalizadores. De nueva cuenta se observa que la variación principal se debe a la adición del metal base (Mo) al soporte. El mismo comportamiento puede observarse en el caso del cloro, en la figura II.2. Comparando los catalizadores con y sin halógeno, se observa que la adición del modificador no altera la forma de la isoterma obtenida.

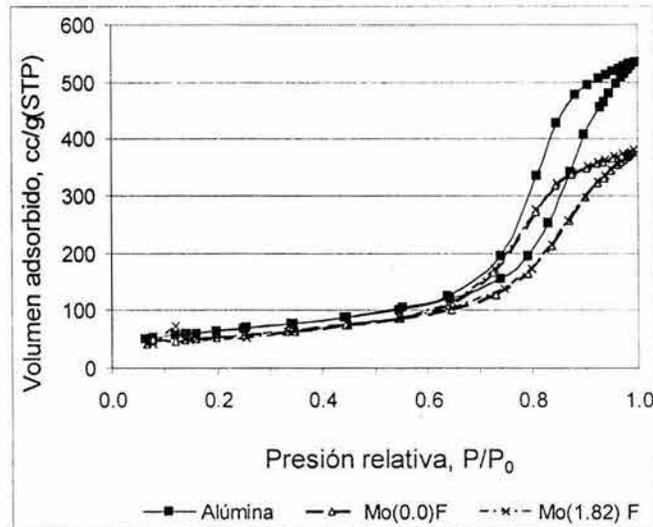


Figura II.1. Isotherma de adsorción para la alúmina, el catalizador Mo/Alúmina sin modificar y el catalizador Mo/Alúmina-(1.8F)

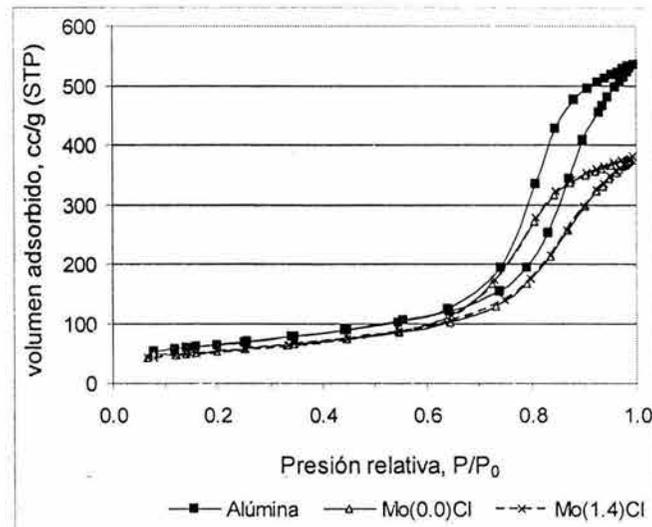


Figura II.2. Isotherma de adsorción para la alúmina, el catalizador Mo/Alúmina sin modificar y el catalizador Mo/Alúmina-(1.2Cl)

En la figura II.3 se presenta la curva de distribución de volumen de poros. Como puede observarse, la adición del metal (Mo) a la alúmina provoca un descenso en el

máximo de la curva. Sin embargo, el cambio en la curva de distribución no es simétrica: la zona de poros pequeños permanece prácticamente inalterada; en cambio, a partir del máximo de la curva y en la región entre 90-200 Å se observa un descenso importante en el volumen de poros. Este descenso puede explicarse con la adición del metal, pues la deposición del Mo tendría lugar en los poros con mayor diámetro.

El efecto de la presencia de halógenos en los catalizadores Mo sobre alúminas modificadas se presenta en las figuras II.4a y II.4b. Para ambos halógenos se observa que las distribuciones son muy parecidas y que con las adiciones de halógeno se incrementa muy ligeramente tanto el radio promedio de poros como el volumen de poros promedio. Esto indica la posible disolución de las capas externas de la alúmina que forman las paredes de los poros. La tendencia está bastante más acentuada en el caso del flúor.

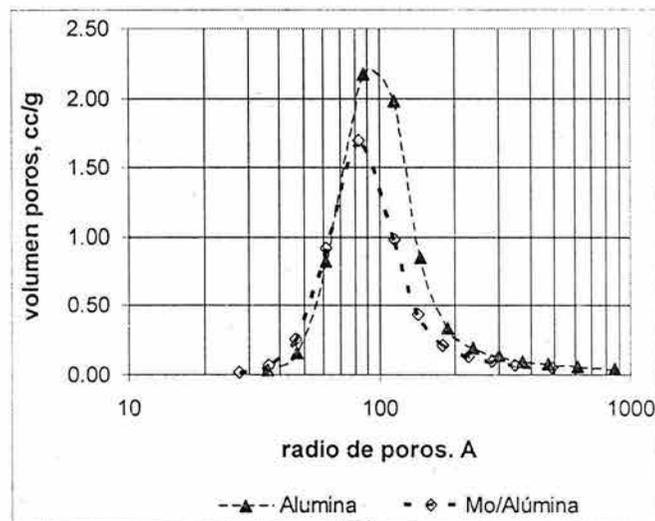


Figura II.3. Distribución de volumen de poros para el soporte sin modificar y el catalizador Mo(0.0)F.

La influencia prácticamente nula de la presencia de halógenos en las curvas de distribución de volumen de poros puede explicarse considerando una distribución uniforme de dichos compuestos, tal como se explicó en el capítulo anterior. Respecto al molibdeno se puede señalar que no se encuentra obstruyendo los poros y podría hablarse, también, de una distribución uniforme. Resultados posteriores confirmarán esta interpretación.

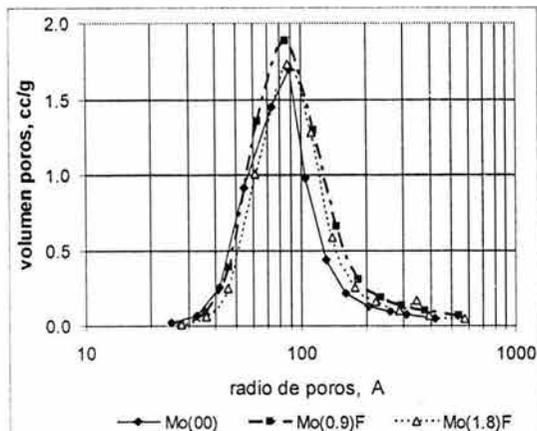


Figura II.4a Distribución de volumen de poros para la serie de catalizadores Mo(X)F

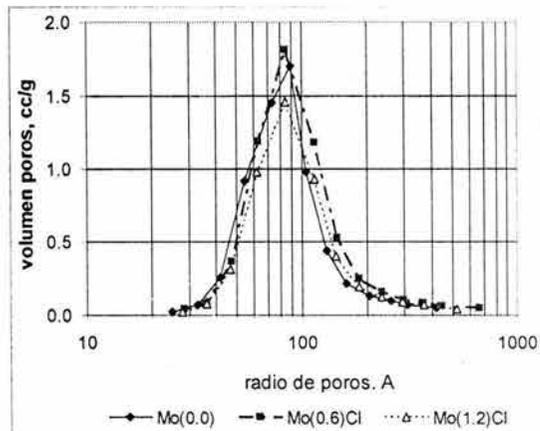


Figura II.4b. Distribución de volumen de poros para catalizadores de la serie Mo(X)Cl

II.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura II.5 se muestran los resultados de XRD obtenidos para la serie modificada con flúor. Se muestran los difractogramas del soporte sin modificar, el soporte con 1.9% en peso de flúor, Al(1.9)F, y del catalizador Mo(1.8)F. Como referencia se señalan las localizaciones de los picos característicos para la Al₂O₃, en su forma cristalográfica γ , de acuerdo a la tarjeta ASTM 10-0425. Como puede observarse, la adición del flúor a la alúmina prácticamente no causa cambios en el difractograma. Tampoco se manifiesta la presencia de algún compuesto químico entre aluminio y flúor. Con la adición del molibdeno (10.5% en peso) no se detectan fases cristalográficas de MoO₃, cuyas reflexiones más intensas aparecerían en $2\theta=23.1$ y $2\theta=27.4$, de acuerdo a la tarjeta ASTM 5-0508, como se señala en la figura. Ello sugiere que el óxido de molibdeno está lo suficientemente disperso para que no existan cristales mayores de 40 Å. No obstante, la presencia de molibdeno causa una disminución ligera en la intensidad de todos los picos asociados a la alúmina. Adicionalmente, disminuye la intensidad de los dos hombros localizados en $2\theta=19.5$ y $2\theta=31.8$, así como del pico $2\theta=39.42$, de tal manera que ahora la zona entre $19 < 2\theta < 35$ se convierte en una banda bastante ancha y poco definida. Este efecto se atribuye a la presencia de microcristales (menores a 40 Å) de MoO₃ que se encuentran cubriendo a la alúmina y que al mismo tiempo la recubren causando un efecto de “dilución” para la detección de las reflexiones respectivas.

En la figura II.6 se presentan los resultados para la alúmina modificada con cloro. En ella se muestran los espectros de la alúmina sin modificar, de alúmina modificada con 1.4 % en peso de Cl y del catalizador Mo(1.2)Cl. Los espectros se asemejan al caso de la alúmina modificada con flúor, por lo que pueden utilizarse las mismas explicaciones que en el caso anterior.

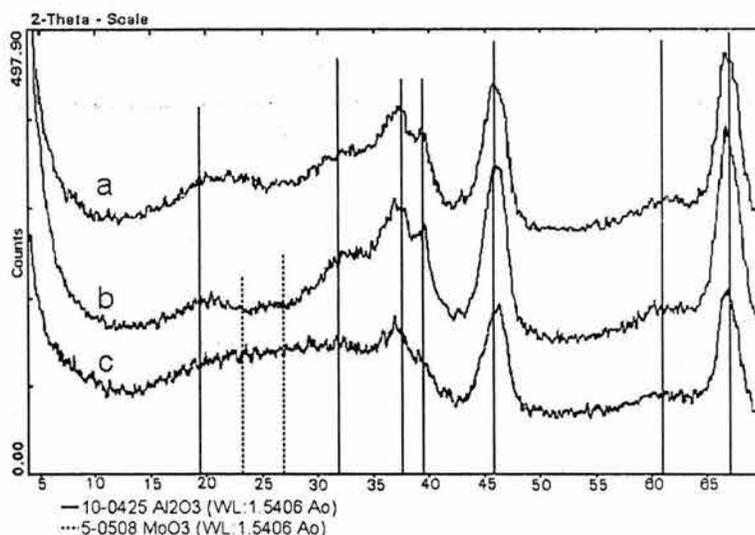


Figura II.5. Espectro DRX para: a) Alúmina, b) Alúmina modificada con 1.95 % en peso de F y c) Catalizador Mo(1.8)F. Como referencia se muestran los picos asociados al óxido de aluminio, Al₂O₃ —, y MoO₃ - - -

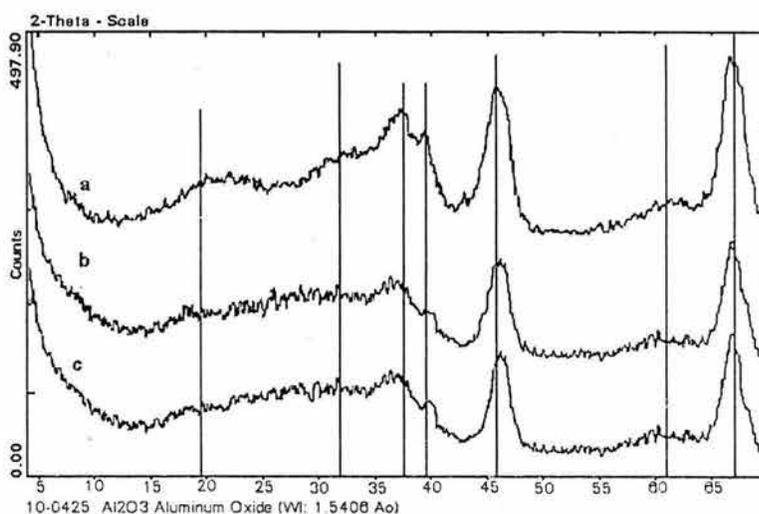


Figura II.6. Espectro DRX para: a) Alúmina, b) Alúmina modificada con 1.4% Cl y c) Catalizador Mo(1.2)Cl. Como referencia se muestran los picos asociados al óxido de aluminio: Al₂O₃.

Por lo tanto, se concluye de los resultados de rayos X que no existe alguna fase de molibdeno, como el MoO_3 , segregada del soporte en forma de cristales mayores a los 40 Å, límite aproximado de detección de esta técnica.

II.4.4 IR de la región de los hidroxilos y los grupos hidroxilo como sitios de anclaje de las especies del molibdeno

Del análisis de los espectros del infrarrojo en la región de 3000 a 4000 cm^{-1} , asociada a la presencia de los grupos hidroxilo, se puede obtener información sobre los sitios de anclaje de las especies superficiales de Mo. En la figura. II.7 se muestran los respectivos espectros IR: (a) para la alúmina sin modificar; (b) alúmina modificada con 1.95 % en peso de flúor; (c) catalizadores de Mo preparados sobre el soporte sin modificar, $\text{Mo}(0.0)\text{F}$; y (d) catalizador Mo con la máxima cantidad de F sobre el soporte, $\text{Mo}(1.8)\text{F}$.

Con la adición del flúor se percibe un descenso en la cantidad de grupos hidroxilo remanentes sobre la superficie del soporte, como se comprueba al comparar los espectros de los soportes sin modificar y modificado, espectros a y b. Estos cambios ya fueron ampliamente discutidos en el capítulo anterior.

El efecto de la presencia del Mo se puede observar cuando se compara el espectro del soporte sin modificar [espectro (a)] y el obtenido con el catalizador Mo sobre el soporte equivalente, $\text{Mo}(0.0)\text{F}$ [espectro (c)]. Dicha comparación muestra que el molibdeno se ancla sobre una gran parte de los grupos hidroxilos. A lo largo de esta memoria se ha referido numerosas veces que el Mo se ancla sobre los grupos hidroxilo y esto es una prueba directa.

Entonces, tanto el flúor como las especies del molibdeno provocan la disminución de las señales asociadas a los grupos hidroxilo sobre el soporte. Se concluye, por tanto, que ambas especies substituyen a los hidroxilos superficiales y que puede plantearse una relación de competencia entre ambas especies.

Finalmente, se destaca que los catalizadores Mo con flúor [$\text{Mo}(1.8)\text{F}$, espectro d] y sin flúor [$\text{Mo}(0.0)\text{F}$, espectro c] presentan espectros similares; pero el espectro del catalizador con una mayor cantidad de F, es claramente menos intenso. A pesar de ello, subsiste una señal asociada a grupos hidroxilo. Se concluye entonces que no todos los

grupos OH sobre el soporte son substituidos por el Mo o por el Mo+F en los catalizadores preparados. Lo cual se traduce en que en realidad **no se ha alcanzado el recubrimiento total de la superficie del soporte por el Mo, antes de que comience la aglomeración del metal sobre los catalizadores estudiados.**

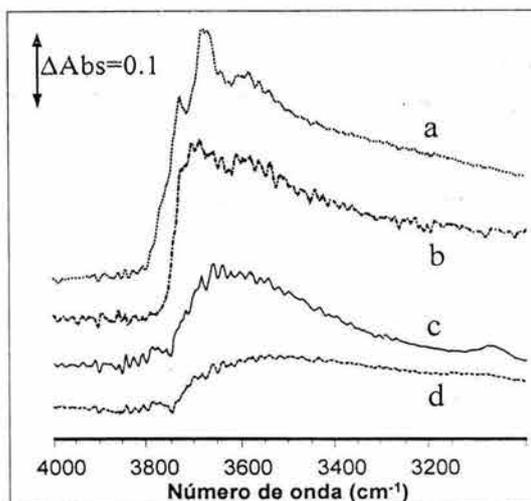


Figura II.7. Región de los grupos hidroxilos: (a) alúmina, (b) alúmina con 1.95% en peso de F, (c) catalizador Mo(0.0)F y (d) catalizador Mo(1.8)F.

II.4.5 Cuantificación del número de grupos hidroxilo en el soporte por titulación potenciométrica

Se determinó la cantidad de hidroxilos existentes en el soporte original utilizando la titulación potenciométrica en solución acuosa de la alúmina con iones fluoruro. El valor que se obtuvo, $7.12(10^{14})$ iones F/cm², se encuentra dentro del orden de magnitud de los valores reportados en la bibliografía*.

Con el valor obtenido y en vista de que la substitución de los OH por halógenos es cuantitativa se estima el % de grupos OH substituidos con cada adición de halógeno. Para ello se toma en cuenta la cantidad de átomos de F (o Cl) en cada soporte o catalizador preparado, determinada por microanálisis químico. Los valores obtenidos se reportan en la tabla II.2. Para el catalizador Mo(0.0)F también puede estimarse el % de grupos OH substituidos considerando una estequiometría mínima de 2 OH por Mo.

* Los valores reportados se encuentran entre $2.21(10^{14})$ OH/cm² y $4.75(10^{15})$ OH/cm², ver: Gil Llambias F.G., et al., *Applied Catalysis* 8 (1983) 335 y Knözinger H, P. Ratnasamy, *Catalysis Review-Science and Engineering* 17 (1978) 3.

Los resultados muestran que durante la preparación de los catalizadores Mo(0.9)F y Mo(1.8)F, sobre todo este último, se sobrepasa la sustitución estequiométrica de los sitios hidroxilo superficiales; pero los resultados de FT-IR de la región de los grupos hidroxilo muestran en cambio que subsisten hidroxilos remanentes sobre la superficie. Esto indica que parte del molibdeno se deposita sobre algunas especies de molibdeno y deja al descubierto parte del soporte.

Tabla II.2 % de grupos OH substituidos para las diversas preparaciones de catalizador utilizadas.

Modificador	Clave	% de grupos OH substituidos
F	Al(0.2)F	6.50
	Al(0.9)F	18.70
	Al(1.8)F	33.95
Cl	Al(0.2)Cl	2.18
	Al(0.6)Cl	6.39
	Al(1.4)Cl	12.05
Mo	Mo(0.0)F	80.74

II.4.6 Espectroscopia Raman

La espectroscopia Raman permite obtener, en principio, información sobre la naturaleza de los enlaces oxígeno-molibdeno, así como la coordinación de éste último. Y con la interpretación consiguiente se obtendría información sobre las interacciones del Mo y el soporte. Con este objetivo los catalizadores preparados se intentaron caracterizar con esta técnica; sin embargo, la fluorescencia encontrada en los soportes fue tan alta que se superpone a cualquier otra señal. Evitando, por tanto, la obtención de información útil con esta técnica. Intentos utilizando diluciones con KBr no evitaron este problema.

II.4.7 Reducción a temperatura programada (TPR)

Otra técnica que proporciona información sobre la coordinación del molibdeno, así como la naturaleza de las interacciones de las especies del metal base con el soporte, es la técnica de reducción a temperatura programada (TPR). En las figuras II.8 y II.9 se muestran los perfiles de TPR de la serie de catalizadores sin modificar y con adiciones de F o Cl. En la bibliografía⁸⁶ se reporta la existencia de tres zonas principales de reducción características de catalizadores de Mo/Al₂O₃. La región entre 300 y 500°C se asocia con

⁸⁶ López-Cordero R., A. López-Agudo, "Influencia de la preparación sobre los perfiles RTP y actividad para HDS de catalizadores MoO₃/Al₂O₃" Actas del XI Simposium Iberoamericano de Catálisis Guanajuato, México, Junio 1988, IMP, Junio 1988, p. 563

la primera etapa de reducción de las especies de Mo octaédrico (Mo_O), $\text{Mo}_\text{O}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_\text{O}^{\text{IV}}$. La segunda zona (500-650°C) está asociada a la reducción de molibdeno octaédrico del tipo polimérico y MoO_3 segregado. En la tercera zona, con temperaturas entre 650-950°C se producen dos tipos de reducciones que se traslapan, la primera se atribuye a la reducción de especies octaédricas, $\text{Mo}_\text{O}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mo}_\text{O}^0$ y la segunda a la reducción de especies de Mo en coordinación tetraédrica (Mo_T), $\text{Mo}_\text{T}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Mo}_\text{T}^{\text{IV}}$. Dada la temperatura tan alta necesaria para reducir estas últimas especies se concluye que presentan una fuerte interacción con el soporte.

En general en los termogramas obtenidos experimentalmente se observan todas las zonas arriba reportadas, pero además se observa un pequeño hombro de reducción en la zona alrededor de 1000 °C. En este tipo de catalizadores la presencia del hombro entre 910 y 1100 °C se asocia a la formación de molibdato de aluminio. Este compuesto es posible que se forme porque durante el periodo de impregnación del Mo, que se realiza en condiciones básicas, $\text{pH} \approx 10.5$, se origina cierta disolución del soporte, con lo que posteriormente durante el secado el aluminio en solución precipitaría sobre el Mo y, finalmente, en la calcinación se formaría el compuesto referido. La cantidad presente de este compuesto va en aumento con la cantidad de flúor en el soporte. Por lo tanto, **este fenómeno refleja la dificultad de las especies de molibdeno en solución a fijarse al soporte durante la etapa de preparación.**

Los perfiles de TPR para el caso de los catalizadores modificados con flúor se muestran en la figura II.8. La forma de todos los termogramas es bastante parecida. Con el aumento en la cantidad de flúor adicionada ocurren los siguientes cambios:

- 1) En la primera zona, asociada a especies Mo_O , se observa un aumento en la cantidad de hidrógeno consumida, junto con un desplazamiento pequeño pero continuo hacia temperaturas más altas en el máximo del pico.
- 2) Para la segunda zona (500-650 °C) también existe un ligero aumento en el consumo de hidrógeno y, por tanto, en la cantidad de especies asociadas a esta zona, principalmente especies de Mo_O poliméricas. Debe notarse que no se detecta MoO_3 segregado, pues entonces en la forma de la curva debería presentarse un máximo, no un mínimo como en nuestro caso.

- 3) Respecto a la tercera zona de reducción, en general, para todos los catalizadores se observa un desplazamiento del máximo de temperatura. Hacia menores valores. Este desplazamiento se manifiesta claramente para el catalizador Mo(1.8)F. Este efecto puede explicarse con una disminución en la cantidad de especies que se reducen a las temperaturas más altas, las especies Mo_T .

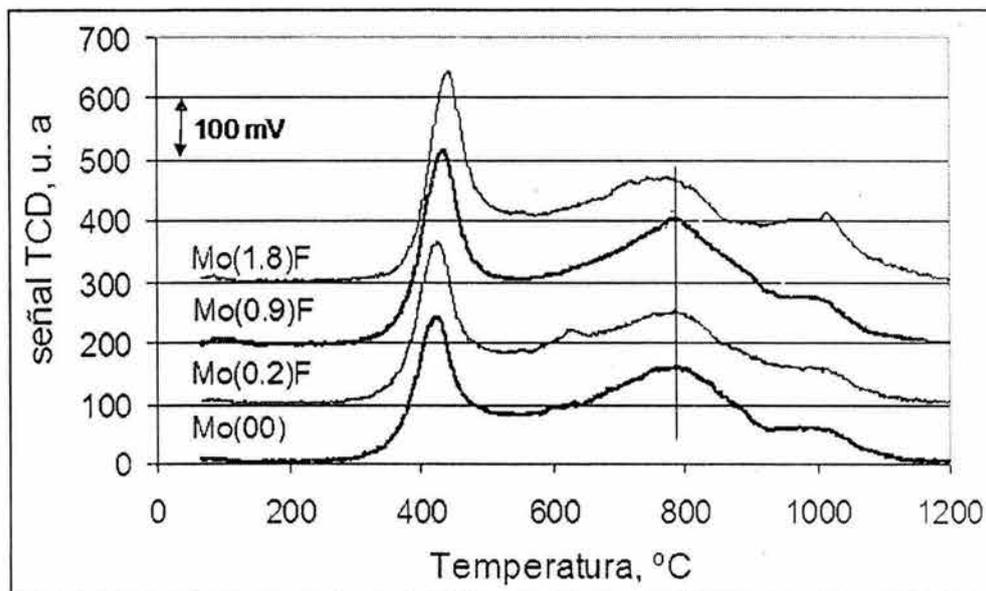


Figura II.8. Termogramas obtenidos para la serie de catalizadores Mo(X)F.

La observación anterior, junto con aumento de las especies Mo_O altamente dispersas que se reducen entre 300 y 500°C, sugiere la formación incipiente de especies poliméricas de molibdeno octaédrico y posiblemente un poco de MoO_3 segregado del soporte. Un comportamiento parecido se ha observado en catalizadores con cargas sucesivamente más altas del molibdeno⁸⁷. La formación de esas especies se da a expensas de las de molibdeno tetraédrico.

A continuación, en la figura II.9, se presentan los perfiles del TPR de la serie de catalizadores modificados con cloro. En general se observan las mismas zonas que en el caso del flúor. Pero los termogramas son bastante similares entre sí, incluso también se

⁸⁷ López-Agudo A., comunicación personal.

observa el pequeño hombro al final del termograma; aunque menos intenso que en el caso del flúor. Los cambios observados en función del contenido de halógeno agregado son:

1. Respecto a la primera zona de reducción (300-500°C). Se encuentra que la intensidad del pico aumenta con el contenido de cloro, pero no se observa un aumento en la temperatura del máximo.
2. En la segunda zona de reducción (500-650°C), la cantidad de molibdeno polimérico en las diferentes muestras aparentemente tampoco muestra cambio con el contenido del cloro.
3. Para la tercera zona de reducción. No se aprecia cambio aparente en el consumo de hidrógeno y prácticamente la temperatura del consumo máximo es la misma para todos los catalizadores.

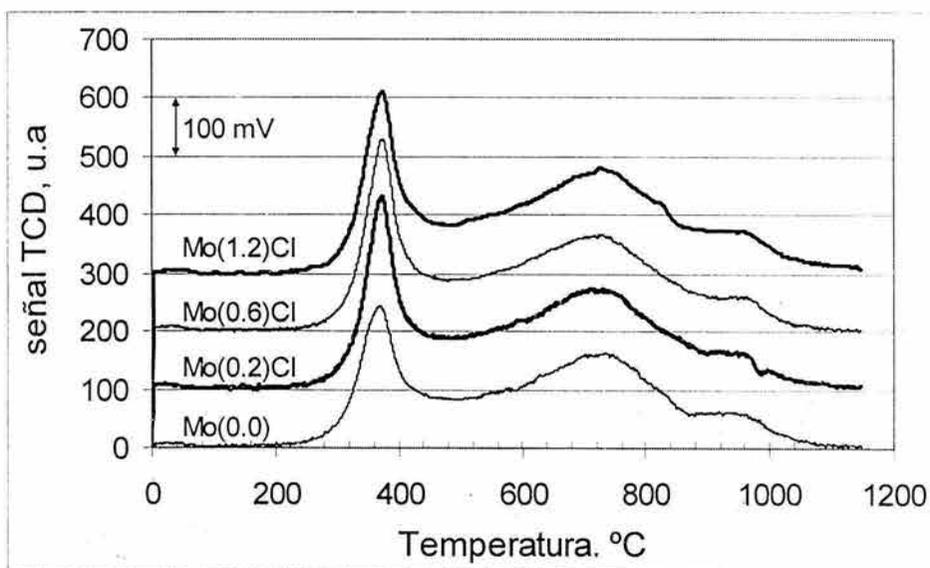


Figura II.9. Termogramas obtenidos para la serie de catalizadores Mo(X)Cl.

Con el cálculo del número de grupos OH substituidos (ver sección II.4.5) se llegó a la conclusión de que el % de grupos OH substituidos era menor en el catalizador Mo(1.6)Cl que en el catalizador Mo(0.9)F. Si además se considera que el F es más electronegativo que el Cl, se puede prever que los cambios inducidos con la presencia del cloro sean menores que en el caso del flúor. **Por lo tanto, se piensa que en el caso del cloro ocurre un comportamiento bastante similar al del F, pero en sus etapas iniciales.**

Aunque de una manera cualitativa, **se concluye entonces que con la presencia de los halógenos aumenta la cantidad de MoO en especies poliméricas a expensas del molibdeno tetraédrico.** Cuando se tiene un aumento excesivo de las especies de MoO poliméricas comienza la generación de MoO₃ segregado del soporte. En los resultados de TPR se observan indicios claros del MoO₃. Sin embargo, los resultados de XRD señalan que no hay cristales de MoO₃ mayores a 40 Å, lo que está, en parte apoyado por el estudio de las propiedades texturales. Entonces, especialmente en los catalizadores con altos contenidos de flúor apenas tiene lugar la formación incipiente de MoO₃ segregado de la superficie.

II.4.8 Microscopia electrónica de alta resolución (HREM) en catalizadores sulfurados.

La microscopia electrónica de alta resolución es una técnica de gran utilidad para la observación de los microcristales de MoS₂. El MoS₂ presenta una estructura laminar. Cada lámina de sulfuro está compuesta en realidad por tres capas: una capa de átomos de molibdeno entre dos capas de azufre. A su vez cada lámina de sulfuro se une con otras por medio de fuerzas de atracción del tipo Van der Waals. Utilizando HREM este tipo de conformación es fácilmente distinguible y se observa como una serie de bandas claras y oscuras. Asimismo, en una micrografía y utilizando la escala interna del microscopio se pueden determinar la longitud (l) y número de laminas o capas (n) que forman un cristal dado. Sin embargo, la falta de homogeneidad de la superficie del soporte causa que los cristales de la fase activa presenten diferentes tamaños y número de capas. Por ello, la interpretación de los resultados de la técnica es eminentemente estadística y la distribución de tamaños y número de capas se obtiene al realizar mediciones en un número de éstas suficiente para que disminuya la varianza en el conjunto de datos. No obstante, existen trabajos en la literatura que realizan el análisis estadístico de esta técnica con varias decenas de cristales; en el apéndice I se muestra con un estudio estadístico que el número mínimo de mediciones que se deben realizar es de más de varios cientos de cristales y, por tanto, mediciones de un número menor carecen en realidad de sentido.

II.4.8.1 Medidas de dispersión utilizando HREM en catalizadores Mo sobre soportes modificados

El objetivo de realizar un estudio estadístico del tamaño y apilamiento de los cristales de MoS₂ es el de evaluar los cambios en las tendencias de ambas propiedades debidos a la presencia del flúor (o cloro), resultados que eventualmente se traducen en un cambio en la dispersión y que deben utilizarse para explicar la actividad de los catalizadores en estudio. En las figuras II.10 y II.11 se representan los comportamientos en cuanto a la longitud y el tamaño de los cristales de MoS₂ para las series de catalizadores con flúor y cloro, respectivamente. En la tabla II.3 se detallan los resultados del análisis para algunas variables estadísticas de la longitud de los cristales para la serie de catalizadores Mo(X)F

Tabla II. 3 Estadística descriptiva del comportamiento de los catalizadores de la serie Mo(X)F

a) Longitud de los cristales.

Variable	Mo(0.0)	Mo(0.2)F	Mo(0.9)F	Mo(1.8)F
Media (promedio), nm	3.175	3.364	3.165	3.099
Error típico	0.072	0.094	0.067	0.072
Mediana, nm	2.8	2.8	2.8	2.4
Moda, nm	2.205	2.205	2.205	2.205

b) Número de capas.

Variable	Mo(0.0)	Mo(0.2)F	Mo(0.9)F	Mo(1.8)F
Media capas	2.1	1.91	2.01	1.92
Moda, capas	1	2	1	2

Para los catalizadores de la serie Mo(X)F y en cuanto a la longitud de los cristales se observa, utilizando el promedio, que la longitud aumenta ligeramente y luego disminuye; sin embargo, esta observación no es fácil de visualizar a partir de las gráficas de distribución de los cristales. Se podría concluir, entonces, que el catalizador Mo(0.9)F es el menos disperso. Sin embargo, utilizando el promedio en el número de capas se encuentra que para ese mismo catalizador el promedio es ligeramente menor. Así en este catalizador se tienen cristales ligeramente mayores; pero aparentemente con menor número de capas. La pregunta es ¿Está más o menos dispersa la fase activa en este catalizador, comparada con el catalizador Mo(0.0)F? Los resultados para el cloro tampoco son claros como para indicar un aumento (o descenso) en la dispersión. Por lo tanto, uno de los inconvenientes que presenta la técnica de HREM es que subsiste la

dificultad para interpretar los resultados observados, a pesar de utilizar un número de mediciones estadísticamente significativo.

Parte del problema es causado por las siguientes dificultades inherentes a esta técnica experimental.

1. Si un microcristal se encuentra de tal manera que el plano basal es perpendicular a la trayectoria del haz, entonces no puede detectarse.
2. La superficie que se “observa” presenta irregularidades, que la técnica no permite distinguir. Esto es equivalente a observar un mapa de contorno sin colores, ni líneas de nivel.
3. Los cristales observados corresponden a los que se encuentran al mismo nivel que el foco del microscopio, en el momento de la observación. Al cambiar el punto focal se observan otros cristales sobre la superficie.

Se piensa que el problema radica en que la definición tradicional de dispersión:

$$\text{Dispersión (d)} = \frac{\text{Cantidad de Metal Activo}}{\text{Cantidad total de metal en el catalizador}} * 100$$

bastante útil en sistemas metálicos, no tiene la misma aplicación para sistemas sulfurados, pues en estos últimos sistemas la dispersión es función de dos variables independientes: la longitud del cristal y el número de capas. Matemáticamente esto se puede representar como:

Para metales
 $d = d(\text{cantidad de metal activo})$

Para sulfuros
 $d = d(n, l)$

Para solucionar este problema los datos de la HREM se deben analizar acompañados de un modelo geométrico; ambos análisis se expondrán en la discusión de resultados.

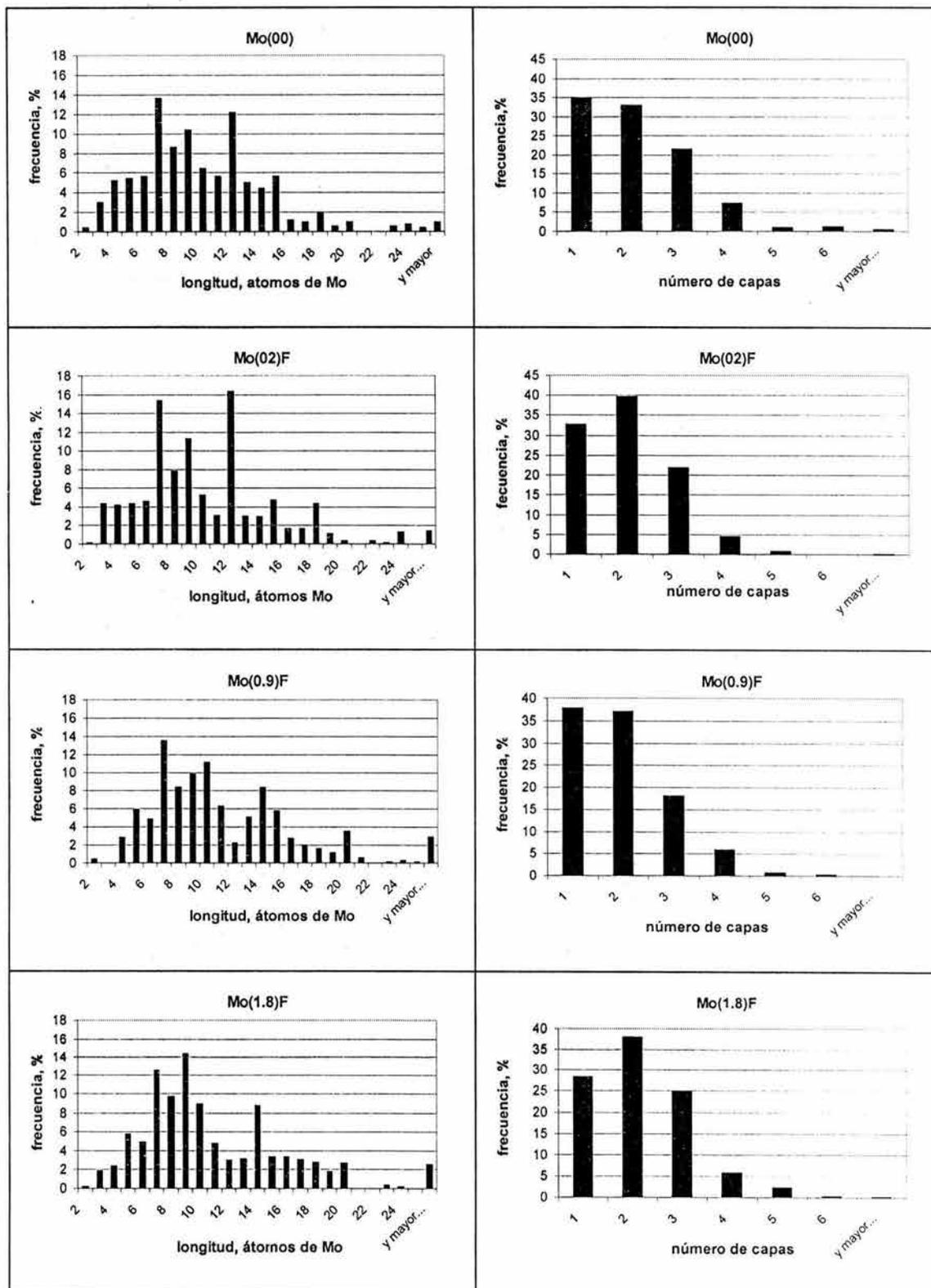


Figura II.10 Variación de la distribución de la longitud de cristales de MoS_2 para los catalizadores $\text{Mo}(X)\text{F}$.

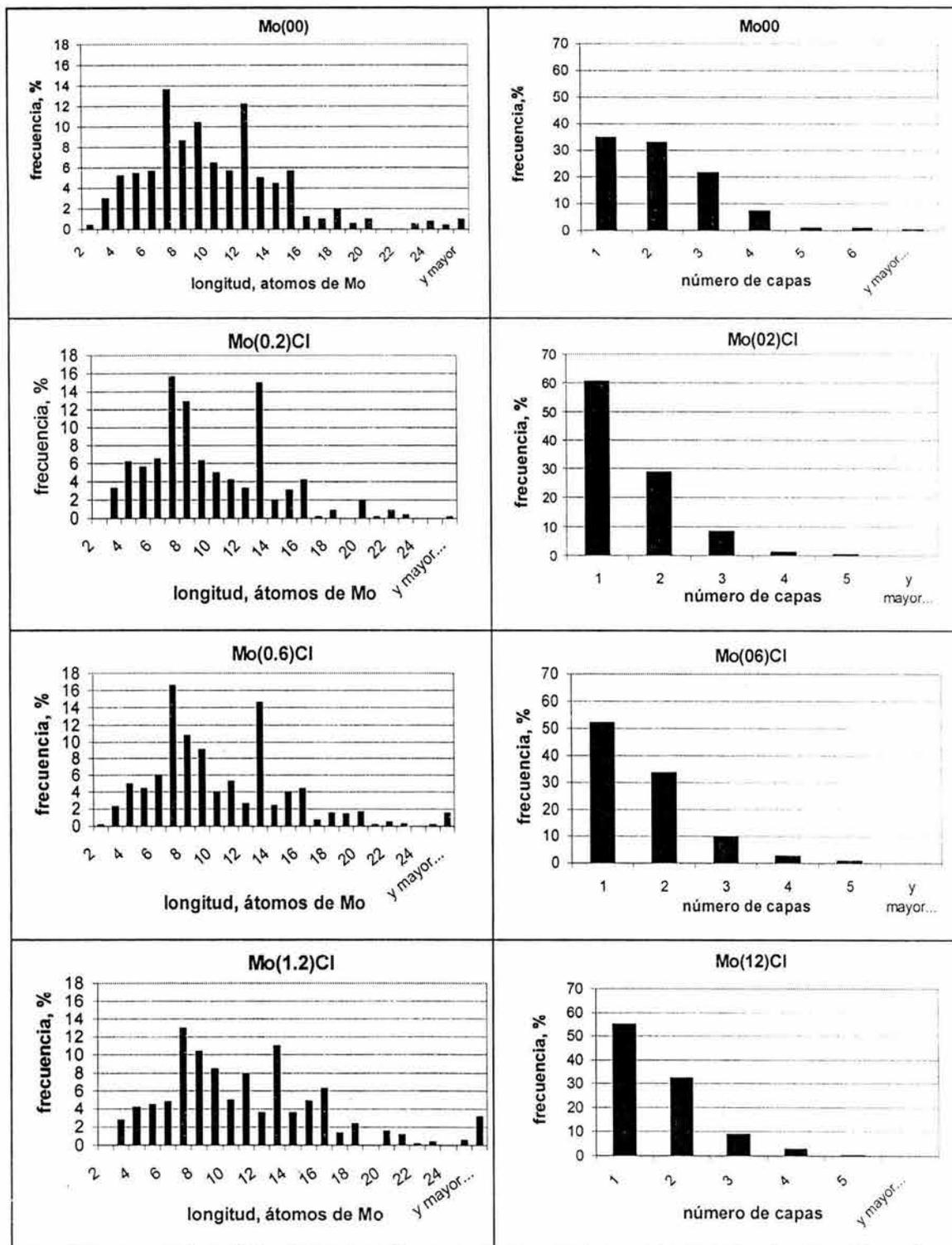


Figura II.11. Variación de la distribución de la longitud de cristales de MoS₂ para los catalizadores Mo(X)Cl

II.4.9 Actividad catalítica

II.4.9.1 Esquema de reacción para la HDS del dibenzotiofeno

El dibenzotiofeno (DBT) se utiliza extensivamente como constituyente de mezclas de reacción modelo. El esquema de reacción, propuesto por Houalla y cols.⁸⁸, para este compuesto se presenta en la figura II.12.

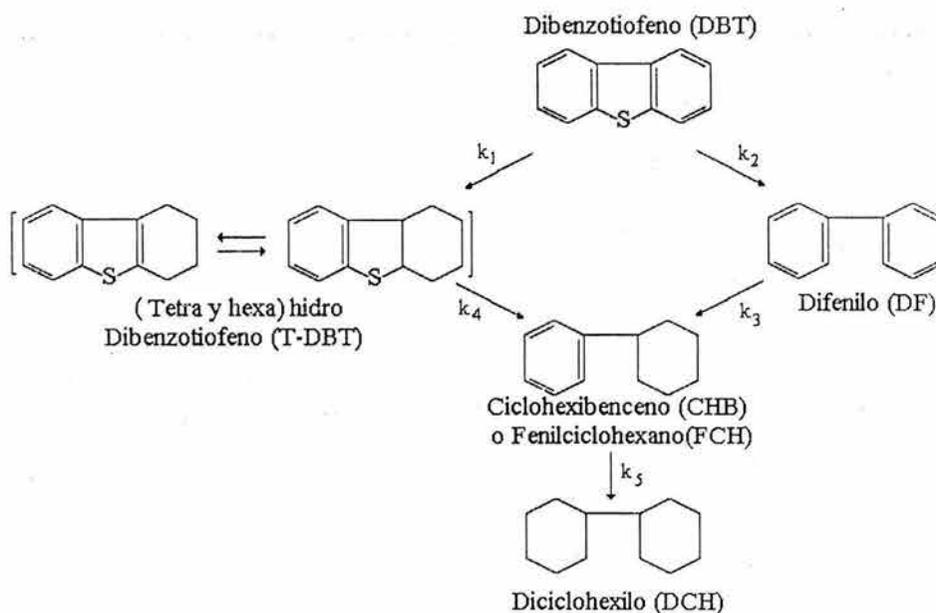


Figura II.12. Esquema de reacción del dibenzotiofeno.

Basados en la descripción de las funcionalidades, el DBT presenta dos rutas de reacción:

- La hidrogenación (HYD) primaria (k_1), que lleva a la formación del 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno.
- La hidrogenólisis o HDS (k_2), que da lugar al difenilo o DF.

Los compuestos resultantes de la hidrogenación primaria son muy reactivos y generan rápidamente ciclohexilbenceno o CHB (k_4). Este mismo producto proviene del DF, a través de una hidrogenación secundaria (k_3); no obstante se sabe que es difícil hidrogenar cualquiera de los dos anillos aromáticos presentes en el difenilo, por lo que generalmente

⁸⁸ Houalla M, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalysed by sulfided CoO-MoO/ γ -Al₂O₃: the reaction network" *AIChE Journal* 24 6 1015.

se considera que la mayoría del CHB proviene de la ruta de la hidrogenación primaria. Finalmente, el DCH se forma por la hidrogenación secundaria (k_5) del CHB.

En los productos de reacción de los experimentos realizados se encontraron los siguientes compuestos: DBT, difenilo (DF), ciclohexilbenceno (CHB), dicitclohexilo (DCH) y el solvente (n-hexadecano), adicionalmente se detectó la presencia de un isómero (2-metil-pentadecano) del n-hexadecano. Se detectó el 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y, en contraste, no se detectó el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno. La identificación se realizó con estándares puros y el tiempo de retención cromatográfico; y en el caso del isómero del n-hexadecano con espectrometría de masas. El bajo contenido en los productos de reacción del 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y la ausencia del 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno puede explicarse considerando su alta reactividad. **Por lo tanto, el esquema de reacción propuesto por Houalla⁸⁸ se ajusta a los experimentos aquí realizados.**

Los resultados de un experimento típico, para el catalizador Mo(0.9)F, se muestran en la figura II.13. En primera instancia se muestra la variación de la conversión global de DBT con el tiempo de reacción. A continuación se muestran las variaciones de la concentración de los productos a través del tiempo. Puede observarse en la figura II.13b que la velocidad de producción de difenilo (DF) es alta, pero también se observa la formación de una cierta cantidad de fenilciclohexano (FCH), y en el caso de los catalizadores más activos, aún de dicitclohexilo (DCH).

Utilizando la definición de rendimiento:

$$\text{Rendimiento de } i(Y_i) = \frac{\text{moles de producto } i}{\text{moles de DBT alimentado}} = \frac{n_i}{n_{DBT_0}}$$

para el mismo catalizador, Mo(0.9)F, se exhibe su rendimiento como una función del tiempo en la figura II.14.

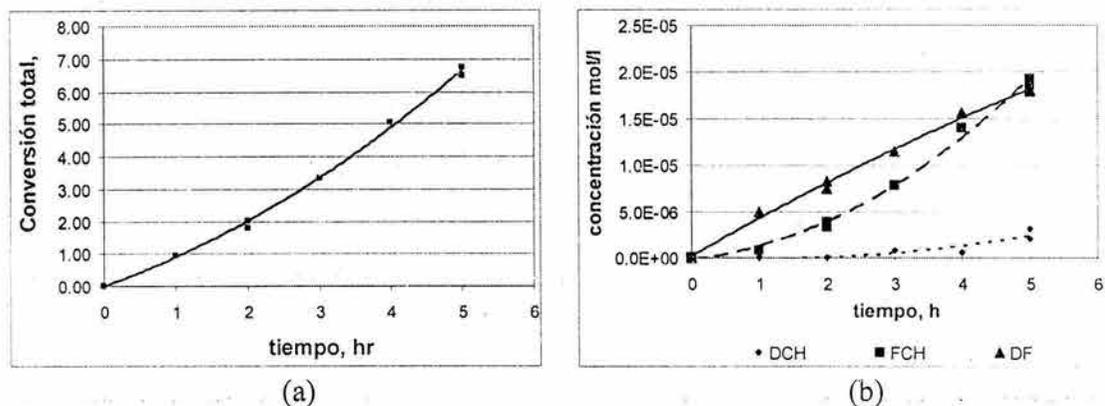


Figura. II.13. Comportamiento para la HDS del DBT en el catalizador Mo(0.9)F: a) Variación de la conversión del DBT en función del tiempo. b) Cambio en la concentración de productos con el tiempo. Reactor intermitente, $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=68$ atm.

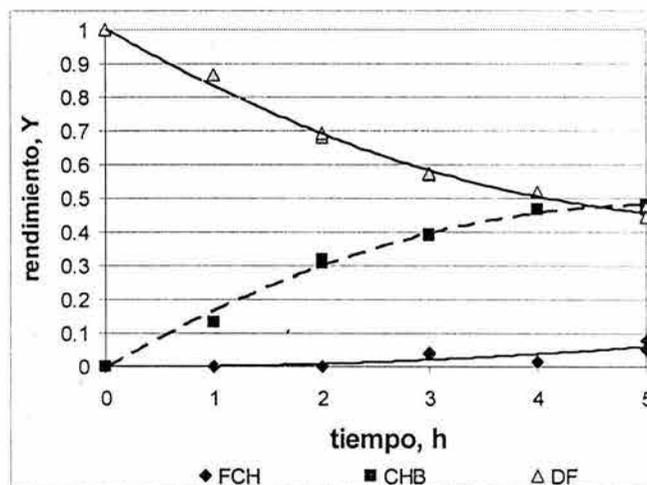


Figura II.14. Rendimiento de los productos, a través del tiempo, en la HDS del DBT para el catalizador Mo(0.9)F, reactor intermitente, $T=300^{\circ}\text{C}$, $P=68$ atm

II.4.9.2 Efecto de la presencia del flúor en la HDS del DBT

Los cambios en la conversión global con respecto al tiempo de reacción para la serie de catalizadores Mo(X)F se muestran en la figura II.15. Con pequeños contenidos de flúor resulta un ligero aumento o descenso en las actividades, dependiendo del tiempo de reacción que se analice. Este comportamiento puede explicarse considerando los errores experimentales inherentes al sistema reaccionante; de esta manera, no existe diferencia significativa entre los valores obtenidos. Después, con un contenido de 0.9 % en peso de flúor se alcanza un máximo en la actividad y adiciones posteriores de este halógeno

llevan a un decremento ligero de la actividad, pero ésta es todavía mayor que la del catalizador sin modificar.

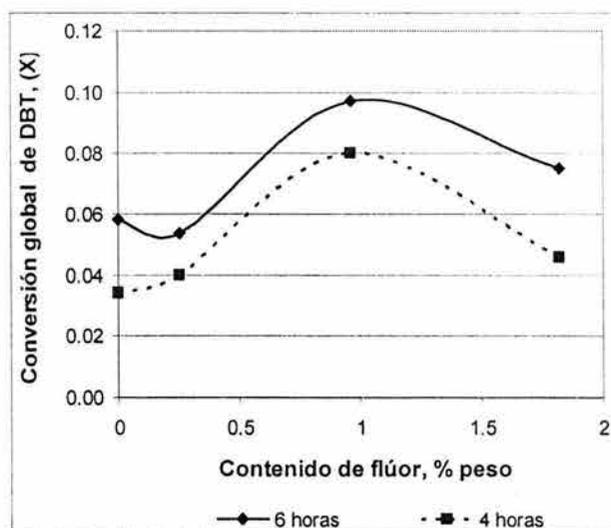


Figura. II.15. Variación en la conversión global para catalizadores Mo(X)F para diferentes de tiempos de reacción para la HDS de DBT. Reactor intermitente, T= 300°C, P=68 Atm.

Para averiguar qué tipos de producto se forman al reaccionar el DBT, también se analiza la variación del rendimiento a productos en función del contenido de flúor para la serie de catalizadores Mo(X)F, ver figura II.16. Todos los rendimientos reportados corresponden a una conversión del 5.0%. Para el catalizador sin modificar el producto principal es el DF; sin embargo, con la adición del F al soporte, el producto principal es ahora el FCH.

Volviendo al esquema de reacción, ver figura II.12, inicialmente se tienen dos rutas de reacción, la HDS y la HYD primaria. La HDS es la responsable de la formación del difenilo (DF), mientras que el fenilciclohexano (FCH) se considera que proviene de la HYD primaria. En el esquema, la formación de dicitclohexilo (DCH) y requiere de una nueva hidrogenación de FCH. Por ello, los resultados que se presentan en la figura II.16 muestran que contenidos de hasta 0.9 % en peso de flúor causan un aumento en la actividad de la ruta de HYD en detrimento de la ruta de la HDS en la reacción del DBT.

Para analizar la posibilidad del cambio en las rutas de reacción puede utilizarse la relación entre los rendimientos de las reacciones de HDS e HYD de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{Relación de rendimientos} = \frac{\text{Rendimiento HDS}}{\text{Rendimiento HYD}}$$

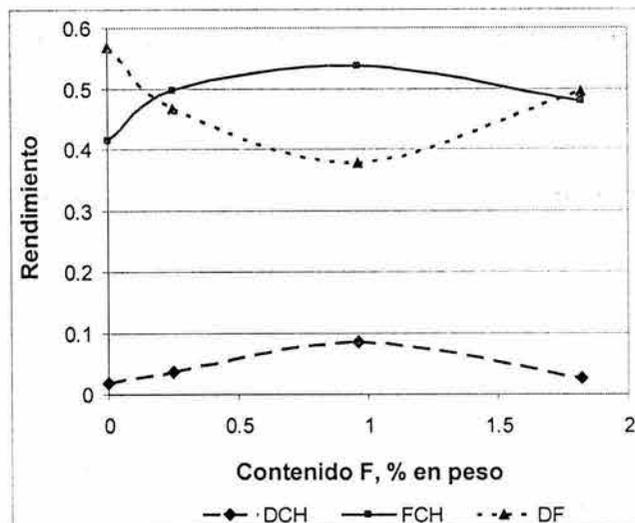


Figura II.16. Rendimientos obtenidos en la reacción prueba de HDS de DBT para catalizadores modificados con F. (DCH= dicitclohexilo, FCH= fenilciclohexilo, DF= difenilo). Reactor intermitente, T=300°C, P=68 atm, X_{global}= 5.0%

Con los datos así obtenidos se construye la figura II.17. En general el comportamiento de la selectividad para cada catalizador es bastante similar. La figura muestra que a bajas conversiones, >1%, la reacción predominante es la HDS, que lleva a la obtención de DF; mientras que, en ese tiempo, la concentración de los productos hidrogenados es cercana a cero.

Se sabe que el catalizador Mo/Al₂O₃ presenta actividad HDS, pero también una fuerte funcionalidad para HYD. Si bien las actividades para ambas reacciones son parecidas, como lo muestra el valor de la relación de rendimientos a tiempos largos (conversiones altas), existe un periodo de inducción para la reacción de HYD, causado porque a tiempos cortos la concentración de los compuestos hidrogenados (TH-DBT y HH-DBT) es cercana a cero y consecuentemente la velocidad de producción del CHB es prácticamente cero.

En la gráfica se comprueba que existe un aumento en la actividad para HYD respecto a la reacción de HDS, pues el descenso en la relación de rendimientos HDS/HYD se

obtiene a tiempos cada vez menores; además, los valores de dicha relación a tiempos largos también son menores.

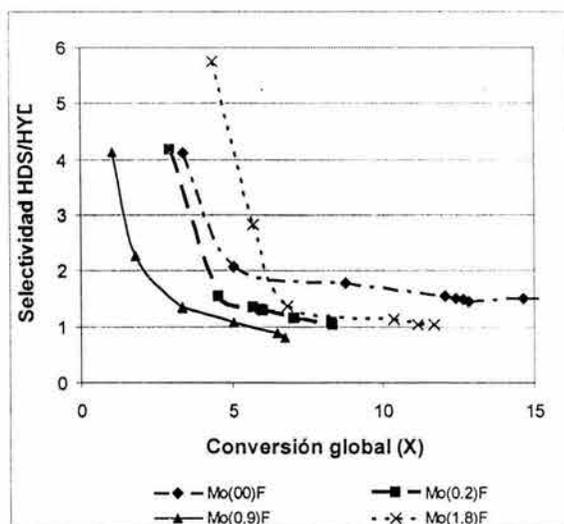


Figura II.17. Estudio de las rutas de reacción en la HDS del DBT en función de la conversión para la serie de catalizadores Mo(X)F. Reactor intermitente, T=300°C, P=68 Atm.

Resumiendo: La adición de F al soporte lleva a un máximo en la actividad para la conversión global de DBT para el catalizador Mo(0.9)F. Dicho máximo puede asociarse con un aumento en la actividad de HYD. Más que un cambio de la actividad global, porque se genere una nueva ruta de reacción, se habla aquí de un cambio en la reactividad de las funcionalidades de HDS e HYD. Los cambios observados deben de relacionarse con alteraciones en la dispersión de los cristales de MoS₂. Pero como ya se discutió en la sección correspondiente al HREM, se requiere de un modelo geométrico para interpretar adecuadamente estos resultados.

II.4.9.3 Efecto del cloro en la HDS del DBT

El comportamiento catalítico observado en el caso del cloro se muestra en la figura II.18. La primera adición de cloro causa un muy pequeño descenso en la actividad catalítica, que bien podría considerarse dentro del error experimental. Sin embargo, un aumento posterior en el contenido de modificador aumenta la actividad. Al mayor contenido de cloro se produce un ligero descenso en la conversión alcanzada, que tomando en consideración el error experimental, podría considerarse que presenta valores

similares en la conversión alcanzada por el catalizador Mo(0.9)F. Esta tendencia es similar a la observada para la serie de catalizadores modificados con flúor, pero el máximo en la conversión es menor en la serie modificada con cloro.

Para averiguar qué sucede respecto a las reacciones involucradas en la HDS del DBT, también, se realizó el estudio de los rendimientos a productos de reacción. El resultado puede observarse en la figura II.19. En general, resulta un comportamiento bastante parecido al de la serie de catalizadores con flúor. Inicialmente, el mayor rendimiento corresponde al difenilo (DF) y el menor al dicitclohexilo (DCH). El valor del rendimiento de este último compuesto aumenta con la adición de cloro. Cuando se sigue aumentando la cantidad de cloro, la formación de difenilo (DF) pasa por un mínimo, correspondiente al catalizador Mo(0.6)Cl. En este mismo contenido de modificador aparece un máximo para la formación de fenilciclohexano (FCH), lo que indica que con la adición de este halógeno también aumenta la ruta de hidrogenación; sin embargo, este aumento se da en una proporción menor que en el caso del flúor.

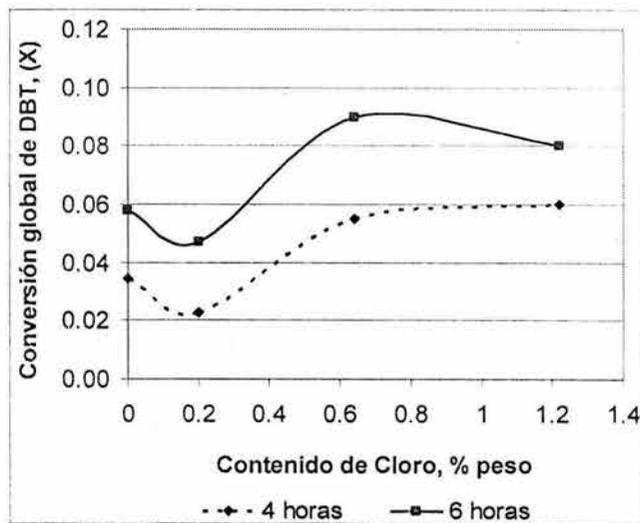


Figura II.18. Variación de la conversión global de DBT para la serie de catalizadores modificados con Cl, en función del tiempo de reacción. Reactor Intermitente, T=300°C, P=68 Atm.

II.4.9.4 Modelo cinético para la reacción de HDS del dibenzotiofeno.

Con los datos cinéticos obtenidos para los distintos catalizadores se se determinaron los diferentes coeficientes cinéticos para la reacción de HDS del dibenzotiofeno utilizando el esquema de reacción que se expuso en la figura II.12 y considerando,

además, reacciones que siguen una cinética de primer orden. El modelo detallado se encuentra en el apéndice II, donde también se exhiben los ajustes obtenidos.

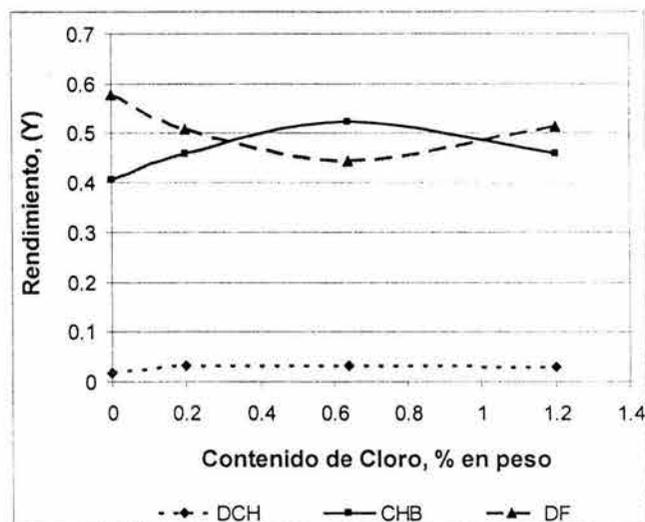


Figura II.19. Rendimientos obtenidos en la reacción modelo de HDS de DBT para catalizadores modificados con Cl. (DCH= dicitclohexilo, CHB= ciclohexilbenceno, DF= difenilo). Reactor intermitente, T=300°C, P = 68 Atm.

En la figura II.20 se muestran los valores de los coeficientes cinéticos, correspondientes al mejor ajuste, en función del contenido de flúor en el catalizador. Las barras presentadas para cada punto representan el error estadístico para cada determinación. Los valores de los coeficientes cinéticos k_1 (hidrogenación primaria) y k_2 (hidrogenólisis) presentan un mínimo en la actividad y su variación con el contenido de flúor se parece a la obtenida para la conversión (figura II.15). Adiciones posteriores del halógeno mejoran la actividad para ambas funcionalidades del catalizador.

Recordando que k_3 y k_4 son los coeficientes cinéticos las hidrogenaciones secundarias para pasar del difenilo a ciclohexilbenceno (k_3) y finalmente a dicitclohexilo (k_4), se presenta, también en la figura II.20, el comportamiento del coeficiente cinético k_3 . El valor numérico obtenido para este coeficiente cinético es mucho menor que el correspondiente para k_1 ; pero es mayor que k_4 (no se reporta). Se debe señalar que en la determinación estos coeficientes los errores estadísticos obtenidos son más altos que los valores numéricos de los coeficientes cinéticos, por lo que no permite una discusión cualitativa de los comportamientos.

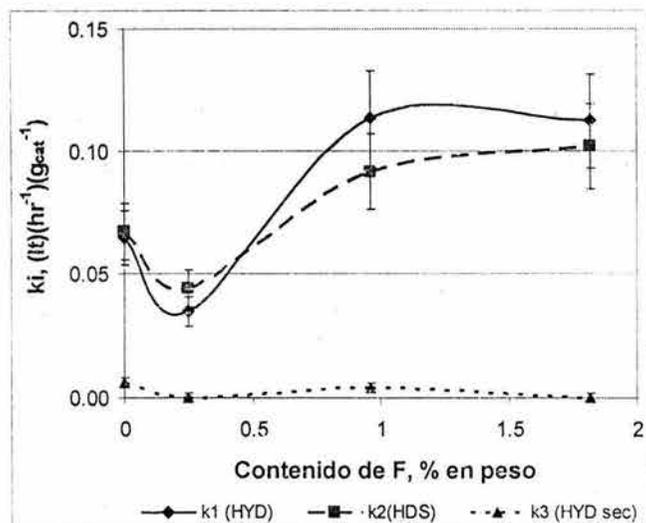


Figura II.20. Resultado del ajuste de las constantes de velocidad en la reacción HDS del DBT para los catalizadores modificados con F.

En el caso del cloro, los coeficientes cinéticos obtenidos se presentan en la figura II.21. Los resultados son similares a los observados para el flúor, pero los cambios son menos acentuados.

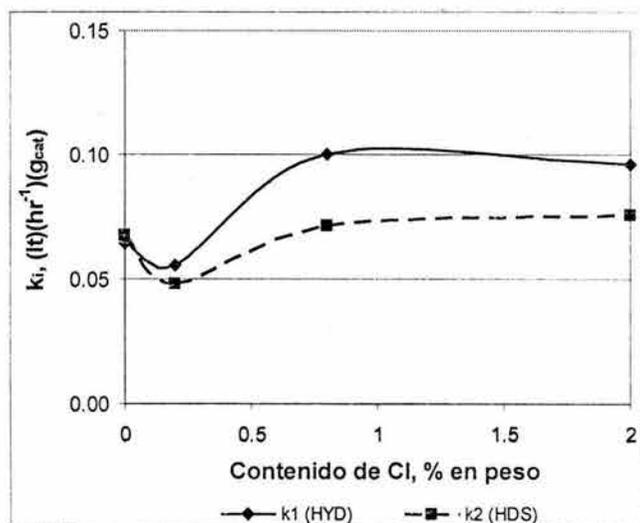


Figura II.21. Resultado del ajuste de las constantes de velocidad en la reacción HDS del DBT para los catalizadores Mo(X)Cl.

En ambas series de catalizadores se observa un aumento en el valor del coeficiente cinético de la reacción de hidrogenación (k_1) en función del contenido de halógeno, que

es mayor que el que corresponde a la reacción de HDS (k_2), lo que explica los resultados observados respecto al rendimiento.

Se tiene que el comportamiento de ambas series es muy parecido, **en ambos casos la presencia de halógenos da lugar a una mejora en la funcionalidad de HYD y en la de HDS. Así pues, dicho cambio es una propiedad de la adición de halógenos al soporte.** El máximo de actividad para las dos series corresponde con los catalizadores Mo(0.9)F y Mo(0.6)Cl, pero la cantidad de grupos hidroxilo substituidos en el soporte por el modificador respectivo es muy distinta para cada uno de ellos (para facilitar la comparación se exhibe de nuevo la tabla II.2). Más aún, el soporte del catalizador Mo(1.2)Cl tiene un número de grupos hidroxilo del mismo orden que el del catalizador Mo(0.9)F; pero en el caso del cloro ya se observa un ligero descenso en la conversión total y también en la HYD. Por lo tanto, **los resultados observados parecen relacionarse más con el tipo de grupos OH substituidos y los cambios en la dispersión de metal base (Mo) inducidos por los halógenos que con el número total de grupos OH substituidos por el halógeno.**

Tabla II.2. Porcentaje de grupos OH substituidos para las diversas preparaciones de catalizador utilizadas.

Modificador	Clave	% de grupos OH substituidos
F	Al(0.2)F	6.50
	Al(0.9)F	18.70
	Al(1.8)F	33.95
Cl	Al(0.2)Cl	2.18
	Al(0.6)Cl	6.39
	Al(1.4)Cl	12.05
Mo	Mo(0.0)	80.74

II.4.9.3 HDS del 4,6-DMDBT

Esta reacción fue elegida para simular el comportamiento que presentarían los catalizadores en el hidrot ratamiento del corte de diesel. En México el gasóleo ligero primario, que es el corte base para producir el diesel, presenta una gran cantidad de azufre, hasta 1.5% en peso. Por ejemplo, un análisis del gasóleo utilizado en la refinería

de Tula⁸⁹ muestra que del total de compuestos de azufre presentes, aproximadamente el 40% en peso corresponde a moléculas del tipo metildibenzotiofeno (4-MDBT) y el 25% corresponde al 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), siendo la parte restante otros compuestos pesados de azufre. La molécula del 4,6-DMDBT es considerada una de las más refractarias a la hidrodesulfuración y por ello es la molécula modelo más utilizada en pruebas de laboratorio. Con estas consideraciones, se eligió trabajar con un contenido del 1000 ppm en peso de azufre, como 4,6-DMDBT, en un reactor intermitente.

II.4.9.3.1 Esquema de reacción observado

En la figura II.22 se muestra un esquema general, propuesto originalmente por Landau⁹⁰ para la HDS de alquildibenzotiofenos sobre catalizadores conteniendo material zeolítico. Los valores numéricos que se muestran en algunas reacciones corresponden a los coeficientes cinéticos respectivos. Las rutas que se producen, enumeradas desde arriba a la izquierda y tomadas en el sentido de las manecillas del reloj, son:

1. Hidrodesulfuración directa.
2. Reacción de hidroconversión. Nótese que de manera sorpresiva presenta un valor del coeficiente cinético relativamente alto. Es sorpresivo por en su conjunto la reacción incluye: a) rompimiento de un enlace C-C, b) hidrogenación y c) dos desmetilaciones.
3. Reacción de hidroconversión: dos desmetilaciones.
4. Reacción de hidroconversión: una desmetilación.
5. Hidrogenación de uno de los anillos aromáticos.
6. Reacción de hidroconversión. Incluye: a) rompimiento de un enlace C-C, y b) hidrogenación.

De estas rutas de reacción se sabe que (2) y (6) sólo se llevan a cabo en presencia de catalizadores muy ácidos, que posean una función metálica y sean capaces de realizar la

⁸⁹ Muestra tomada en diciembre 2003.

⁹⁰ Landau M.V., D. Berger, and M. Herskowitz, "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization" *Journal of Catalysis* **159** (1996) 236.

transferencia de hidrógeno. De hecho, el mismo Landau⁹¹ muestra que ocurren sobre catalizadores con un componente zeolítico, por ejemplo sobre el catalizador CoMo/Al₂O₃-zeolita HY. Estos autores mostraron que para el 4,6-DMDBT y sobre un catalizador con zeolita HZSM-5, más ácida que la HY, no encuentran productos de estas rutas y la explicación utilizada es que el 4,6-DMDBT no penetra en la red de la HZSM-5.

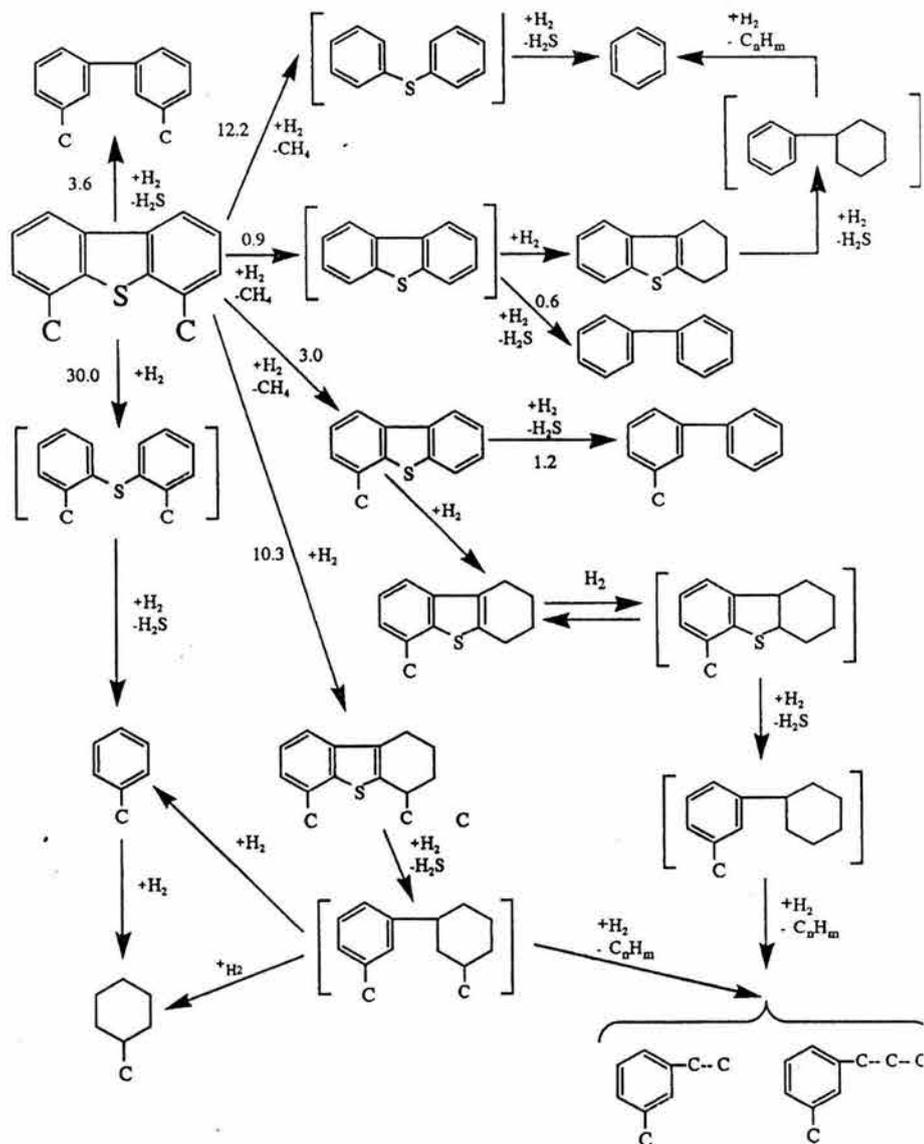


Figura II.22. Esquema de reacción propuesto para la reacción del 4,6-DMDBT tomado de referencia [91].

⁹¹ Landau M.V., et al., op. cit., pág. 239 y siguiente

En consecuencia, en el caso presente el esquema global se puede reducir a sólo tres funcionalidades:

- 1) Hidrogenólisis directa: que corresponde a la ruta (1) en el esquema de Landau.
- 2) Hidrogenación: ruta (5).
- 3) Ruta ácida, con dos posibles alternativas: a) una desmetilación, ruta (4); y (b) dos desmetilaciones, ruta (3). Aunque sería más probable que se observase una sola desmetilación porque ambas reacciones siguen el mismo mecanismo. Se podría entonces suponer que en esta ruta lo más probable es observar únicamente una desmetilación.

De las funcionalidades descritas, las dos primeras se pueden asociar a la fase sulfurada, mientras que la función ácida puede estar presente en el soporte o en la misma fase sulfurada.

II.4.9.3.2 Esquema de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT sobre catalizadores Mo(X)F

Tomando en consideración la discusión anterior, las similitudes con la reacción del DBT y que se manejan catalizadores sulfurados con una acidez que se podría considerar “media”, se propone, entonces, el siguiente esquema general, donde todos los compuestos fueron identificados utilizando espectroscopia de masas y confirmados con la inyección de estándares cromatográficos por su tiempo de retención.

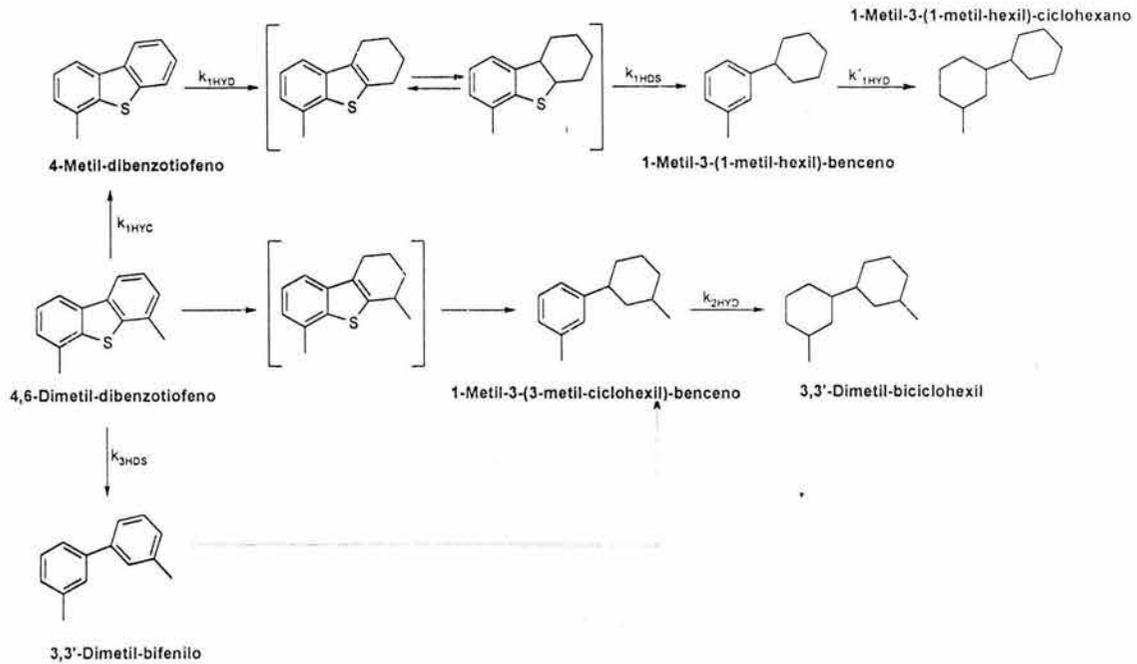


Figura II.23 Esquema de reacción simplificado para la HDS del 4,6-DMDBT sobre catalizadores sulfurados (y sin una fuerte función ácida)

En la figura II.24 se presenta la variación de la concentración del 4,6-DMDBT y de los productos de reacción en función del tiempo sobre el catalizador Mo(0.9)F. Adicionalmente, en la figura II.24(b) se muestra una ampliación de la zona de los productos de reacción en la HDS del 4,6-DMDBT.

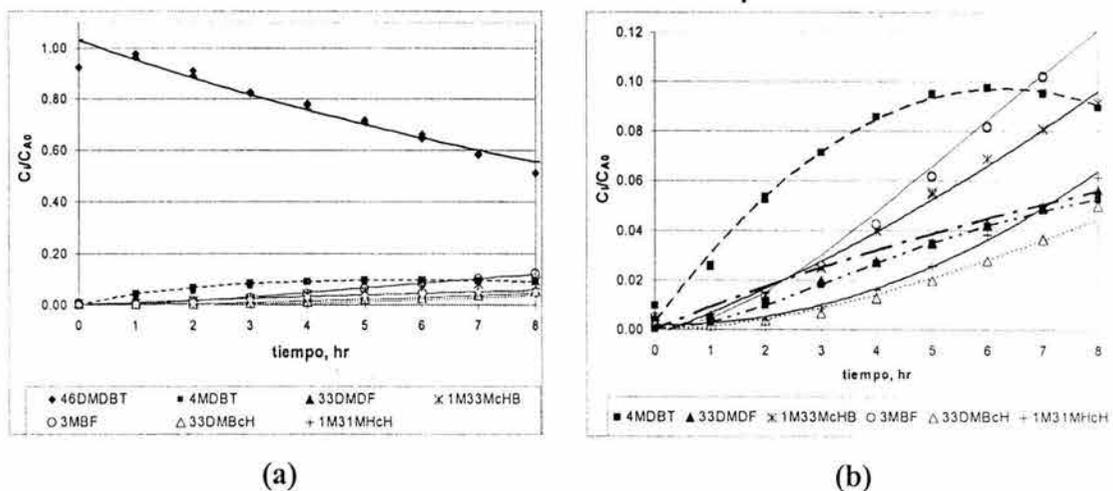


Figura II.24. Comportamiento en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT sobre el catalizador Mo(0.9)F. (a) Rendimientos calculados para reactivos y productos. (b) Ampliación de la zona de productos. Reactor intermitente, T=325 °C, P=68 Atm.

II.4.9.3.3 Análisis de las rutas de reacción: comportamiento de los productos principales de reacción

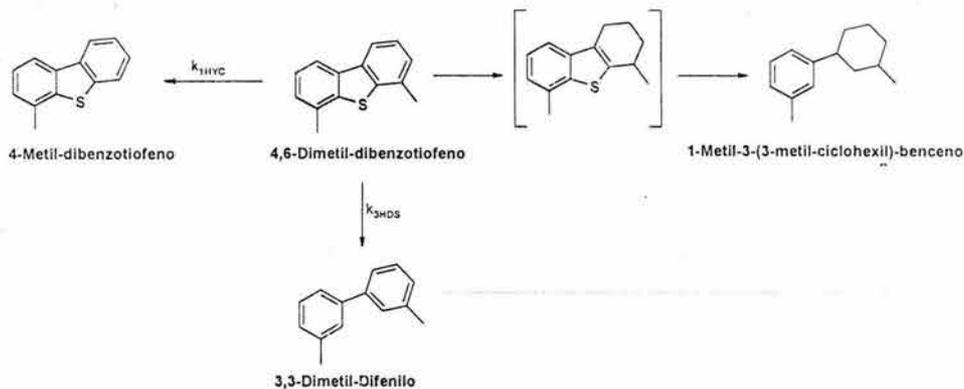
Para confirmar la existencia de las rutas antes descritas se realizó un análisis de las mismas utilizando la definición de rendimiento:

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{moles del producto } i}{\text{moles del 4,6 - DMDBT alimentadas}} = \frac{n_i}{n_{4,6\text{DMDBT}_0}} = \frac{C_i}{C_{4,6\text{DMDBT}_0}}$$

Estos datos se graficaron contra la conversión global del 4,6-DMDBT. Como el esquema de reacción propuesto es relativamente complejo, se mostraran varias gráficas al respecto. Inicialmente se presenta el rendimiento para las tres reacciones primarias, que son:

- 1) Hidrogenólisis: la HDS del 4,6-DMDBT para dar el 3,3-dimetidifenilo (33DMDF).
- 2) La desmetilación de 4,6-DMDBT para dar el 4-MDBT (4MDBT).
- 3) Hidrogenación del 4,6-DMDBT, que genera el 1-metil-3-(3-metil-hexil-benceno) (1M33MHB).

que se analizarán de acuerdo al esquema siguiente:



En la figura II.25 se observa que **todos los productos primarios empiezan a producirse desde tiempo cero, lo que indica que efectivamente estas reacciones son competitivas-paralelas.** Se observa, además, que el 4-MDBT alcanza un máximo, indicando que este producto participa en una reacción en serie. El 1M33McHB muestra un comportamiento asintótico y parece presentar un máximo. Ello puede explicarse suponiendo que este producto también participa en una reacción en serie y se considera que aún no se ha alcanzado el tiempo necesario para observar el descenso en la

concentración. En contraste, el 33DMDF sólo muestra un continuo aumento de la conversión, lo cual indica que no participa en un esquema de reacciones en serie.

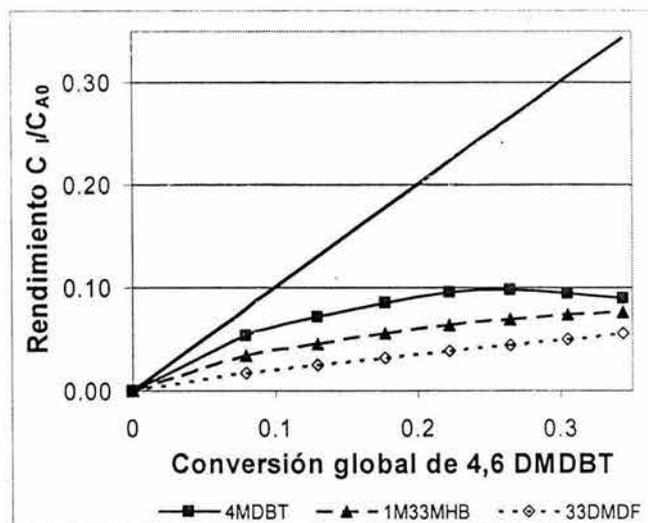
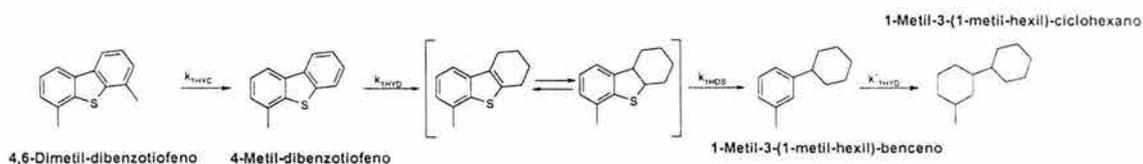


Figura II.25 Gráfica de rendimientos para las reacciones primarias en la conversión del 4,6-DMDBT sobre el catalizador Mo(0.9)F. Reactor intermitente, T=325 °C, P=68 atm.

II.4.9.3.4 Análisis de las rutas de reacción: vías de desmetilación e hidrogenación

Como se ha visto en el esquema de reacción, ver figura II.23, la ruta de desmetilación genera inicialmente el 4-MDBT, que después se hidrogena para dar el tetra- y el hexa-hidro-4MDBT, ver esquema siguiente. Los compuestos hidrogenados son altamente reactivos, por lo que su detección es difícil, y participan en una HDS muy rápida para generar el 1-metil-3(1 metil hexil) benceno (1M31MHB), que finalmente se hidrogena para dar el 1-metil-3(1 metil hexil) ciclohexano (1M31MHcH).



El comportamiento en cuanto a rendimiento a los productos de la rama del 4-MDBT se muestra la figura II.26. El 4-MDBT presenta un máximo en aproximadamente 0.25 de conversión. La presencia de máximos se asocia a compuestos que participan en una reacción consecutiva. De acuerdo con la gráfica, la formación del 1M31MHB tiene lugar con cierto retraso respecto a otros productos. Este retraso se debe a que para formar el 1M31MHB se requiere la formación del precursor 4 MDBT. De lo que se puede concluir

que el 1M31MHB proviene del 4-MDBT a través una reacción consecutiva. Si bien, al parecer, con las conversiones obtenidas no se encuentra un máximo para el 1M31MHB, sí se observa una disminución en su velocidad de formación, lo que indica que el 1M31MHB también participa en una reacción en serie. Hasta conversiones mayores de 0.11 no se detecta el 1M31MHcH; pero su formación se observa, claramente, a partir de este valor. Por lo tanto, estos resultados apoyan que en el esquema de la rama de reacción por la ruta ácida (desmetilación) los dos primeros productos participan en una reacción consecutiva.

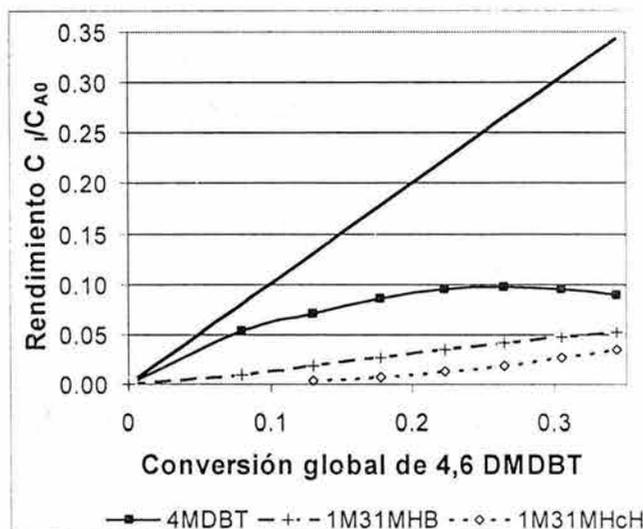
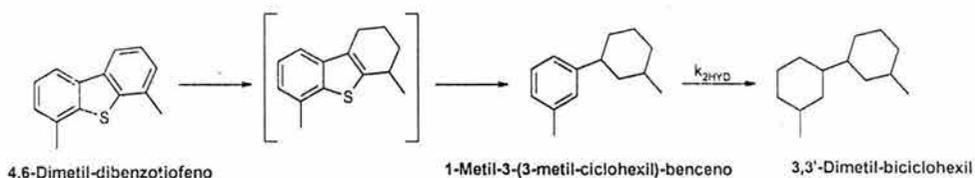


Figura II.26. Gráfica de rendimientos para la rama de reacción del 4-MDBT en la conversión del 4,6-DMDBT sobre el catalizador Mo(0.9)F. Reactor intermitente, T=325 °C, P=68 atm.

En cuanto al análisis de la ruta de hidrogenación del 4,6-DMDBT, que se representa en el esquema siguiente, se debe mencionar que los primeros productos (tetra- y hexahidro 4,6-DMDBT) son muy reactivos y por lo tanto no se detectan. A partir de estos productos, se forma el 1-metil-3-(3-metil-ciclohexil-benceno) (1M33HB), que con una hidrogenación posterior da lugar al 3,3-dimetil difenilo (33DMDF).



El comportamiento de los rendimientos a los productos se muestra en la figura II.27. El comportamiento sugiere que los productos en esta rama de hidrogenación también participan en una reacción en serie, pues el 1-metil-3-(3 metil-ciclohexil

benceno) crece y tiende después a ser asintótico, comportamiento típico de una reacción en serie. Por otra parte, el 3,3-dimetilbicyclohexil se acumula continuamente.

Comparando los resultados de las figuras II.26 y II.27 se observa que la reacción con rendimiento más alto es la desmetilación, que depende esencialmente de las propiedades ácidas del catalizador. Esto podría llamar la atención, pero se debe considerar que no existe información sobre tal reacción sobre catalizadores Mo/Al₂O₃. En el esquema que propone Landau⁹² para catalizadores CoMo/(alúmina-zeolitas) el valor del coeficiente cinético para la desmetilación es de la misma magnitud que el de la reacción de hidrogenación. Por otra parte, ya se ha mostrado que los catalizadores Mo/Al₂O₃ presentan una acidez suficiente para producir la isomerización de ciclohexeno a 1-metilciclopentano⁹³ y que catalizadores similares (W) participan en el hidrocrackeo del n-heptano.

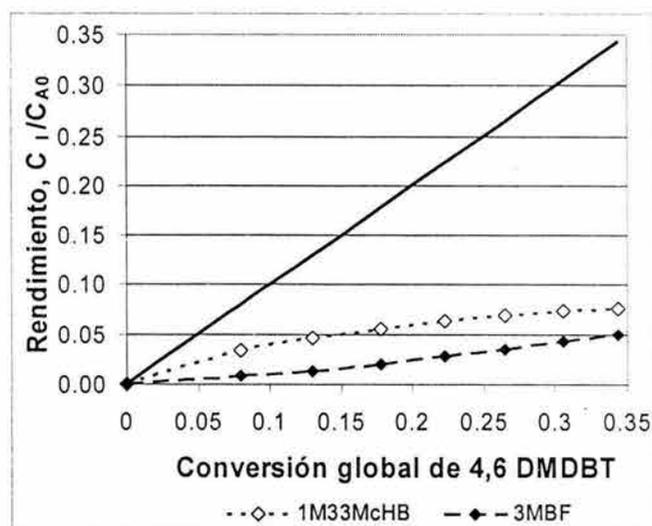


Figura II.27 Gráfica de rendimientos para la rama de reacción correspondiente a la hidrogenación del 4,6-DMDBT contra la conversión del 4,6-DMDBT sobre el catalizador Mo(0.9)F. Reactor intermitente, T=325 °C, P=68 atm.

⁹² Landau M.V., D. Berger, and M. Herskowitz, "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization" *Journal of Catalysis* **159** (1996) 236.

⁹³ Fierro J.L.G., R. Cuevas, J. Ramírez, A. López-Agudo "Activity and selectivity trends of F-modified NiMo catalysts in various hydrotreating (HDS/HDN, HYD) reactions" *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges* **100** 11-12 (1991) 945.

II.4.9.4 Comportamiento de la serie de catalizadores Mo(X)F en la reacción del 4,6 DMDBT

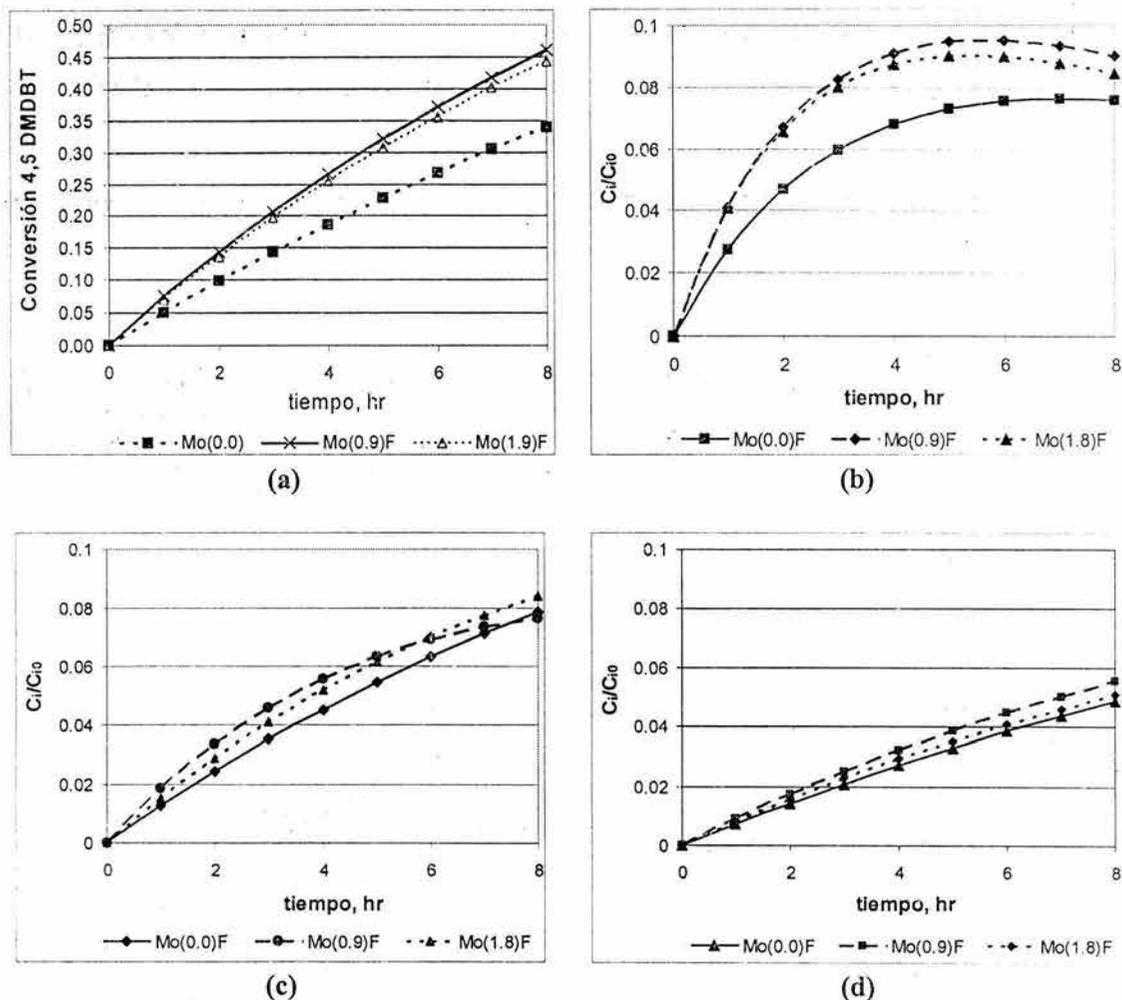


Figura II.28. Comportamiento para la conversión y distribución de productos en función del tiempo de reacción para la serie de catalizadores Mo(X)F: (a) Conversión global del 4,6 DMDBT, (b) Rendimiento a 4-MDBT (desmetilación), (c) Rendimiento a 1M33McHB (hidrogenación), (d) Rendimiento a 33DMDF (hidrogenólisis). Reactor Intermitente, T=325, P=68 Atm.

En la figura II.28 se muestra la distribución de los productos principales de las funcionalidades de hidrogenólisis, hidrogenación y desmetilación través del tiempo para los catalizadores de la serie Mo(X)F. **La mayor conversión se asocia al catalizador Mo(0.9)F**, seguido de cerca por el Mo(1.9)F. Como se puede observar, **el producto principal es el 4-MDBT** para todas las series, el segundo producto en importancia es el 1M33McHB y el tercer producto en los valores de rendimiento es el 33DMDF, que es el

producto de la hidrodesulfuración directa. Todos los otros productos de la reacción aparecen en menores proporciones.

II.4.9.5. Modelo cinético para la reacción de HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno

El esquema de reacción que se presentó en la figura II.23 se ajustó a un modelo cinético usando los resultados experimentales obtenidos y tomando en consideración que las reacciones se han identificado como de primer orden⁹⁴. Los resultados completos del ajuste estadístico pueden consultarse en el apéndice II. Aunque se logró un ajuste adecuado para todos los coeficientes cinéticos de la reacción, aquí sólo se muestra el ajuste para los coeficientes cinéticos de las reacciones primarias del esquema de reacción dado en la figura II.29, puesto que son las reacciones principales.

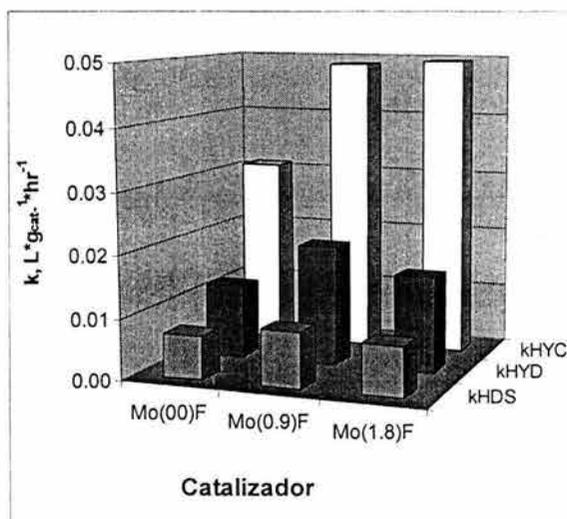


Figura II.29. Coeficientes cinéticos para las tres reacciones principales en el esquema del 4,6-DMDBT

En la desulfuración del 4,6-MDBT, la ruta de hidrogenación es más significativa que la hidrodesulfuración, aunque se debe señalar que ambas rutas llevan a productos desulfurados. Al igual que se observó en el caso del DBT, la actividad de ambas reacciones (HYD y HDS) aumenta con la presencia del flúor, pero se detecta un incremento de mayor magnitud para la ruta de hidrogenación. Esto está de acuerdo con un hecho señalado en la bibliografía de que los catalizadores de Mo/Al₂O₃ presentan

⁹⁴ Houalla, M., D.H. Broderic, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H Kwart, "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes catalyzed by sulfided CoMo/γ-Al₂O₃" *Journal of Catalysis* 61 (1980) 523.

características hidrogenantes. También, como en el caso del DBT, se observa que la HYD aumenta en mayor proporción que la HDS. Así mismo, deben notarse que para esta serie de catalizadores la relación de selectividad (S) entre los coeficientes cinéticos para HYD y HDS es mayor para la reacción bajo estudio (conversión del 4,6-DMDBT) respecto al DBT, lo cual está de acuerdo con lo reportado por Houalla et al⁹⁶.

Por otra parte, se observa cierta dependencia de la reacción de desmetilación con el contenido de flúor. Para otras reacciones ácidas, como la isomerización de ciclohexeno, también se han reportado comportamientos similares⁹⁵.

Para descartar que fuese una reacción sobre el soporte, se evaluó la actividad del soporte fluorado y no se encontró conversión alguna. Consecuentemente, estas propiedades ácidas están asociadas a la fase activa y no al soporte, pero guardan una relación con la presencia del flúor. Por otra parte, el predominio de la reacción de desmetilación es causado, al menos en parte, por el hecho de trabajar en reactor intermitente. Operando en reactor intermitente se espera un aumento continuado de la presión parcial del H₂S. Según Yang⁹⁶ dicho ácido sulfhídrico participa en una adsorción disociativa sobre los sitios activos, generando sitios ácidos Brønsted fuertes, capaces de la ruptura de los enlaces C-N e isomerizaciones en reacciones HDN.

⁹⁵ Fierro J.L.G. op.cit.

⁹⁶ Yang S.H., C.N. Satterfield, "Some effects of sulfiding of a NiMo/Al₂O₃ catalyst on its activity for hydrodenitrogenation of quinoline" *Journal of Catalysis* **81** (1983) 168.

S.H. Yang, C.N. Satterfield, "Catalytic hydrodenitrogenation of quinoline in a trickle-bed reactor. Effect of hydrogen sulfide" *Industrial and Engineering: Chemical Process Design and Development* **23** (1983) 20.

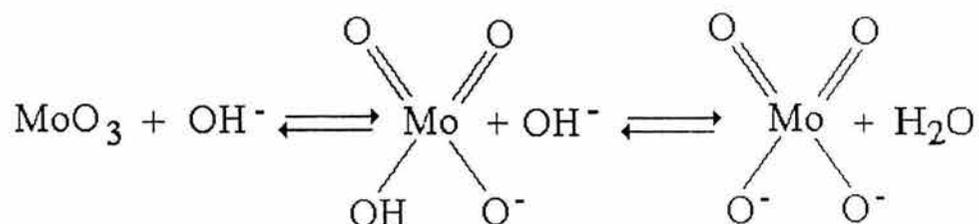
II.5 Discusión de resultados

Para tratar de explicar el comportamiento observado en la actividad catalítica de los catalizadores Mo(X)F, se realizará primeramente un análisis de la estructura del catalizador antes y durante la etapa de impregnación del metal base, que se iniciará con un resumen de los resultados de la caracterización del soporte y de los catalizadores de molibdeno sobre soportes modificados.

II.5.1 Especies de molibdeno presentes en las diferentes etapas de la preparación

II.5.1.1 Especies de molibdeno en la solución de impregnación

De acuerdo a la literatura⁹⁷, en las condiciones experimentales a las que se prepararon los catalizadores, pH=10.5 para todas las preparaciones, la única especie de molibdeno en solución es el MoO_4^{2-} , que presenta coordinación tetraédrica. Considerando lo anterior, las discusiones subsiguientes se centrarán en esta especie. El molibdato se forma a partir del equilibrio de disolución de MoO_3 .



II.5.1.2 Propiedades de los soportes modificados

Los cambios que induce la modificación del soporte con halógenos se discutieron ampliamente en el capítulo anterior. A continuación se expone un resumen de los resultados más relevantes en relación con la actividad catalítica, obtenidos acerca de la presencia de fases cristalinas, propiedades texturales, punto isoeléctrico y distribución de grupos hidroxilo.

XRD fue utilizada para determinar las fases cristalográficas de los compuestos. El análisis de los difractogramas XRD muestra la ausencia de algún compuesto químico

⁹⁷ Cotton F.A., G. Wilkinson, Química Inorgánica Avanzada, 2da Edición, LIMUSA. México, 1971, 970

entre el aluminio y los halógenos. Esto indica que, **a la escala de detección de la técnica, se obtiene una buena distribución de los halógenos sobre la superficie del soporte.**

Propiedades texturales. Se observa poca variación en el área específica del soporte y distribución de volumen de poros al adicionar diferentes cantidades de los halógenos al soporte. **Entonces los resultados de las propiedades texturales también indican que existe una buena dispersión de los halógenos.**

Punto Isoeléctrico (PIE). Se debe recordar que la presencia de los halógenos disminuye el PIE en el soporte. Durante la preparación de las muestras la carga predominante en la superficie del soporte es negativa y la relación de cargas negativas respecto a las cargas positivas remanentes aumenta con el contenido de halógeno en el soporte. Por ello, al tener en el proceso de impregnación una especie cargada negativamente en solución y al mismo tiempo la superficie del soporte con una carga también negativa, se esperaría, en principio, que ello diera lugar una mala dispersión de las especies de molibdeno precursoras de la fase activa. Con adiciones posteriores del halógeno se espera que la dispersión sea cada vez peor. Estos cambios en la dispersión del molibdeno se deben traducir en un aumento en el número de capas y la longitud de los cristales que forman la fase activa. Por lo tanto, **si sólo fuesen importantes las condiciones de preparación se deberían esperar, entonces, una disminución continua en la actividad de los catalizadores.**

FT-IR de los grupos hidroxilo. En el capítulo anterior se mostró que el flúor (y el cloro) substituye estequiométricamente a los grupos hidroxilo superficiales en la alúmina y se determinó que dicha substitución se produce preferentemente sobre los grupos hidroxilo más reactivos Ib y Ia.

A continuación se analizarán las repercusiones de estos hechos experimentales en los catalizadores Mo/Al₂O₃.

II.5.1.3 Especies de molibdeno en los precursores de los catalizadores (estudio bibliográfico)

Quizá la variable más importante respecto a las especies de molibdeno presentes en los catalizadores Mo/Al₂O₃ es la carga del metal en el catalizador. Tomando como base una alúmina “típica” con un área específica de aproximadamente 170-200 m²/g, la

bibliografía reporta que para bajos contenidos de óxido de molibdeno⁹⁸ (<3.0-4.2 % en peso de MoO₃, aproximadamente 0.5-0.9 átomos de Mo/nm²) predominan especies de molibdeno en coordinación tetraédrica (Mo^{VI}_T). A partir de 4.0 % en peso de MoO₃⁹⁹ (0.8 átomos de Mo/nm²) y hasta 8.2 % en peso⁹⁹ (1.6 átomos de Mo/nm²) aparecen, además de las especies de Mo tetraédricas, las especies de molibdeno en coordinación octaédrica (Mo^{VI}_O). Cuando se agregan cargas mayores del metal base, se tiene un incremento en la proporción de las especies de Mo^{VI}_O respecto de las tetraédricas. En estos catalizadores se ha identificado que la monocapa teórica de metal base está en 2.8 átomos de Mo/nm², valor correspondiente a 12-14 % en peso como MoO₃. Cuando se excede dicha carga de molibdeno, aparece óxido de molibdeno segregado. Conviene aclarar que una mala preparación también genera MoO₃ segregado.

Para los catalizadores que se prepararon en el presente estudio, (10% de Mo en peso, área específica de 230 m²/g) se tiene una carga de 2.7 átomos de Mo/nm². **Por lo tanto, de acuerdo a la revisión bibliográfica arriba realizada, en los catalizadores preparados deben existir especies de molibdeno tetraédricas, octaédricas y eventualmente puede existir MoO₃ segregado.**

A continuación se resumen y discuten los resultados de la caracterización realizada sobre las fases oxidadas de los catalizadores Mo(X)F utilizando las técnicas de XRD, propiedades texturales y TPR.

II.5.1.4 Efecto de la presencia de los halógenos en la superficie de la alúmina sobre las especies de molibdeno

XRD. Utilizando XRD no se detectan la presencia de fases cristalográficas de óxido de molibdeno. Pero, se detecta una disminución en la intensidad de los picos asociados a la alúmina, con y sin modificador. Ambos efectos pueden atribuirse a **la presencia de cristales menores a 30 Å de alguna especie de molibdeno recubriendo la superficie de la alúmina.**

⁹⁸ Dufresne, P., E. Payen, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, "Study of nickel-molybdenum-γ-aluminum oxide catalysts by x-ray photoelectron and Raman spectroscopy. Comparison with cobalt-molybdenum-γ-aluminum oxide catalysts" *The Journal of Physical Chemistry* **85** (1981) 2344.

⁹⁹ Medema, J., C. van Stam, V.H.J. de Beer, A.J.A. Konnings, D.C.J. Konnisberger, "Raman spectroscopic study of Co-Mo/γ-Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **53** (1978) 386.

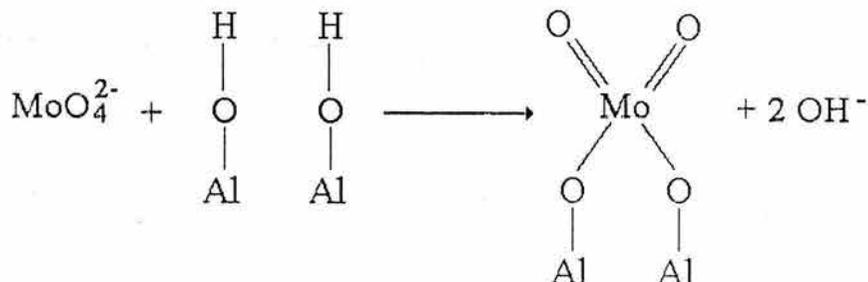
Propiedades texturales. La información obtenida es que la adición de molibdeno a la alúmina disminuye el área superficial, el volumen de poros y también ligeramente el promedio en el diámetro de poros. Este resultado también puede explicarse considerando que **la distribución de los posibles microcristales de alguna especie de molibdeno es homogénea.** Pero los cambios en las propiedades texturales de los soportes que resultan de la incorporación de halógenos son menores a los causados por la adición del molibdeno.

Las técnicas anteriores prueban que hay una preparación adecuada de los precursores de los catalizadores al nivel de microescala (hasta 500 Å).

TPR. Con esta técnica se comprueba que existen las especies de molibdeno pronosticadas a partir de la revisión bibliográfica, **pero hay una variación en la proporción de cada una las especies de molibdeno causada por la adición del flúor (o cloro).** A continuación se estudian las causas de dichos cambios.

II.5.1.5 Anclaje de las especies molibdato a la alúmina en fase oxidada

Se considera que los grupos superficiales OH son los responsables de las interacciones entre los molibdatos y la superficie de la alúmina. En la literatura existen varios esquemas para explicar los modos de interacción entre el molibdato (especie de molibdeno en nuestras soluciones, MoO_4^{2-}) y los grupos hidroxilo en la superficie de la alúmina. Por ejemplo, Dufaux et al.¹⁰⁰ presentaron el siguiente esquema basándose en la liberación de OH^- durante el proceso de interacción de óxidos hidratados con aniones y la naturaleza multidentada de los aniones molibdato:



¹⁰⁰ Dufaux M., M. Che, C., J. Naccache, *Journal of Chemistry Physics* 67 (1970) 527.

II.5.1.6 Papel de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica en los catalizadores

En un artículo enfocado a dilucidar las interacciones existentes entre las especies de molibdeno y los grupos hidroxilo superficiales de la alúmina, Okamoto e Imanaka¹⁰¹ realizaron preparaciones con contenidos de molibdeno menores al 4% en peso (0.9 átomos de molibdeno/nm²). Para contenidos tan bajos se espera que las especies de molibdeno existentes sean predominantemente Mo en coordinación tetraédrica. **Los autores determinaron que se produce una reacción de los aniones molibdato con los hidroxilos básicos.**

Por otra parte, se ha determinado que los catalizadores preparados con contenidos de 4% en peso de MoO₃ (0.8 átomos de molibdeno/nm²) presentan una actividad en HDS cercana a cero. Como ya se ha explicado antes, se ha llegado a la conclusión de que las especies oxidadas de molibdeno predominantes en catalizadores con carga tan baja tienen una coordinación tetraédrica. Se ha determinado que estas especies están principalmente aisladas¹⁰² y para explicar su actividad tan baja existen dos propuestas: a) Que las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica son difíciles de sulfurar; se ha llegado a esta conclusión utilizando análisis químico¹⁰³, XPS¹⁰⁴, TPS¹⁰⁵ y espectroscopia láser Raman¹⁰⁶; y b) Que aunque se sulfuran dan lugar a especies no activas. De cualquier manera y el fines de este trabajo, la conclusión importante es: **las especies de molibdeno oxidadas en coordinación tetraédrica dan lugar a especies sulfuradas no activas en HDS.**

¹⁰¹ Okamoto Y., T. Imanaka, "Interaction chemistry between molybdena and alumina: infrared studies of surface hydroxyl groups and adsorbed carbon dioxide on aluminas modified with molybdate, sulfate, or fluorine anions" *the Journal of Physical Chemistry* **92** (1988) 7102.

¹⁰² Iannibello A., S. Marengo, F. Trifiro, P. L. Villa, In *Preparation of Catalysts II* Delmon, B., Grange, P., Jacobs, P., Poncelet, G., Eds.; Elsevier: Amsterdam (1979); 65.

¹⁰³ Chung K.S., F. E. Massoth, "Studies on molybdena-alumina catalysts: VIII. Effect of cobalt on catalyst sulfiding" *Journal of Catalysis* **64** (1980) 332.

¹⁰⁴ Okamoto Y., H. Tomioka, H. Imanaka, S. Teranishi, "Surface structure and catalytic activity of sulfided MoO₃/Al₂O₃ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities" *Journal of Catalysis* **66** (1980) 93.

¹⁰⁵ Arnoldy P., J.A.M. van der Heijkant, G.D. de Boek, J.A. Mouljin, "Temperature-programmed sulfiding of MoO₃/Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **92** (1985) 35.

¹⁰⁶ Schrader G.L., C.P. Cheng, "In situ laser Raman spectroscopy of the sulfiding of Mo/γ-Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **80** (1983) 369.

II.5.2 Efectos de la presencia del flúor sobre las especies de molibdeno presentes en catalizadores Mo/Al₂O₃

Tomando en consideración que los catalizadores se prepararon por impregnaciones sucesivas, primero el flúor y a continuación el molibdeno, la substitución de los grupos hidroxilo por iones halógeno en los catalizadores tiene como consecuencia:

a) La disminución de los sitios de anclaje, identificados como los grupos OH, para los aniones molibdato. Al disminuir los sitios de interacción entre el soporte y el metal, se debe promover la formación de especies poliméricas y, finalmente, si la substitución es muy extensa, MoO₃ segregado.

b) Los grupos hidroxilo más básicos han sido substituidos de manera casi completa. Se espera que durante la preparación de los catalizadores exista una competencia entre los aniones fluoruro y molibdato por los hidroxilos básicos; pero de acuerdo a la preparación, cuando se adiciona el molibdeno los grupos hidroxilos más reactivos ya están ocupados por el flúor.

Dada la competencia existente por los hidroxilos básicos entre los iones molibdato y fluoruro, se puede teorizar que ocurre lo siguiente:

Uno de los efectos principales que resulta de la adición flúor a la alúmina debe ser la desaparición de las especies tetraédricas del molibdeno que se forman por la reacción con los grupos OH más reactivos.

Por tanto, al disminuir los sitios de interacción fuerte del molibdeno con el soporte, se evita la formación de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica y se aumenta el número de especies octaédricas, que posteriormente participaran en la formación de la fase activa.

A continuación se probara que ocurre efectivamente. Para ello es importante que en el presente estudio se determinen las variaciones en la relación de especies Mo^{VI}_T/Mo^{VI}_O presentes en la fase oxidada de los catalizadores en función del contenido de flúor. Esta relación entre especies de Mo puede evaluarse, en principio, con diversas técnicas:

1. Siguiendo por FT Raman la relación de intensidades de las bandas asignadas a los enlaces Mo=O, típico de especies Mo terminales, (360, 970 cm⁻¹) con respecto a la banda

Mo-O-Mo, asociadas a especies de MoO_x ($320, 940 \text{ cm}^{-1}$)¹⁰⁷. Pues, cuanto mayor sea dicha relación, mayor es el número de especies tetraédricas respecto a las octaédricas. Sin embargo, como ya se indicó en la parte experimental, la intensa fluorescencia de las muestras impidió realizar este análisis.

2. Mediante espectroscopia electrónica de reflectancia difusa (DRS) se observan señales correspondientes a las especies de $\text{Mo}^{\text{VI}}_{\text{T}}$ (225-240 y 250-280 nm)¹⁰⁸ y $\text{Mo}^{\text{VI}}_{\text{O}}$ (225-240 y 290-330 nm)¹⁰⁹, pero su proximidad hace difícil la identificación respectiva.

3. La caracterización por TPR también permite, en principio, diferenciar las especies tetraédricas de las octaédricas. Con esta técnica hay, sin embargo, el problema de que la zona de la segunda reducción de las especies de Mo octaédricas está ocurriendo cuando comienza la reducción de las especies tetraédricas. No obstante, los experimentos aquí realizados (ver sección II.4.7) con esta técnica de caracterización han permitido observar un aumento cualitativo en las especies $\text{Mo}^{\text{VI}}_{\text{O}}$.

4. Por último, basándose en la analogía de los sistemas de W y Mo, y en estudios de FT-IR han demostrado que las bandas de estiramiento del enlace $\text{W}=\text{O}$ en las especies de wolframilo (=W=O)¹¹⁰ se localizan en $\sim 1000 \text{ cm}^{-1}$, región fundamental, y $\sim 2000\text{-}2100 \text{ cm}^{-1}$ (con el máximo de la banda en 2050 cm^{-1}), región de sobretonos. Si bien no existe literatura sobre el tema, G. Busca¹¹¹ sugirió que los enlaces equivalentes $\text{Mo}=\text{O}$ deberían presentarse en la misma zona. En este caso particular, si bien los enlaces oxígeno-metal en la región fundamental no pueden observarse directamente debido a la presencia de enlaces Al-O en la misma zona, alta relación señal-ruido en esa zona y al tipo de ventana usada, se buscó la presencia del sobretono del enlace $\text{Mo}=\text{O}$ alrededor de los $1900\text{-}2000 \text{ cm}^{-1}$. Y, efectivamente, se localizó la banda del sobre tono entre 1970 y 2050 cm^{-1} , con un máximo en 2030 cm^{-1} . Los resultados se muestran en la figura II.30. En ella se observa que **al incorporar F o Cl disminuye la intensidad de la banda**

¹⁰⁷ Knözinger H., H. Jeziorowski, "Raman Spectra of Molybdenum Oxide supported on the surface of aluminas" *The Journal of Physical Chemistry* **82** 18 (1978) 2002.

¹⁰⁸ Praliaud H., "Diffuse Reflectance spectra of Molybdena ions supported by magnesia, γ -alumina or silica" *Journal of Less Common Metals* **57** (1977) 387.

¹⁰⁹ Praliaud H., op. cit.

¹¹⁰ A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, "Vibrational and spectroscopic study of $\text{WO}_3/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalyst precursors" *Langmuir* **14** (1998) 630.

¹¹¹ G. Busca, comunicación personal.

localizada entre 1950 y 2075 cm^{-1} en IR. debido a la desaparición cuantitativa de enlaces $\text{Mo}=\text{O}$, cuya formación está asociada al molibdeno tetraédrico (Mo_T), de lo que se deduce, por tanto, que se produce un descenso en la población de estas últimas especies.

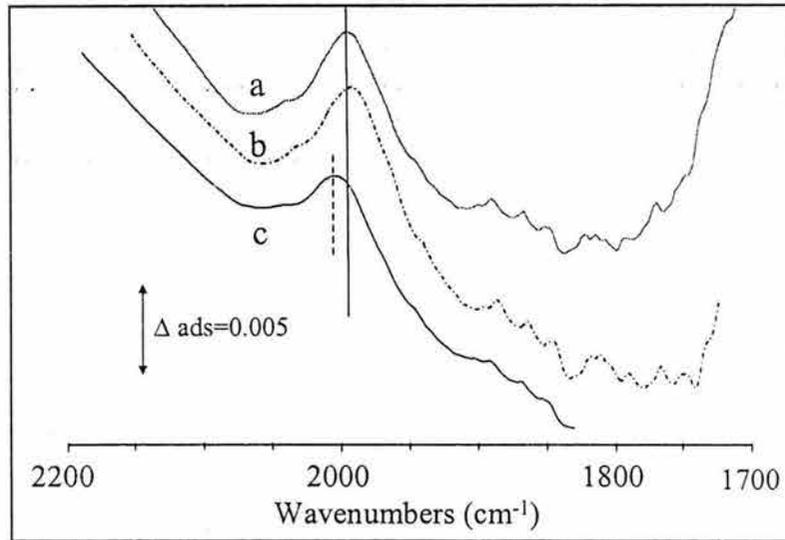


Figura II.30. Espectro de IR en la región de 1700 a 2200 cm^{-1} para diversos catalizadores: a) $\text{Mo}(0.0)$, sin modificar, b) $\text{Mo}(1.2)\text{Cl}$, y c) $\text{Mo}(1.82)\text{F}$.

Estos resultados junto con los de TPR (ver sección II.4.7) comprueban la validez de la hipótesis planteada:

Al adicionar flúor a la alúmina se inhibe la formación de las especies de molibdeno en coordinación tetraédrica que se forman por interacción con los grupos OH más reactivos.

Este efecto se detecta desde las adiciones iniciales de F, pues en el soporte con 0.2% en peso de este halógeno ya existe un aumento en la cantidad de especies poliméricas y segregadas, determinado por TPR (figuras II.8 y II.9, páginas 62 y 64). Sin embargo, aún para el catalizador $\text{Mo}(0.9)\text{F}$ no se han substituido todos los grupos hidroxilo más reactivos, de tal manera que aún quedan hidroxilos de 3775 cm^{-1} , tipo IB en el modelo de Knözinger (ver figura I.19, pág. 43). Más aún, de los datos que se discutieron en la sección II.5.1.3 (pág. 92) se puede deducir que el contenido máximo de especies tetraédricas se encuentra alrededor de 0.8-0.9 átomos de molibdeno/ nm^2 . Con este

número se esperaría un aumento de aproximadamente el 30% en la conversión de HDS. Pero el aumento logrado en actividad es mayor, como se discutirá a continuación.

II.5.3 Efecto de la presencia del F (Cl) en la actividad

El comportamiento, en cuanto a actividad catalítica, de un microcristal de sulfuro de molibdeno depende de una serie de interacciones complejas. Para entender mejor éstas, se acostumbra a dividir los efectos en dos tipos: electrónicos y de dispersión. Si bien esta clasificación es puramente un apoyo, se sigue utilizando como una simplificación útil. No obstante, en realidad los efectos no pueden separarse.

En la sección de antecedentes se planteó que en la bibliografía existen dos teorías para explicar el aumento de actividad causado por la presencia del flúor en catalizadores de hidrotratamiento. La primera de ellas señala que, debido al efecto inductivo electrónico que ejerce el átomo de F al retirar la carga del entorno que lo rodea, aumenta la acidez de los sitios activos del sulfuro de Mo y, por tanto, incrementa la actividad para la hidrogenólisis de los enlaces C-S; esta serie de eventos fue identificada como un “efecto inductivo”. La segunda teoría postula que el aumento de actividad se encuentra relacionado con el incremento de la dispersión de la fase activa. A continuación se discutirá sobre ambas teorías.

II.5.3.1. Presencia de efectos inductivos debidos a la presencia de halógenos en los precursores oxidados

Jirátova y Kraus¹¹², además de Massoth¹¹³, sugieren que el F aumenta la “calidad” de los sitios activos en el sulfuro de molibdeno debido al *efecto inductivo* del F en la alúmina.

Con la finalidad de probar esta aseveración, en la presente memoria se estableció primeramente la presencia del citado efecto en los soportes halogenados. Para ello en el capítulo anterior, se midió la adsorción de CO₂, que fue seguida con FT-IR, estudiando la región de 2340 a 2400 cm⁻¹ asignada a adsorción de las especies lineales de CO₂. Estas

¹¹² Jirátova K., M. Kraus, “Effect of support properties on the catalytic activity of HDS catalysts” *Applied Catalysis* 27 (1986) 21.

¹¹³ Mickiukiewics, J., A. Qader, F.E. Massoth, “Studies of Molybdena-alumina catalysts: XV Effect of fluorine modified alumina on the catalytic properties” *Applied Catalysis* 49 (1989) 247.

especies se forman sobre los sitios aluminio-CUS o sitios Lewis. Un aumento de la fuerza en dichos sitios tiene como consecuencia una mayor atracción para el CO_2 , que se traduce en el acortamiento del enlace respectivo, lo cual debe dar lugar a un desplazamiento del máximo de la banda de absorción. **Un efecto electrónico con esas características se observó únicamente en el soporte con 1.9% en peso de F.** Esto prueba que el efecto inductivo del F sobre la alúmina es detectable por FT-IR; pero sólo a partir del contenido máximo de modificador que suelen tener los catalizadores de hidrotreamiento.

Una vez identificado que este efecto inductivo únicamente se detecta en el soporte con altos contenidos de halógeno, se buscaron indicios de este efecto en los precursores oxidados. El efecto inductivo debe presentar, a su vez, una “firma característica” en la zona del sobretono para el enlace $\text{Mo}=\text{O}$. El comportamiento esperado sería el siguiente: si el efecto electrónico del F sobrepasara la esfera de interacción de sus vecinos inmediatos, llegaría a afectar a algún átomo de molibdeno; lo que a su vez afectaría al oxígeno que tiene inmediatamente encima. Dicha información puede obtenerse del análisis de la figura II.23. Además del ya comentado descenso en el número de especies tetraédricas, se observa que los espectros, cuando está presente alguno de los halógeno, no son simétricos; lo que sugiere la posibilidad de la existencia de dos especies distintas (dos enlaces $\text{Mo}=\text{O}$ con diferente fuerza). Por otra parte, los máximos de las bandas pasan de 2005 cm^{-1} , en el soporte sin modificar y modificado con cloro, hasta 2015 cm^{-1} para el soporte con la máxima cantidad de flúor. Estas mediciones prueban que existe un efecto electrónico inducido por la presencia del F, al menos en las fases oxidadas, pero solamente cuando se adicionan grandes cantidades del flúor. Analizando con mayor detalle este comportamiento se tiene que: el desplazamiento a mayores longitudes de onda se interpreta como un alargamiento de la longitud del enlace $\text{Mo}=\text{O}$; a su vez este alargamiento se explica porque los enlaces Al-O-Mo se acortan; este acortamiento es producido porque se retira carga de las especies de Mo_T . Pero dado que el enlace Al-O-Mo es más corto, ello indica que es en realidad más fuerte.

Como ya se señaló, el efecto inductivo se observa únicamente para las muestras con altos contenidos de flúor; y que éstos están fuera de la carga óptima de los catalizadores de HDS. Además, los resultados indican que una mayor interacción soporte-fase oxidada lleva a especies que se sulfuran más difícilmente. Por ello **se puede concluir que el**

efecto inductivo se detecta a altas contenidos de flúor y adicionalmente, de acuerdo a la discusión anterior, se traduciría en que las especies tetraédricas remanentes serían más difíciles de sulfurar y entonces no participarían en el número de sitios activos y, por lo tanto, en la actividad catalítica final.

II.5.4 Efecto de la presencia de halógenos en la dispersión de la fase activa en los catalizadores de hidrotratamiento

Una vez excluida la posibilidad de un efecto inductivo para los contenidos de F aquí utilizados, se analiza el efecto de la presencia del flúor sobre la dispersión del Mo.

Al analizar los resultados de HREM, sección II.4.8, se estableció la dificultad de utilizar el término de dispersión tal y como se utiliza en la bibliografía sobre el tema. De la manera tradicional en que se suelen presentar los resultados de HREM, en esta sección se reporta una estadística descriptiva de los valores promedios para las longitudes (l) y el número de capas (n); y en algunos casos también se reporta una distribución de cristales en cuanto a su longitud y su número de capas, pero no se explica la relación de estas variables con la actividad. Como ya se adelantó, el problema podría solucionarse al utilizar un modelo geométrico.

Por otra parte, si se consultan los esquemas de reacción para DBT y 4,6-DMDBT se puede comprobar que se producen varios productos y algunos de ellos todavía contienen azufre; por lo tanto, la conversión global no puede utilizarse para describir la actividad de esas reacciones. Se considera más adecuado tratar de explicar la conducta de este tipo de catalizadores para las diversas funcionalidades: hidrogenólisis (HDS), hidrogenación (HYD) y la hidrodesintegración (HYC). Para ello utilizaremos los coeficientes cinéticos que se determinaron en las secciones II.5.5.1 para DBT y II.5.5.2 para 4,6-DMDBT.

II.5.4.1 Microscopia electrónica de alta resolución (HREM) y los modelos geométricos

La información base que se utilizará, junto con el modelo geométrico, es la misma usada para construir las curvas de distribución de longitudes y capas de los cristales, tales como las que se muestran en las figuras II.10 y II.11. La propuesta de combinar la HREM con un modelo geométrico consiste en:

1. Suponiendo que los cristales presentan una forma hexagonal (porque es la termodinámicamente más estable¹¹⁴), se puede estimar el número de átomos de molibdeno en los bordes, las esquinas y el total de átomos de molibdeno por cristalito, si se conocen los datos de longitud (l) y el número de capas (n) de ese cristal. Esto se logra cuando se mide cada uno de los cristales.
2. Para cada cristal y con los modelos geométricos, que se enuncian a continuación, se identifican los posibles sitios activos del cristal y se les asigna la funcionalidad propia del modelo.
3. Se realiza la sumatoria del número de sitios de cada tipo para las mediciones realizadas.
4. El número total de sitios se normaliza utilizando el área de soporte observada en la micrografía respectiva.

Así, pues, la propuesta enunciada significa agrupar los datos por cristal y no únicamente las distribuciones de n y l.

Por otra parte, debe tomarse en consideración que al utilizar la HREM, junto con modelos geométricos del cristal, se evalúa el número máximo posible de sitios para la reacción elegida, es decir se realiza un conteo de cada tipo de sitios y normalmente no todos ellos son activos al mismo tiempo.

II.5.4.1.1 Elección del modelo geométrico de la fase activa en los catalizadores de Mo

Para elegir el modelo geométrico del cristal se probaron los más utilizados en la bibliografía: el modelo de la capa superior de Kasztelan¹¹⁵ y el "rim and edge" de Chianelli¹¹⁵. Ambos modelos toman en consideración resultados experimentales acumulados, que señalan que los molibdenos en los planos basales no están accesibles a los reactivos, pues están ocupados por un átomo de azufre. Entonces, se ha determinado que los sitios activos en el microcristal de sulfuro de molibdeno se encuentran en los

¹¹⁴ S. Kasztelan, H. Touihouat, J. Grimlot, J.P. Bonelle, "A geometrical model of the active phase of hydrotreating catalysts" *Applied Catalysis* **13** (1984) 127.

¹¹⁵ M. Daage, R. R. Chianelli, "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model" *Journal of Catalysis* **149** (1994) 414.

bordes (edge) de los cristales, empero diferentes posiciones del Mo se traducen en diferentes funcionalidades.

En la figura II.31 se representan ambos modelos. En el modelo de Kasztelan¹¹⁵ se dice que únicamente los sitios de la capa superior son activos. Y en dicha capa superior los sitios de las esquinas realizan la reacción de HDS, y los sitios en las orillas son activos para la HYD. El modelo de “rim and edge” de Chianelli¹¹⁶ propone que todos los sitios en las orillas son activos. De esos sitios, los que se localizan en el canto o filo superior e inferior del cristal (rim) son activos en HDS; mientras los sitios en las orillas son sitios de HYD.

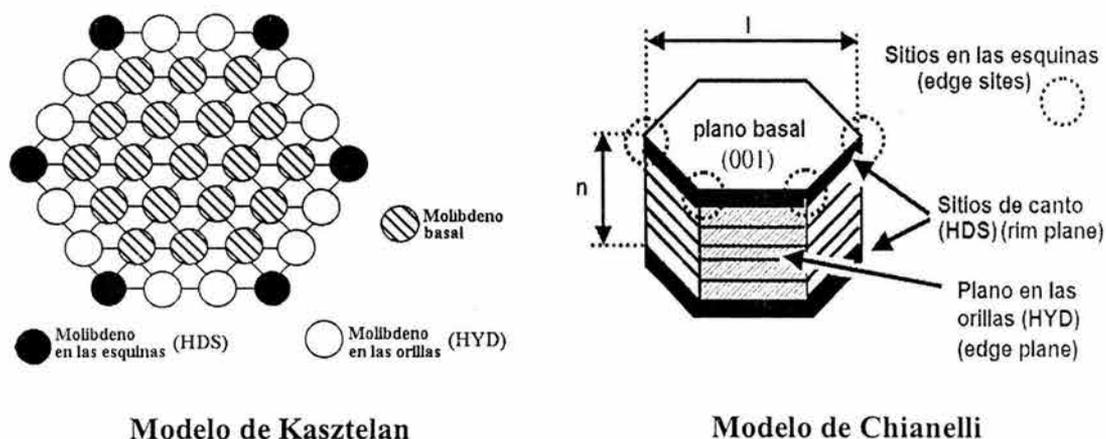


Figura II.31 Representación de los modelos geométricos para los sitios activos en el cristal de MoS₂.

A continuación se muestran los resultados de esta propuesta y la aplicación a cada uno de los modelos y sus predicciones de los diferentes tipos de sitios. Primero se presentan los resultados para un modelo de “capa superior”, originalmente propuesto por Kasztelan, en la figura II.32.

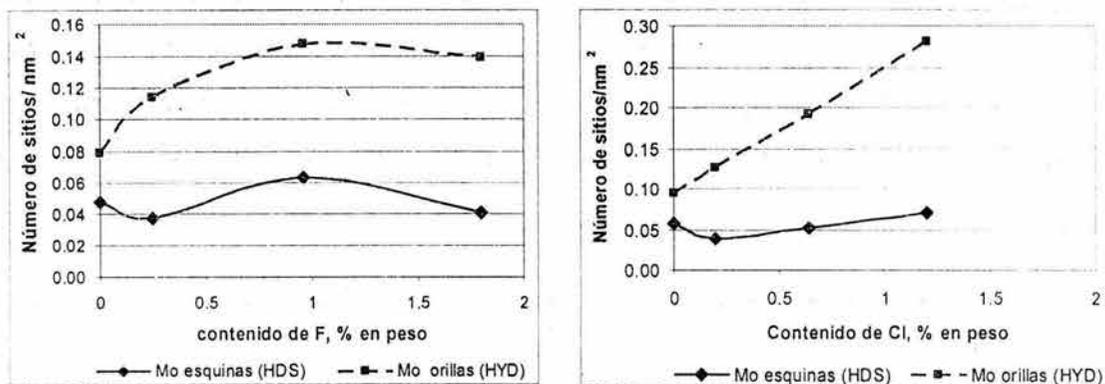


Figura II.32. Variación pronosticada por el modelo de Kasztelan del número de sitios de molibdeno para HDS y HYD en función del contenido de modificador (F o Cl) en los catalizadores Mo

Y en la figura II.33 pueden observarse los resultados de la variación del número de sitios para el modelo "rim and edge" propuesto por Chianelli.

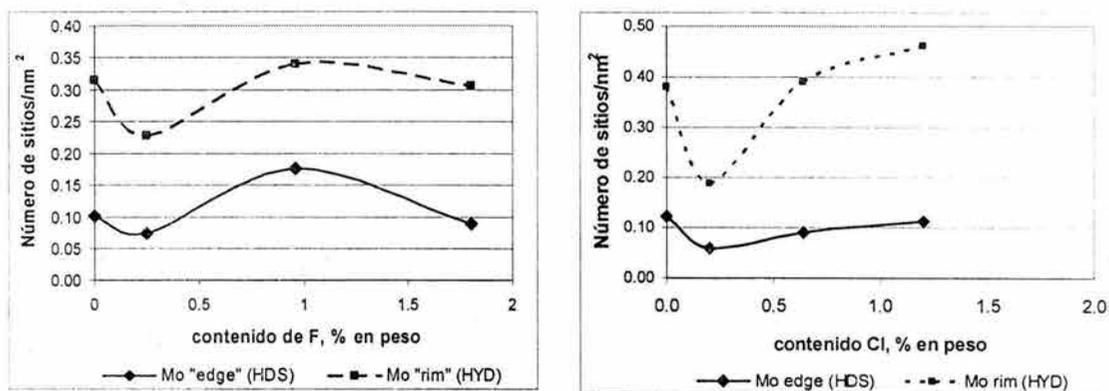


Figura II 33. Variación pronosticada por el modelo de Chianelli del número de sitios de molibdeno para HDS e HYD con el contenido de modificador para las series de catalizadores de ambos halógenos.

La comparación de las figuras II.32 y II.33 muestra que en este caso los modelos pronostican distribuciones de sitios distintas. Respecto al modelo "rim and edge", se aprecia que una pequeña adición de flúor (catalizador Mo(0.2)F) causa una disminución en el número de sitios en los cantos y laterales, con el subsiguiente aumento en los sitios de HDS y HYD. Alrededor del 1.0% de flúor se encuentra un máximo en el número de

ambos tipos de sitios. Finalmente, adiciones posteriores causan un descenso en el número de sitios.

Para facilitar la comparación se exhiben a continuación los resultados del ajuste de los coeficientes cinéticos para las reacciones del DBT y 4,6-DMDBT sobre la serie de catalizadores modificados con F.

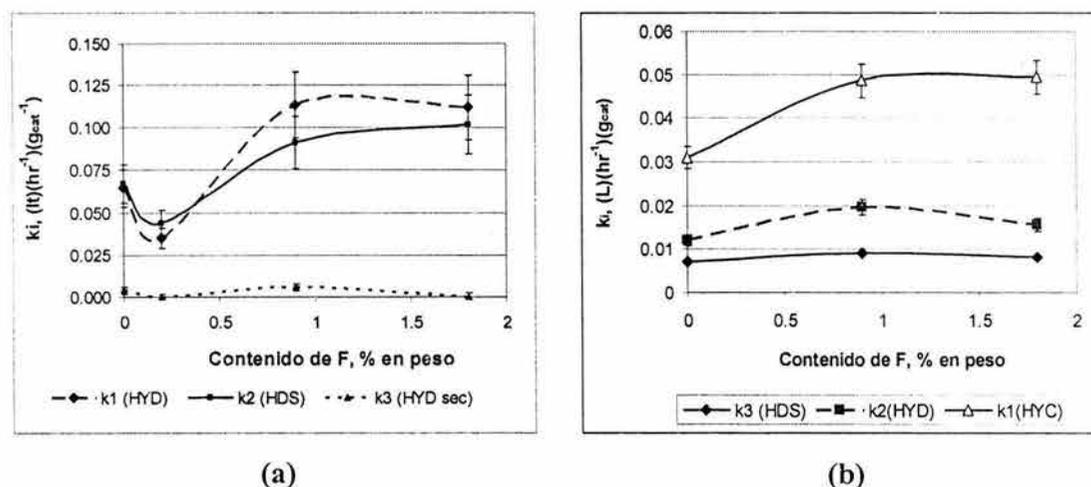


Figura II.34. Ajustes de los modelos cinéticos para las reacciones de (a) HDS de DBT y (b) 4,6-DMDBT, respectivamente, para el caso de la serie de catalizadores Mo(X)F.

Se puede observar que el comportamiento cinético concuerda con el modelo geométrico propuesto por Chianelli. Así, dicho modelo muestra que el número de los posibles sitios de hidrogenación es mayor que el de los de HDS y siguen tendencias similares a las de las reacciones de HDS y HYD de ambas moléculas modelo utilizadas.

Las ventajas del uso de un modelo geométrico de la fase activa sobresalen inmediatamente. El análisis puramente estadístico de los resultados de HREM no mostraba una tendencia clara, en cambio al aplicar un modelo geométrico a las mismas mediciones resalta enseguida que, primero existe un descenso en número de sitios totales de hidrogenación e hidrosulfuración y, a continuación, un aumento en el número de ambos sitios.

Parecería entonces que los efectos pueden explicarse con cambios en la dispersión. Para comprobar lo anterior se puede realizar todavía otro análisis adicional, procediendo de la siguiente manera:

Supongamos que el único efecto que puede presentarse es debido a la dispersión. Si esta hipótesis es cierta, al graficar el número de sitios en determinada posición (la que se asocia con la finalidad en estudio) contra el valor del coeficiente cinético para esa reacción se debe de obtener una línea recta, puesto que k es una función del número de sitios.

Por el contrario, si existiese algún efecto de tipo electrónico (como el *efecto inductivo*, ya revisado), se debería observar una desviación del comportamiento lineal. En principio el F es una base más dura que el Cl y, además, se incorpora una cantidad molar mayor en la superficie de la alúmina. Por lo tanto, la mencionada desviación debe presentarse preferentemente en el caso del F y debe ser mayor a contenidos altos de este modificador. Nótese que si este efecto es positivo (v.g. el efecto electrónico genera sitios más activos), las desviaciones al comportamiento lineal ocurrirían en la parte superior de la línea. Si, por el contrario, debido a la electronegatividad del flúor los compuestos orgánicos se adsorben más fuertemente en los sitios activos (ocupándolos más tiempo), los puntos deben de caer en la parte inferior de la línea.

En la figura II.35 se muestran estas gráficas para la hidrogenólisis (HDS) y para la hidrogenación (HYD) para las dos series de catalizadores. También se presentan los errores estadísticos asociados a la determinación de los coeficientes cinéticos.

Dentro del error experimental, los puntos presentan una tendencia lineal. En ambos casos, y tomando en consideración los errores estadísticos, el punto que más se desvía es el del catalizador con 0.96 % en peso de F. Sin embargo, el punto con 1.82 % se encuentra más próximo al comportamiento lineal y se localiza al otro lado de la línea.

Por lo tanto, se concluye que con las medidas aquí realizadas no es posible establecer la presencia de algún tipo de “efecto inductivo” provocado por el flúor en los catalizadores y, por el contrario, se puede establecer que la presencia del F altera la dispersión del Mo en los catalizadores. En realidad los cambios en la “dispersión” son cambios en la relación de sitios disponibles para las diferentes funcionalidades de un catalizador basado en MoS₂.

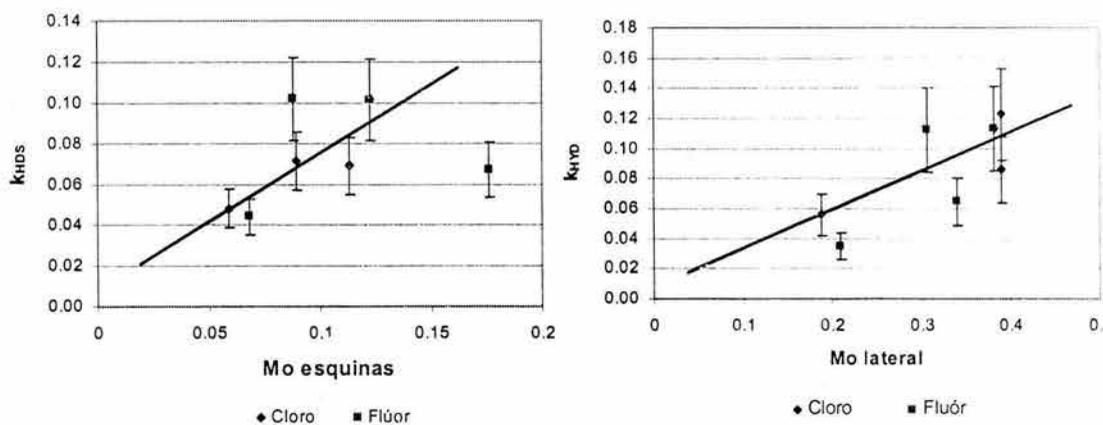


Figura II.35. Comparación del coeficiente cinético para las reacciones de HDS e HYD con los sitios asociados.

Conclusiones

Resumiendo los resultados obtenidos hasta el momento, se concluye que la adición de los halógenos a los catalizadores Mo/Al₂O₃ produce diferentes efectos, que deben de ser considerados:

1. La adición de halógenos causa un descenso en el punto isoelectrico de la alúmina. Este descenso en el PIE y el hecho de que al pH de impregnación utilizado la única especie de molibdeno en solución es el ión molibdato (MoO₄²⁻) conduce a una mala dispersión de la fase activa y, por consiguiente, a un descenso en el número de sitios activos. Al parecer este efecto es el predominante a pequeñas adiciones de halógeno.

2. La sustitución previa, por la adición de F, de los grupos hidroxilo más reactivos del soporte disminuye la cantidad de especies de molibdeno tetraédricas en los precursores oxidados, (lo que fue probado por los resultados de TPR y FT-IR de la región de los sobretonos del Mo) que son especies difíciles de sulfurar y, por consiguiente, no participan en la formación de especies catalíticamente activas. Por lo tanto, el decremento en dichas especies lleva a una mayor cantidad de molibdeno en coordinación octaédrica, que es fácilmente sulfurable, y por ello a un aumento en el número de sitios activos.

3. Subsiguientes sustituciones de los grupos hidroxilo por halógenos disminuyen los sitios de posible anclaje del Mo. Si la sustitución es lo suficientemente extensa, las especies remanentes en solución de Mo llevan a la formación de molibdeno segregado, en forma de MoO₃, es decir, a una pérdida de la dispersión desde las etapas de secado y calcinación de los catalizadores. Esta es la causa más probable de la caída de actividad en el catalizador Mo(1.8)F. Esta caída en la dispersión fue determinada por HRTEM y el modelo geométrico del cristal.

4. El aumento en la proporción de molibdeno sulfurable lleva a un aumento en el apilamiento de los microcristales de MoS₂, mejorando la ruta de HYD, especialmente para el catalizador Mo(0.9)F.

Capítulo III

Catalizadores NiMo/Al₂O₃ modificados con F o Cl

III.1 Resumen

Este capítulo se centra en el papel que desempeña el flúor (o el cloro) en la actividad de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ preparados por el método de impregnación simultánea en medio básico. Los resultados presentados en los capítulos anteriores fueron peldaños necesarios para entender el efecto de ambos modificadores en los catalizadores de hidrotratamiento. En los capítulos previos se ha revisado de manera extensiva el efecto que la adición del flúor tiene: primero sobre la alúmina y después sobre los catalizadores con solo molibdeno. En este capítulo se analiza el efecto de adicionar F o Cl a la alúmina usada como soporte de catalizadores de NiMo.

Los catalizadores se caracterizaron en sus fases oxidadas por determinación del área específica y distribución de volumen de poros por adsorción física de N₂, microanálisis químico, DRX, y TPR. También se caracterizaron las fases sulfuradas por quimisorción dinámica de NO y HRTEM. Finalmente, se realizó la evaluación catalítica de la reacción de HDS del DBT y el 4,6-DMDBT.

Una vez adicionados el níquel y el molibdeno al soporte se determinó que las adiciones de halógeno no alteran en gran medida las propiedades texturales. El XRD muestra que los cristales de MoO₃ presentan tamaños menores a 50 Å, la presencia de nanocristales fue confirmada por HRTEM. Con TPR se demuestra que la proporción de Mo_O/Mo_T aumenta conforme se adiciona flúor. Por otra parte, los resultados de HRTEM muestran que existe un mayor número de nanocristales de MoS₂. Para las reacciones evaluadas se determinaron los coeficientes cinéticos de las funcionalidades presentes. El comportamiento de estos coeficientes puede explicarse como variaciones en la dispersión con la utilización del modelo geométrico de Chianelli del cristal de MoS₂.

III.2 Antecedentes

Hay relativamente pocos estudios en la bibliografía sobre el sistema catalítico NiMo/Al₂O₃ sobre alúminas fluoradas. En cambio los sistemas similares CoMo y NiW han sido más estudiados. En esta revisión se establecen analogías entre lo que ocurre en nuestro sistema de interés, NiMo, y los sistemas CoMo y NiW sobre soportes modificados con flúor.

En uno de los primeros estudios del efecto del flúor sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃, Papadopoulou¹¹⁶ preparó y caracterizó con medidas texturales, XPS, XRD, DRS y quimisorción de NO una serie de catalizadores de NiMo/ γ -Al₂O₃ modificados con flúor. En esas preparaciones el F se agregó después de las impregnaciones del Mo y del Ni. La prueba de actividad catalítica realizada fue la HDS de tiofeno, que mostró una correlación lineal entre la actividad y la cantidad de F adicionado. El artículo¹²⁰ también presenta resultados de XPS, que indican que no se detecta cambio en las fuerzas de enlace respectivas del molibdeno con el soporte o del flúor con el soporte. Sin embargo, dichos resultados mostraron un aumento en la intensidad de la señal Mo 3d_{3/2}, respecto a Mo 3d_{5/2}, para catalizadores oxidados conforme se adicionaba flúor al soporte, que fue interpretado como un efecto de inhibición de la reducción y, por lo tanto, de la sulfuración, asociado al contenido de F. Por quimisorción dinámica de NO encontraron un mayor número de sitios activos por gramo de catalizador, lo que fue interpretado como un mejor recubrimiento de la superficie del soporte por la fase activa. En resumen, se concluye que el aumento en la actividad del catalizador se debe al incremento en la dispersión del Ni y Mo, causado por la adición del flúor.

Este mismo grupo de investigadores presentó un trabajo posterior¹¹⁷, con los mismos catalizadores, donde se evalúa el efecto de la adición del flúor sobre las reacciones de hidrodeoxigenación (HDO) de tetrahydrofurano e hidrodésintegración (HYC) de 2, 4, 4, trimetil penteno. Determinaron que existe un efecto promotor del F en la reacción de

¹¹⁶ Papadopoulou Ch., A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, "Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterisation and hydrodesulfurization activity of fluorine-niquel-molibdenum/ γ -Al₂O₃ Catalysts" *Applied Catalysis* 38 (1988) 255.

¹¹⁷ Kourdulis Ch., A. Gouromihou, A. Lycourghiotis, Ch. Papadopoulou, H.K. Matralis, "Fluorinated hydrotreatment catalysts: hydrodeoxigenation and hydrocracking on fluorine-nickel-molybdenum/ γ -Al₂O₃ catalysts" *Applied Catalysis* 67 (1990) 39.

HDO y que no hay efecto alguno respecto a la HYC. También introducen una pseudo-constante de reacción (k') basada en la cantidad de óxido de nitrógeno quimisorbido. Apoyándose en esta constante determinan que el efecto del F no es sólo aumentar el número de sitios activos sino también la actividad del sitio. Finalmente, los autores explican que durante la etapa en que se adiciona el flúor a los catalizadores hay redisolución del MoO₃, NiO y de la misma alúmina (en este caso el F se agregó al final en la secuencia de preparación). Este proceso lleva entonces a un aumento en la dispersión. El incremento en la dispersión presenta a su vez dos efectos: a) Aumento en el número y calidad de los sitios activos; y b) Un descenso en el grado de sulfuración. Como puede notarse, la investigación referida es puramente descriptiva, pues no explica porque suceden los cambios señalados. Además, con el método de preparación que los autores eligieron, existe una redisolución de las especies del Mo y Ni, como dichos autores señalan. De hecho la redisolución ocurre con sólo agua¹¹⁸. Por tanto, con esas condiciones no es posible discernir el efecto de la disolución y el causado por el flúor.

En un estudio¹¹⁹ posterior orientado al análisis de la estabilidad térmica de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ se mostró que la presencia del F la disminuye; además de aumentar el área específica del catalizador. También se realizó este estudio para catalizadores modificados con cloro y se encontró que este haluro presenta un efecto pequeño en el área superficial. En cuanto a la estabilidad térmica, la presencia de cloro no causa ningún cambio.

Catalizadores de NiMo soportados sobre alúmina, carbón y alúmina recubierta de carbón y que fueron posteriormente modificados con contenidos de flúor entre 0 y 6.9% en peso se estudiaron en el hidrotreamiento de gasóleo¹²⁰. Contrario a lo reportado por Kourdiolis et al.¹²¹, se encontró que la presencia del flúor aumenta la reacción de HYC y también la hidrogenación; lo cual lleva, en este caso, a un decremento en el contenido de aromáticos y azufre del gasóleo estudiado. Las conclusiones del artículo señalan que el

¹¹⁸ López-Cordero R., A. López-Agudo, "Effect of water extraction on the surface properties of NiMo/Al₂O₃ Hydrotreating Catalysts" *Applied Catalysis A: General* **202** (2000) 23.

¹¹⁹ Lewandowski M., Z. Sarbak, "Structure and texture of nickel-molybdenum catalysts on alumina support modified with fluorine or chloride ions" *Crystal Research and Technology* **31** (1996) 6 773.

¹²⁰ Boorman P., M.R. Kydd, A. Sorensen, T.S. Chong, K. Lewis, J. Bell, M. Wesley, "Comparison of Alumina, Carbon and Carbon Covered Aluminas as Supports for Ni-Mo-F Additives" *Gas Oil Hydroprocessing Studies-Fuel* **71** (1992) 87.

¹²¹ Kourdulis Ch., A. Gouromihou, A. Lycourghiotis, Ch. Papadopoulou, H. K. Matralis, op.cit.

tipo de promoción que causa el flúor depende de la naturaleza del soporte y está relacionado con la fuerza de la interacción fluoruro-soporte, así como a la accesibilidad del flúor a los grupos hidroxilo superficiales.

Las bondades de la presencia del flúor en catalizadores NiMo/alúmina también se probaron en el mejoramiento de crudo proveniente de arenas bituminosas¹²². La adición de flúor mejora las características del crudo final, reduciendo la cantidad de asfaltenos y el contenido de azufre.

En un artículo reciente, Kim et al.¹²³ estudiaron catalizadores NiMo y CoMo sobre alúmina fluorada con contenidos de 0.0 a 5.0 % en peso y los prueban en la HDS del DBT y del 4,6 DMDBT. Entre sus conclusiones citan que el efecto del flúor es cambiar la dispersión del metal y la acidez en el catalizador. Sin embargo, se cree que llegan esas conclusiones basados en premisas falsas. Así, en el artículo, proponen que con la adición de pequeñas cantidades de flúor aumenta la dispersión del metal sobre la superficie del soporte y que esto es causado por la sustitución de los grupos OH por los iones F y el subsiguiente anclaje de especies de Mo_T en la superficie de la alúmina (¿?). También señalan que las especies de Mo_T son las responsables de una alta actividad en HDS (¿?). En contraste, en el capítulo anterior de esta memoria se señaló que esto no ocurre, sino que por el contrario el flúor inhibe la formación de las especies de Mo_T. Más aún, los mismos autores concuerdan con esta observación al analizar sus resultados de TPR. Por otro lado, los autores muestran que en la reacción del 4,6 DMDBT existe un aumento en la conversión global con el aumento del contenido de flúor. Según Kim et al. el aumento en la actividad se debe a la migración de los grupos metilo de dicha molécula inducida por la acidez de los catalizadores. Sin embargo, no presentan datos sobre los respectivos isómeros. Pero, para confirmar los cambios de acidez, los autores probaron la reacción de hidrogenación de 2,2-dimetil difenilo y detectaron pequeñas cantidades de isómeros en los productos de reacción. También, trataron de cuantificar el efecto de la acidez utilizando FT-IR de piridina. Sobre esta determinación conviene aclarar que no se señala claramente si fue determinada sobre catalizadores sulfurados u oxidados, además, no

¹²² Monier J., K. Jerry, M. Ternan, "Bitumen hydroprocessing. nickel-molybdenum/alumina catalysts doped with fluorine and lithium" *AIChE Symposium Series* **87** 282 (1990) 94.

¹²³ Kim H., J. J. Lee, S. H. Moon, "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene compounds using fluorinated NiMo/Al₂O₃ catalysts" *Applied Catalysis B: Environmental* **44** (2003) 287.

hablan de la carga de los metales en el catalizador. La lectura de la parte experimental parece indicar que esta evaluación se realizó sobre los precursores oxidados y en esas condiciones no se observa lo que pasa con el catalizador real, formado por especies sulfuradas. Finalmente, para altos contenidos de flúor, los autores citados encuentran que los catalizadores NiMo no son muy activos en HDS porque señalan que existe un gran descenso en la dispersión (sus catalizadores pierden una gran parte del área en la preparación). Y proponen, sin más explicación, que el aumento de la acidez incrementa la reacción de hidrogenación. Por lo tanto los resultados que dichos autores presentan distan de dar una explicación final al sistema NiMo/Al₂O₃-F.

El efecto de la presencia del flúor en catalizadores CoMo/ γ -Al₂O₃ fue investigado por Matralis et al.¹²⁴; en su estudio el ión fluoruro se agregó después del molibdeno y cobalto. En este caso se encontró que al adicionar pequeñas cantidades de F se produce un aumento en la actividad para la HDS del tiofeno, pero para contenidos próximos al 2.0 % se observó que existe una caída en la actividad. Los resultados de la quimisorción de NO fueron similares a los obtenidos para la actividad. Se concluyó que la presencia del F causa un aumento en el recubrimiento superficial del soporte por los elementos activos. Como un hecho curioso, se observó que una pequeña cantidad de F en los catalizadores, causa una gran disminución en el área específica y que al agregar más halógeno se recupera el área original, hecho que no se explica satisfactoriamente.

En otro estudio de este tipo de sistemas, CoMo sobre alúmina modificada con flúor, Kwak et al.¹²⁵ estudiaron el efecto de la adición del flúor en la actividad para la HDS de DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT. Se determinó que la presencia de este halógeno aumenta la velocidad de HDS, posiblemente porque mejora la dispersión de los metales. También se encontró que los productos de cada una de las reacciones cambian de acuerdo a la reacción en particular y a la cantidad presente de F en el soporte. Por ejemplo, en el caso de la HYD se determinó que las velocidades de reacción aumentan en el orden DBT>4,6 DMDBT>4 MDBT. En el caso de la HDS, la secuencia en cuanto a la actividad fue 4 MDBT>4.6 DMDBT>DBT. Sugiere que la diferencia se debe a que los sitios de ambas

¹²⁴ Matralis H.K., A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, "Fluorinated hydrotreatment catalysts: characterisation and hydrodesulfurization activity of fluorine cobalt-molybdenum/ γ -Al₂O₃" *Applied Catalysis* **38** (1988) 273.

¹²⁵ Kwak C., J.J. Lee, J.S. Bae, K. Choi, S.H. Moon, "Hydrodesulfurization of DBT, 4-MDBT, and 4,6-DMDBT on fluorinated CoMoS/Al₂O₃ catalysts" *Applied Catalysis A: General* **200** (2000) 233.

reacciones son distintos y que los cambio se deben “posiblemente” a cambios en la dispersión (no presenta medidas de dispersión).

A continuación se hablará brevemente del sistema NiW sobre alúminas fluoradas. Considerando que el flúor aumenta la actividad catalítica en HDS e HYD para el sistema NiMo/Al₂O₃-F, los grupos de A. López Agudo y J. Ramírez proponen que el sistema NiW/Al₂O₃-F, dado que presenta una mayor actividad hidrogenante, es quizá un buen candidato para la HDN. Sobre este sistema, este grupo de trabajo publicó varios artículos. En el primer artículo¹²⁶ estudió el efecto de diversas cantidades de flúor sobre la actividad catalítica para la HDS de tiofeno y la HDN de la piridina sobre catalizadores de W soportados sobre alúmina modificada; y se encontró que la adición del F mejora la actividad para ambas reacciones. Utilizando LRS, DRS y TPR se encontró que existe un aumento en las especies de politungstos en función del contenido de flúor en el soporte. Después, utilizando las alúminas fluoradas como soportes para catalizadores NiW, estos autores¹²⁷ estudiaron así mismo el efecto de la presencia del F en la actividad para las reacciones de HDS del tiofeno y HDN de la piridina. Encontraron poco efecto del flúor sobre la actividad de los catalizadores para HDS, y un aumento en la reacción de HDN, causado posiblemente por los cambios en la acidez del soporte; por DRS determinaron un cambio ligero en la proporción de las especies octaédricas de W y Ni respecto a las especies tetraédricas. En un trabajo posterior¹²⁸ se comparan preparaciones a partir de oxisales con preparaciones a partir de tiosales. Se determinó que las preparaciones con tiosales llevan a la formación de microcristales de WS₂ más apilados. En contraste, con la adición de flúor se producen microcristales más largos.

La razón del uso de tiosales se justifica por el hecho de que los catalizadores basados en W son muy difíciles de sulfurar; por eso existen investigaciones enfocadas al estudio del efecto de la presencia de flúor en la sulfuración, o activación, del sistema NiW.

¹²⁶ Benitez A., J. Ramirez, A. Vazquez, D. Acosta, A. López-Agudo, “Influence of alumina fluoridation on the dispersion and hydrotreating activity of W/Al₂O₃ catalysis” *Applied Catalysis A: General* **133** (1995) 103.

¹²⁷ Benítez A., J. Ramírez, J.L.G. Fierro, A. López-Agudo, “Effect of fluoride on the structure and activity of NiW/Al₂O₃ catalysts for HDS of thiophene and HDN of pyridine”, *Applied Catalysis A: General* **144** (1996) 343.

¹²⁸ Ramírez J., P. Castillo, A. Benitez, A. Vazquez, D. Acosta, A. López-Agudo “Electron microscopy study of NiW/Al₂O₃-F(x) sulfided catalysts prepared using oxisalt and thiosalt precursors” *Journal of Catalysis* **158** (1996) 181.

Utilizando en la preparación el tetratimolibdato de amonio (ATT) o el metatungstato de amonio (AMT), Sun¹²⁹ comprobó usando TPS, XPS, QEXAFS, y XANES que el flúor facilita la sulfuración del W y permite alcanzar hasta un grado de sulfuración del 60% respecto al total de W agregado (50% en el caso de catalizadores sin modificar). De cualquier forma, a pesar de que se realizó una calcinación intermedia en aire, a partir de ATT se logra que la sulfuración de los catalizadores genere una mayor proporción de W que actúa como fase activa. En un estudio de sistemas NiW sobre alúminas fluoradas realizado por Schwartz¹³⁰, en el que también se utilizaron preparaciones basadas en tetratimolibdato de amonio (ATT), este autor concluyó que en estas preparaciones es mejor proceder a su activación directa y no calcinar en presencia de oxígeno. Pero en muestras con una calcinación intermedia, la presencia del F en el soporte aumenta la cantidad de WS₂ que se forma durante su activación a 400°C. La presencia de este halógeno no tiene influencia en la cantidad de níquel que puede sulfurarse. Los resultados pueden interpretarse como una disminución de la interacción del W con el soporte causada por la presencia del flúor.

Song¹³¹ trabajó en los sistemas catalíticos Ni/Al₂O₃, W/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ sobre alúmina modificada con diferentes cantidades de flúor. Las preparaciones que usó fueron sucesivas y basadas en oxisales, El autor encontró que existe un máximo en la actividad para la HDS del tiofeno al 4% en peso de flúor. Este autor muestra que la presencia del flúor induce una mayor cantidad de especies poliméricas de W, la sulfuración de las especies de este metal y promueve la interacción entre Ni y W; pero a contenidos de flúor mayores a ese valor tiene lugar un descenso en la dispersión del metal base. El comportamiento catalítico observado es la suma de todos estos efectos.

Sobre la idea de que los catalizadores NiMo/Al₂O₃ modificados con flúor pueden aplicarse a HDN, Sun¹³² investigó el efecto de la presencia de F en catalizadores NiW/Al₂O₃-F, preparados a partir de tiosales. Sus catalizadores se probaron en las

¹²⁹ Sun M., T. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, y R. Prins, "TPS, XPS, QEXAFS, and XANES investigation of the sulfidation" *Journal of Catalysis* **201** (2001) 258.

¹³⁰ Schwartz V., M. Sun, R. Prins "An EXAFS study of the influence of fluorine on the structure of sulfided W/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ catalysts" *the Journal of Physical Chemistry: B* **106** (2002) 2597.

¹³¹ Song Ch. J., Ch. Kwak, S.H. Moon "Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydrotreating activity of NiWS/Al₂O₃ catalysts" *Catalysis Today* **74** (2002) 193.

¹³² Sun M., R. Prins "A kinetic investigation of the effects of fluorine and nickel on the HDN of toluidine on fully sulfided tungsten sulfide catalysts" *Journal of Catalysis* **203** (2001) 192.

reacciones de HYD de ciclohexeno y simultáneamente con la HDN de la o-toluidina. Se estableció que la adición del F no cambia las propiedades de adsorción de los compuestos nitrogenados, pero aumenta el número de sitios de la fase activa. Utilizando este mismo sistema catalítico y caracterización por HREM, Sun et al.¹³³ investigaron que la presencia del flúor incrementa el número de capas y la longitud de los microcristales de WS₂. En realidad los efectos sumados llevan a una baja dispersión. Dicho autor no explica porqué se observan estos resultados aparentemente contradictorios; es decir, que se propone un aumento en el número de sitios, pero también se prueba que existe una baja dispersión.

Recientemente se publicó una revisión de los efectos de la presencia del flúor, fósforo y agentes complejantes en catalizadores NiMo, CoMo y NiW¹³⁴. A pesar del título, en realidad gran parte del estudio se centra en catalizadores NiW. En dicha revisión se plantea que con la presencia de esos modificadores, los metales W (o Mo) se unen más débilmente a la alúmina y presentan coordinación preferentemente octaédrica, que son especies más fácilmente sulfurables. También se menciona que el descenso en la interacción metal base (W o Mo) con el soporte lleva a la formación de cristales más apilados. Y por otra parte, que una mayor cantidad de los promotores (Ni o Co) se encuentra disponible para formar las fases Ni-Mo-S o Co-Mo-S. Propone la posibilidad de que los grupos hidroxilo básicos sean substituidos por el flúor y que se evite su reacción con el metal base y reduzca la interacción metal-soporte. En el capítulo anterior y en un artículo resultado de esta tesis¹³⁵ se demuestra que, efectivamente, se produce una substitución superficial y selectiva de los grupos OH más reactivos por flúor, pero no se observa que se reduzca la interacción de las especies del metal base y el soporte, sino que las especies de molibdeno (o W) se hallan presentes bajo dos tipos de coordinación: tetraédrica (Mo_T) fuertemente unida al soporte y octaédrica (Mo_O) que se sulfura más fácilmente. Con la adición del flúor se inhiben la formación de las especies Mo_T y se forman, por lo tanto, más especies Mo_O, lo que se traduce en una cantidad promedio mayor de Mo activo observado.

¹³³ Sun M., R. Prins, "A high-resolution transmission electron microscopy study of the influence of fluorine on the morphology and dispersion of WS₂ in sulfided W/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **206** (2002) 368.

¹³⁴ Sun M., D. Nicosia, R. Prins, "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts" *Catalysis Today* **86** (2003) 173.

¹³⁵ Cuevas R., J. Ramírez, G. Busca, "Fluoride modification of Mo/Al₂O₃ catalysts: characterization of the changes induced in support and Mo phases" *Journal of Fluorine Chemistry* **122** 2 (2003) 151.

Si bien esta serie de estudios ha mostrado que cuando el flúor se agrega en cantidades adecuadas siempre se mejora la actividad catalítica, hay que señalar que todas las preparaciones estudiadas se realizaron en medio ácido y mediante impregnaciones sucesivas, primero el metal base (W o Mo) y a continuación el promotor. Sin embargo, y como ya se indicó anteriormente, en las preparaciones industriales se prefiere la impregnación simultánea. Impregnaciones de este tipo pueden realizarse con impregnaciones en medio básico. En la revisión bibliográfica no se encontró ningún estudio realizado con este tipo de preparación básica-simultánea.

En el capítulo anterior de esta tesis se discutió que los resultados de actividad pueden explicarse porque la adición del flúor hace desaparecer del soporte los grupos hidroxilos más reactivos. Con la impregnación del Mo, sobre estos grupos se formarían especies de molibdeno en coordinación tetraédrica que darían lugar a especies no activas. Entonces con la adición del flúor se inhibe la formación de las mencionadas especies Mo_T y se aumenta la proporción de Mo_O, que sí se sulfura, aumentando así la proporción de especies activas. Estos cambios se reflejan en cambios en la *dispersión*, que a su vez modifica la proporción de los sitios con diferentes funcionalidades.

Por ello, el presente capítulo tiene el siguiente objetivo:

Determinar si los efectos de dispersión que se obtienen para los catalizadores Mo soportados en alúminas modificadas subsisten en el sistema NiMo y examinar si este efecto en la dispersión es suficiente para explicar el aumento observado en la actividad.

Para ello se evaluaron las propiedades texturales de los catalizadores en el estado oxidado, se determinaron las fases presentes mediante XRD y se evaluó por TPR el tipo de interacción entre las especies de molibdeno en los precursores oxidados. Y en los catalizadores en estado sulfurado se determinaron los efectos sobre la dispersión causados por la presencia del F y Cl utilizando HREM y quimisorción dinámica de NO. Para evaluar el comportamiento catalítico de las formulaciones preparadas se utilizó la HDS del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno y, finalmente, se evaluaron cualitativamente los efectos inductivos y de dispersión causados por la presencia de los halógenos estudiados.

III.3 Experimental

III.3.1. Preparación de los catalizadores

III.3.1.1 Modificación de la alúmina

Este apartado ya fue explicado en la sección I.3.1, por lo que se remite al lector a la sección respectiva.

III.3.1.2 Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente con un contenido constante del 10% en peso de Mo. Primero se disolvió MoO₃ (J. T. Baker, R. A.) en una solución acuosa de NH₃OH en la cantidad necesaria para alcanzar un pH=10.5. A continuación y en la misma solución se disolvió carbonato de níquel (J. T. Baker, R. A.) en la concentración necesaria para obtener una relación molar Ni/(Ni+Mo)= 0.33, después se impregnó el soporte respectivo. Se dejó un periodo de maduración de dos horas (temperatura ambiente) antes de secar los catalizadores a 110 °C (383 K) por 18 horas. Finalmente, los catalizadores se calcinaron a 450°C (573 K) durante 4 horas. La nomenclatura utilizada para los catalizadores preparados será NiMo(X)F y NiMo(X)Cl, donde X representa el % en peso de halógeno, F o Cl.

III.3.2 Caracterización de los catalizadores

Se realizaron las siguientes caracterizaciones:

a) Para los precursores oxidados:

Microanálisis químico mediante EDX, para determinar el contenido de los elementos importantes de este estudio.

Difracción de rayos X, que permite establecer las fases cristalográficas presentes en los catalizadores preparados.

Determinación de las propiedades texturales mediante medidas de fisisorción de nitrógeno y el método BET.

TPR para estimar las interacciones entre las fases metálicas y el soporte.

Los detalles específicos de cada técnica se detallan en la sección I.3.

b) Para los catalizadores sulfurados:

La dispersión metálica se evaluó por quimisorción dinámica de NO y mediante medidas de tamaño y apilamiento de microcristales con la microscopia electrónica de alta resolución (HREM). Los detalles de ambas técnicas de caracterización se pueden consultar en la sección experimental II.3.

III.3.3 Actividad catalítica

Como ya se señaló con anterioridad, la actividad catalítica se evaluó para la HDS del dibenzotiofeno y del 4,6-dimetildibenzotiofeno. El procedimiento experimental es similar al utilizado para la evaluación de los catalizadores no promovidos, serie Mo(X)F (ver sección II.3.3).

III.4 Resultados

III.4.1 Microanálisis químico

Los resultados de microanálisis químico correspondientes al contenido de cloro y flúor se muestran en la tabla III.1. Se debe aclarar que las medidas con Cl tienen una alta incertidumbre pues la energía asociada a los electrones K α del Cl (2.4 KeV) presentan cierto traslape con la línea L del Mo (2.3 KeV).

III.4.2. Propiedades texturales

La determinación de las propiedades texturales se ha convertido en una prueba estándar en la preparación de catalizadores. Además de la información tradicional como el área superficial y la distribución de volumen de poros, permite distinguir con relativa facilidad si los prototipos en estudio tuvieron o no una preparación adecuada.

III.4.2.1 Área superficial

En la tabla III.1 se presenta un resumen de las propiedades texturales de los catalizadores preparados. También se exhiben, con fines de comparación, los datos de los soportes respectivos.

Tabla III.1. Área específica (Sg) y volumen de poros promedio (VP) de los catalizadores preparados.

Contenido de modificador, % en peso			Propiedades texturales							
			Soportes				Catalizadores			
			Sg (m ² /g)		VP (cm ³ /g)		Sg (m ² /g)		VP (cm ³ /g)	
nominal	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl	F	Cl
0.0	0.0	0.0	230	230	0.8	0.8	187	187	0.6	0.6
0.2	0.3	0.2	248	239	0.8	0.8	186	185	0.6	0.6
0.8	1.0	0.6	233	235	0.80	0.8	180	185	0.5	0.6
2.0	1.8	1.2	236	245	0.8	0.8	170	183	0.5	0.6

La adición de diferentes cantidades de halógenos no tiene efecto sobre las propiedades texturales del soporte. Como se puede observar, **el mayor descenso en el área específica está asociado a la incorporación de los óxidos metálicos**. Por otra parte, para los catalizadores, los diferentes contenidos de halógenos causan variaciones pequeñas en el área específica.

III.4.2.2 Isotermas de adsorción

A continuación en la figura III.1 se muestran las isotermas de adsorción de los catalizadores. La forma de estas isotermas indica la presencia de poros con forma preferentemente cilíndrica, con una cierta proporción de cuellos de botella. La presencia de los óxidos metálicos causa un descenso en el volumen adsorbido. Sin embargo, la forma general del ciclo de histéresis se mantiene; tanto si se realiza la preparación de los catalizadores de metal base, Mo, como una impregnación simultánea de Ni y Mo. La constancia de la forma del ciclo de histéresis indica que la forma interna final de los poros (después de la impregnación del Mo o del Mo y Ni) es la misma que existía en la alúmina original.

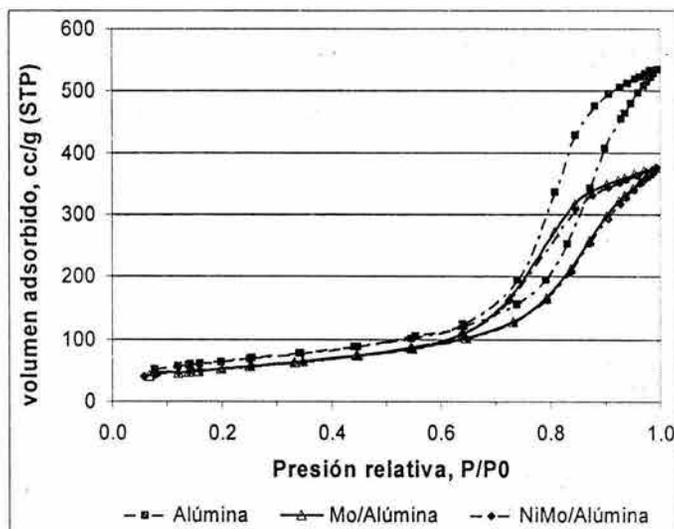


Figura III.1. Isotermas de adsorción para la alúmina y los catalizadores Mo(0.0)F y NiMo(0.0)F.

III.4.2.3 Distribución de volumen de poros

Para estimar el efecto de la adición de los metales en la figura II.2 se comparan las distribuciones de volumen de poros del soporte original contra los catalizadores Mo y NiMo. En los casos presentados, la diferencia entre la distribución de volumen de poro del soporte y los catalizadores (sin promotor y promovidos) se produce en la zona de poros de mayor diámetro.

Lo anterior, junto con la constancia de los ciclos de histéresis, sugiere que la deposición de las fases metálicas tiene lugar en la pared interior de los todos los poros, de manera homogénea; de tal forma que se mantiene la forma de los poros pero disminuye

su diámetro promedio. Comparando los catalizadores promovidos con los no promovidos, se observa que la preparación que integra simultáneamente al Ni y al Mo no altera apreciablemente la distribución de poro que se obtiene respecto a los catalizadores donde sólo Mo está presente. Esto es indicativo de que a este nivel **existe una distribución uniforme de los óxidos presentes.**

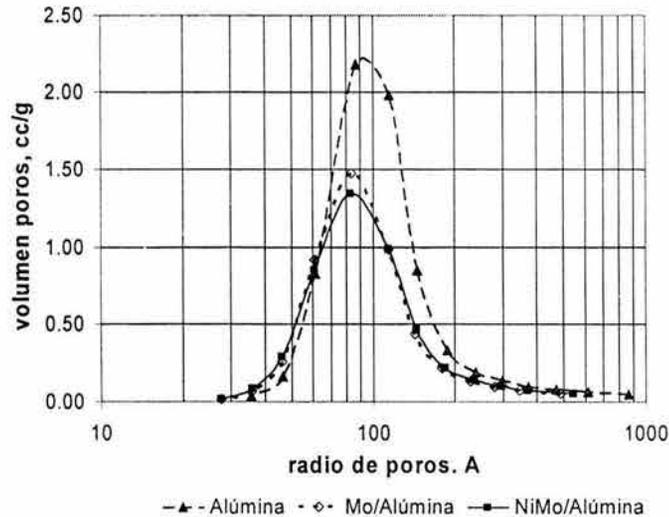


Figura III.2. Efecto de la adición de metales en la distribución de volumen de poros para catalizadores preparados por el método básico.

Para mostrar el efecto de la cantidad y tipo de modificador agregado sobre la distribución de volumen de poros, se muestra la figura III.3. Aquí se han elegido el catalizador NiMo sobre el soporte sin modificar (NiMo(0.0)) y los catalizadores con mayor contenido de flúor y cloro, (NiMo(1.8)F y NiMo(1.2)Cl), respectivamente. Las distribuciones obtenidas en los tres casos son prácticamente las mismas, aún cuando se trabaje a los máximos contenidos de modificador por serie e independientemente del modificador usado. Por lo que se puede concluir que **la presencia de los halógenos no tiene influencia medible en la distribución de volumen de poros.**

En resumen y para el método de preparación utilizado, se observa que la adición de los óxidos de los metales al soporte causa esencialmente un descenso en el área específica y en el radio promedio de los poros debido a la deposición de los mismos óxidos dentro de los poros. No se aprecia influencia de la presencia de los modificadores sobre las propiedades texturales de los catalizadores preparados.

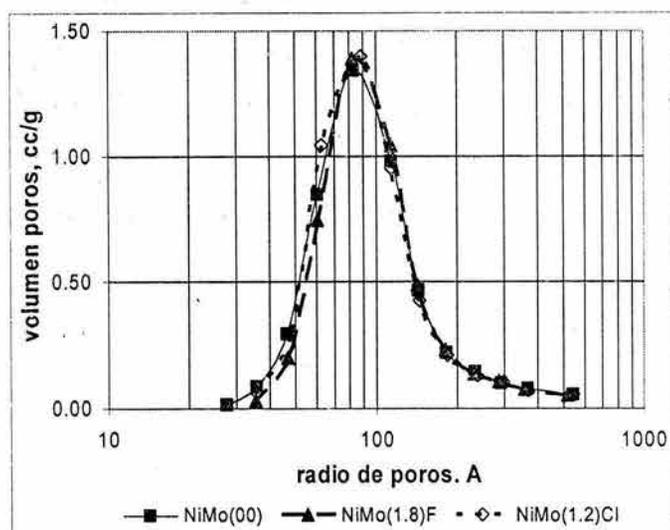


Figura III.3. Distribución de volumen de poros para el catalizador sobre soportes sin modificar y con contenidos máximos de modificador.

III.4.3 Difracción de rayos X

Los rayos X se utilizan principalmente para identificar las fases cristalográficas existentes en una preparación dada; pero para lograr esa identificación es necesario que las fases se encuentren en forma cristalina y que, además, los cristales presenten un tamaño mayor a los 40 Å, que corresponden al límite de detección de esta técnica.

En la figura III.4 se comparan los difractogramas del soporte utilizado (γ -alúmina, Katalco L-3614) y de los catalizadores con alto contenido de F, Mo(1.8)F y NiMo(1.2)F. Como referencia se indica la posición de los picos característicos del Al₂O₃ en su fase cristalográfica γ , de acuerdo a la tarjeta ASTM 10-0425.

Como se observa, el soporte utilizado se identifica con la γ -alúmina, pues presenta todos los picos característicos asignados a ese soporte. No se detectan fases adicionales, en especial del MoO₃, que es el componente cuya concentración superficial en los catalizadores es la más alta, 10% en peso. En la misma figura III.4 se muestran los picos característicos del MoO₃ situados en $2\theta = 19.5$ y $2\theta = 31.8$. Respecto al NiO, se debe recordar que el metal promotor está en una proporción aún menor que el molibdeno, lo que hace aún más difícil su detección. En cambio, con la adición de metales se observa una disminución en la intensidad de los difractogramas para los catalizadores promovidos o no. La no detección de las fases de los óxidos metálicos y especialmente del Mo puede

explicarse porque éste se encuentra en forma de microcristales de MoO₃, cuyo tamaño es menor al límite de detección de la técnica, es decir 40 Å. La disminución de la intensidad en el difractograma se explica porque dichos microcristales están sobre la alúmina “diluyendo” la respuesta del soporte a los rayos X y porque siendo el Mo un metal pesado también “enmascara” la señal de rayos X.

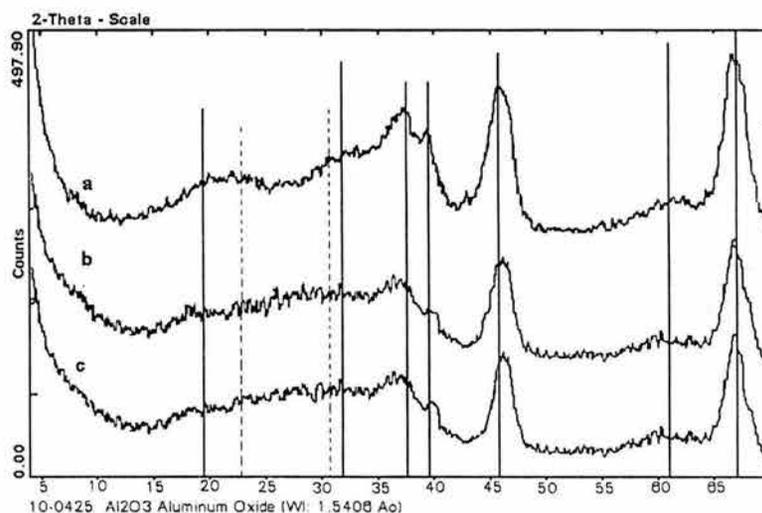


Figura III.4. Difractogramas RX para: a) Soporte utilizado, b) Catalizador Mo(1.8)F y c) Catalizador NiMo(1.8)F. Las líneas corresponden a: (—) γ -alúmina, (--) MoO₃.

Recapitulando, los rayos X muestran que en catalizadores NiMo sobre soportes modificados con halógenos con contenidos de hasta 1.8 % en peso, solamente se detecta la presencia de γ -Al₂O₃ y no de otras fases, incluyendo compuestos entre el aluminio y los halógenos. Los óxidos metálicos de molibdeno y níquel se hallan presentes como cristales menores a 40 Å sobre la superficie de la alúmina.

III.4.4 Reducción a temperatura programada, TPR

Utilizando TPR es posible diferenciar entre los diversos estados de las especies depositadas sobre una superficie, estimar la población de estos estados e inferir algunas de las propiedades estructurales de las especies sobre el soporte incluida la fuerza de interacción de las fases metálicas presentes con el soporte.

Los picos característicos de los sistemas NiMo soportados sobre alúmina son los siguientes:

Respecto al molibdeno, se tiene en primera instancia (consumo máximo de hidrógeno en 656 K, 383 °C) la región asignada a la reducción de Mo^{VI} → Mo^{IV} de especies de molibdeno en coordinación octaédrica (Mo_O). A continuación se tiene una región amplia, entre 773-923 K (500-650 °C), en la que se reducen las partículas de molibdeno segregado y Mo polimérico, ambas Mo_O. Finalmente, la región de consumo de hidrógeno entre 923 y 1223 K (650-950°C) que se asigna a la segunda reducción, Mo^{IV} → Mo⁰, de las especies de Mo_O y a la reducción de especies de Mo que interaccionan fuertemente con el soporte, molibdeno en coordinación tetraédrica (Mo_T^{VI} → Mo_T^{IV}). Finalmente, en la zona de muy altas temperaturas (>1273 K, 1000°C) se detecta la formación de molibdato de aluminio, compuesto que depende de las condiciones de preparación.

Para las especies de níquel se pueden identificar las siguientes bandas características^{136,137,138}: a 748-933 K (475-660°C) aparece una zona de reducción de especies NiO bien dispersas, entre 933 y 1103 K (660-830°C) se detecta la presencia de especies del tipo NiAl₂O₄ superficiales y a temperaturas superiores a los 1103 K (830°C) las mismas espinelas, pero ahora sub-superficiales. También en los catalizadores de hidrotratamiento se suele detectar la presencia de un pico pequeño alrededor de 695 K (425 °C), que corresponde a NiO segregado. En este compuesto el níquel se encuentra, evidentemente, separado del molibdeno, por lo que su presencia indicaría que el metal promotor no participa en la mejora de la actividad catalítica.

El comportamiento de los perfiles de TPR de los catalizadores estudiados se muestra en las figuras III.5 y III.6 para flúor y cloro, respectivamente.

La serie de catalizadores modificada con flúor presenta todas las zonas de reducción mencionadas líneas arriba sobre la presencia de especies de molibdeno. En general, la forma de los termogramas para los diferentes contenidos de flúor es la misma. Sin embargo, los catalizadores con alto contenido de flúor, en especial el NiMo(1.0)F y el NiMo(1.8)F, presentan áreas mayores en la primera zona de reducción del Mo_O, lo cual

¹³⁶ Scheffer B., P. Molhoek, J.A. Moulijn, "Temperature-programmed reduction of NiO-WO₃/Al₂O₃ hydrodesulphurization catalysts" *Applied Catalysis* **46** (1989) 11.

¹³⁷ P. Arnoldy, J.A. Moulijn, "Temperature-programmed reduction of CoO/Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **93** (1985) 38.

¹³⁸ Mayers B.L., R.L. Mievil, "Reducibility of Ni-W hydrocracking catalysts" *Applied Catalysis* **14** (1985) 207.

indica un aumento en las especies de este tipo. Respecto a la zona de reducción de las especies de Mo_T (máximo a 745 °C), se observa un descenso en el área total con la presencia del F. **Esto se interpreta como un aumento del contenido de especies Mo_O a partir de las de Mo_T.** En general, no se observan desplazamientos del máximo de temperatura localizado a 385 °C, excepto para el catalizador NiMo(1.8)F, que se desplaza a temperaturas ligeramente superiores. Dicho desplazamiento puede ser causado por dos razones: una disminución en la interacción soporte-Mo o una disminución en la dispersión, es decir, cristales mayores de la especie asociada, Mo en coordinación octaédrica; por lo tanto, esto indica que en el catalizador NiMo(1.8)F hay probablemente formación incipiente de MoO₃ segregado de la superficie.

Si bien, las principales características de los termogramas se refieren a las especies de Mo, también es posible detectar en todos los catalizadores de la serie un pequeño hombro localizado en 705 K (432 °C), que indica la presencia de una fase de óxido de níquel. Este hombro aparece mejor definido en el catalizador con soporte sin modificar, lo que sugiere que existe una mayor cantidad de níquel actuando como promotor cuando se adiciona flúor al soporte.

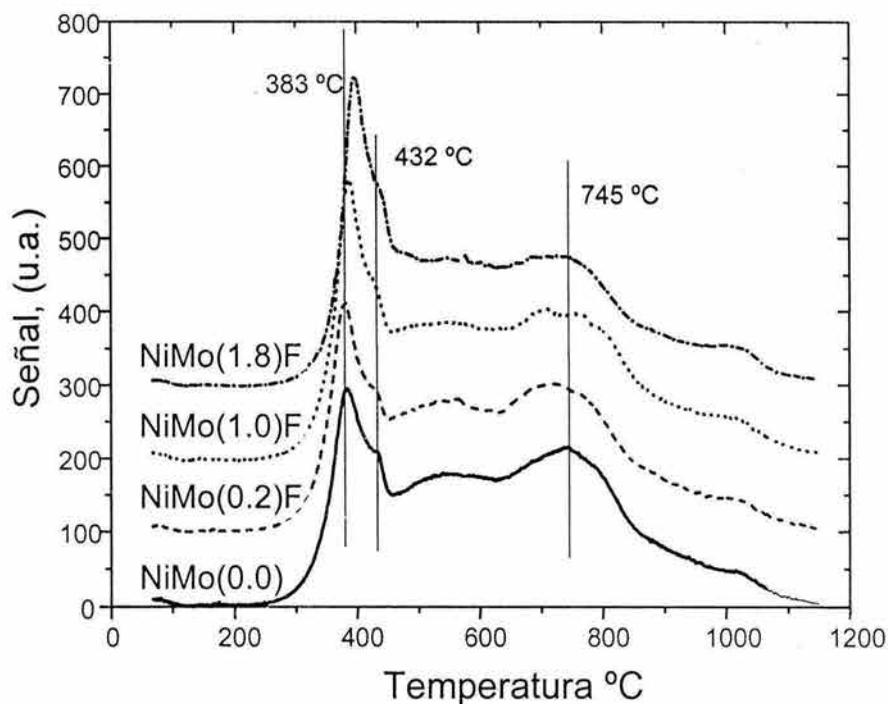


Figura III.5. Termogramas para la reducción a temperatura controlada para la serie de catalizadores NiMo modificados con flúor.

La serie de catalizadores modificada con cloro también presenta todas las zonas anteriormente descritas. Ambos aditivos dan termogramas parecidos y los termogramas correspondientes a la serie de catalizadores con cloro son, además, muy similares entre sí, de tal manera que no se observan cambios en las respectivas áreas asignadas a especies Mo_O y Mo_T o desplazamiento de los máximos de temperatura. Sin embargo, en la zona asignada a las especies de molibdeno tetraédricas (Mo_T), la comparación entre el catalizador sin modificar y el que contiene cloro muestra que el máximo en la zona 923 y 1223 K (650-950°C) aparece a temperaturas ligeramente menores en el catalizador con cloro; además, el pico es menos ancho. Este comportamiento puede explicarse considerando que existe un menor número de las especies tetraédricas. Se tendría entonces el inicio del fenómeno de inhibición para la formación de especies de molibdeno tetraédricas.

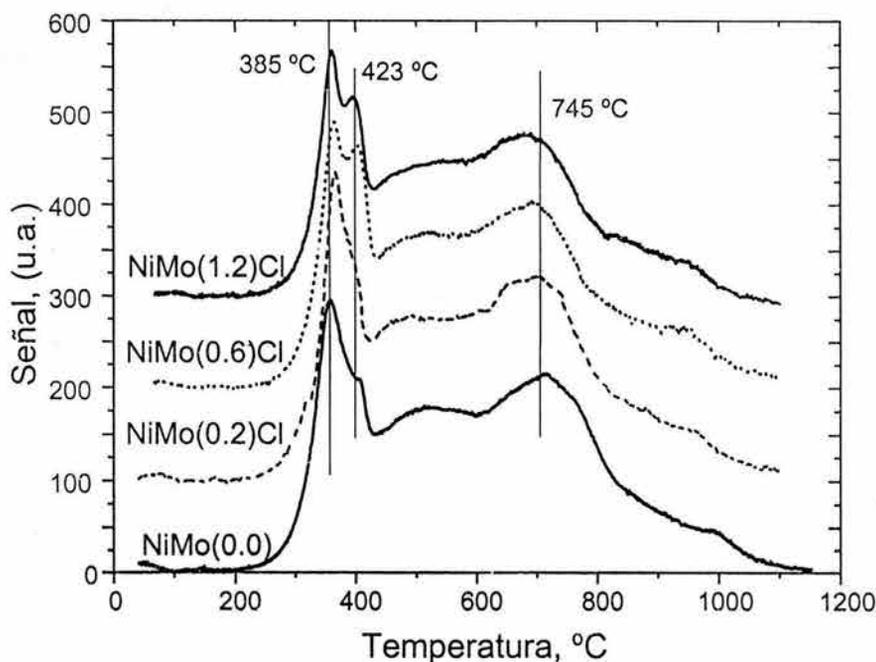


Figura III.6. Termogramas de reducción a temperatura controlada para la serie de catalizadores NiMo modificados con cloro.

La diferencia principal entre los catalizadores preparados sobre soportes modificados con cloro y los modificados con flúor radica principalmente en la zona asociada a la presencia del níquel en forma de NiO segregado (423°C). En los catalizadores con cloro

esta zona siempre tiene un área mayor, e incluso para contenidos de cloro mayores o iguales a 0.6% en peso se convierte de un hombro a un pico perfectamente definido. Esto indica un aumento en la cantidad de Ni que no participaría en la promoción del metal base en función del contenido de cloro en el soporte.

En resumen, el TPR muestra que la adición del F aumenta el contenido de especies de molibdeno octaédrico en detrimento de las especies de molibdeno tetraédrico y se observa, además, para el caso del flúor, un aumento en el níquel que actúa como promotor. Respecto a la serie clorada, se observa un aumento del contenido de NiO segregado.

III.4.5 Quimisorción dinámica de NO

En la literatura se han establecido correlaciones entre la adsorción de NO y la actividad para HDS¹³⁹ y que se adsorben dos moléculas de NO por vacante electrónica de Mo¹⁴⁰. Estas vacantes se asocian al sitio activo para la HDS. Entonces, la técnica permite estimar el número de sitios activos, aunque no da una idea sobre su actividad relativa.

Los resultados de esta técnica de caracterización se muestran en la figura III.7 para ambas series de soportes modificados.

Con la adición de pequeñas cantidades de flúor al soporte se genera un aumento en la cantidad de NO quimisorbido y da lugar a un máximo en el catalizador NiMo(1.0)F, que se interpreta como un aumento en el número de sitios potenciales de reacción. Contenidos mayores de flúor causan un descenso en el número de sitios activos, debido a una disminución en la dispersión del molibdeno.

En el caso del cloro la tendencia es similar a la del flúor, si bien las diferencias son menos acentuadas que en el caso anterior.

¹³⁹ Segawa K.I., W.S. Millman, "Investigation of NO adsorption on reduced molybdena-alumina catalysts" *Journal of Catalysis* **101** (1986) 218.

Lombardo, I.A., M. Lo Jacono, W.K. Hall, "Catalysis and surface chemistry: II. Reactions of propylene over reduced molybdena-alumina catalysts" *Journal of Catalysis* **64** (1980) 150.

Chung, K.S., F.E. Massoth "Studies on molybdena-alumina catalysts: VIII. Effect of cobalt on catalyst sulfiding" *Journal of Catalysis* **64** (1980) 332.

Segawa, K.I., W.K. Hall, "Site selective chemisorptions on molybdena-alumina catalysts" *Journal of Catalysis* **77** (1982) 221.

¹⁴⁰ Valyon, J., W.K. Hall, "The chemisorption of O₂ and NO on reduced and sulfided molybdena-alumina catalysts" *Journal of Catalysis* **84** (1983) 216.

Por lo tanto, al igual que en el caso de los catalizadores no promovidos, **la adición de halógenos lleva a un aumento en el número de sitios de reacción**. Sin embargo, existe una diferencia, pues en el caso del flúor el aumento es más pronunciado. Estos resultados pueden explicarse utilizando los resultados del TPR, que mostraban para el caso del cloro un aumento en la cantidad de NiO segregado.

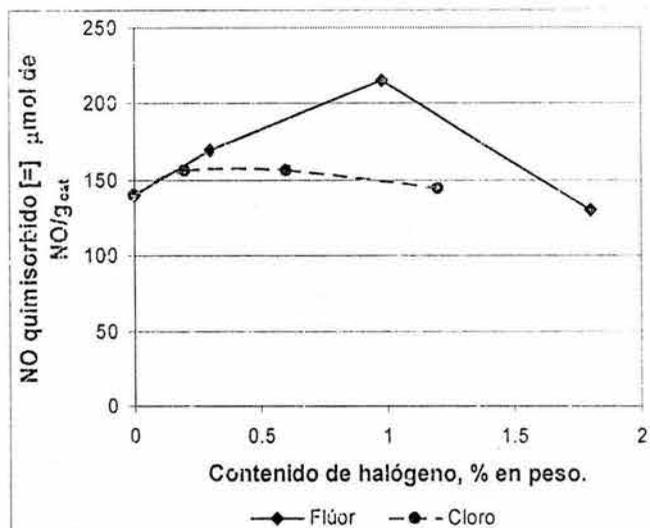


Figura III.7. Cantidad de NO quimisorbido sobre las series de catalizadores preparados en función del contenido de halógeno en el soporte.

III.4.6 Microscopia electrónica (HREM)

En las figuras III.8 y III.9 se presentan, para ambas series de catalizadores, las distribuciones relativas de la frecuencia de aparición de los cristales de MoS₂ en función de la longitud y número de capas.

Análogamente a lo encontrado con los catalizadores Mo(X)F y Mo(X)Cl, los resultados de HREM para las series de catalizadores con promotor no presentan una tendencia claramente definida; si bien podría decirse que la tendencia es, en general, hacia una mejor dispersión.

Como puede observarse, los problemas en la interpretación de este comportamiento son de la misma índole que en el caso de los catalizadores sin promover, lo que significa que aún para catalizadores promovidos se deben utilizar los resultados de la microscopia junto con los del modelo geométricos de microcristal del MoS₂ y análisis cinéticos para comprender el resultado de actividad final.

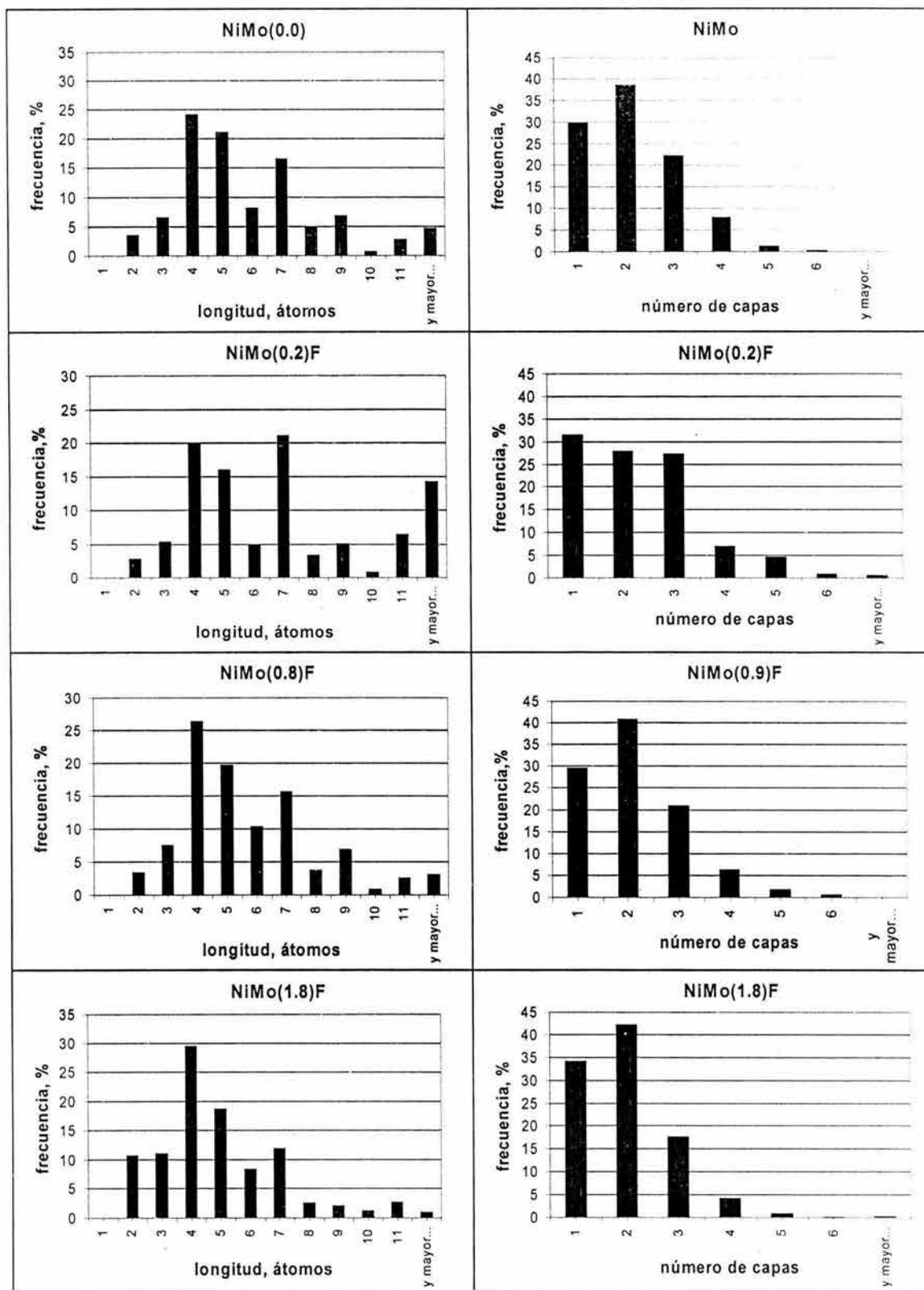


Figura III.8. Distribución de frecuencias de la longitud y número de capas de los cristales MoS₂ de los catalizadores promovidos modificadas con flúor.

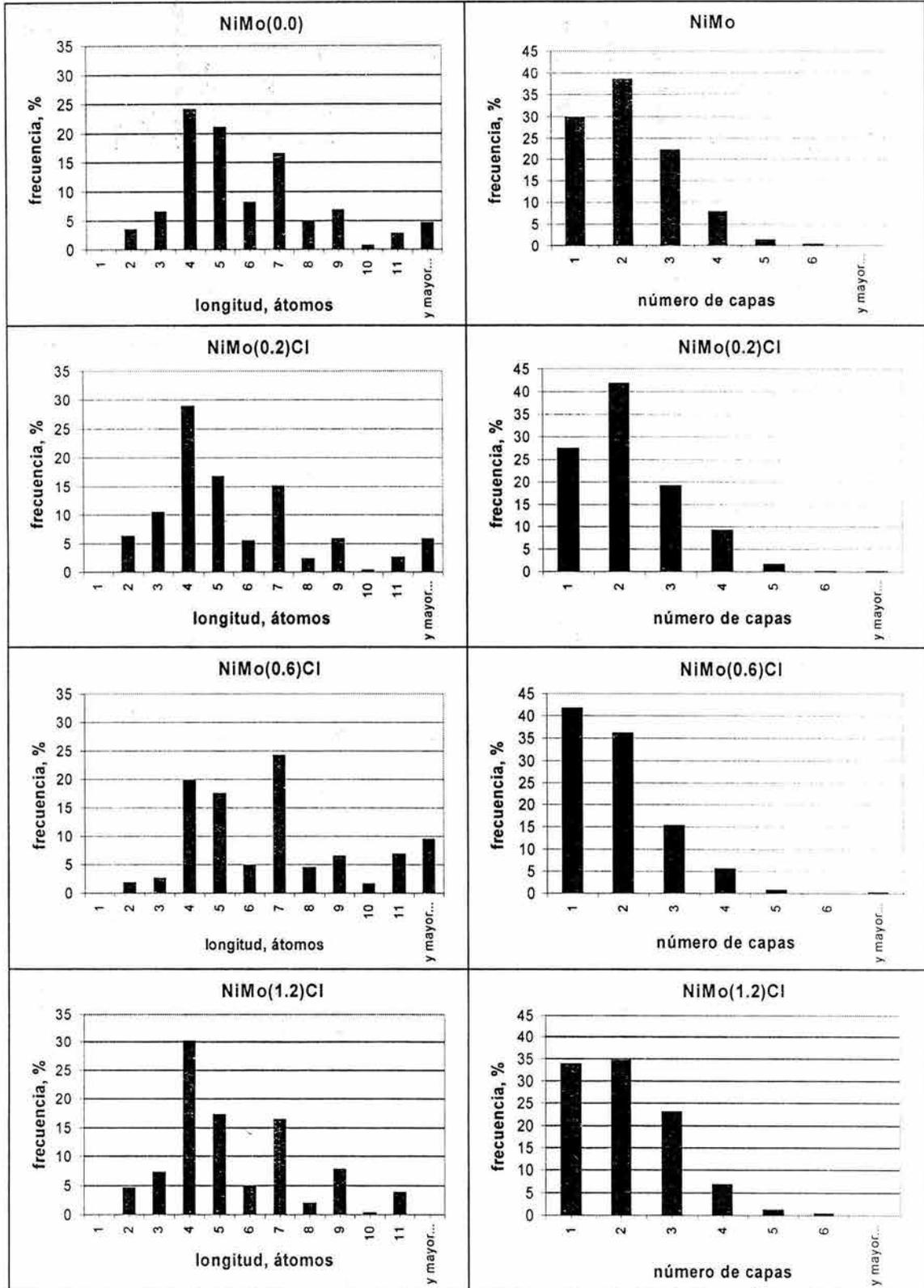


Figura III.9. Distribución de frecuencias de la longitud y número de capas de los cristales de MoS₂ de los catalizadores promovidos modificadas con cloro.

III.4.7 Actividad catalítica

III.4.7.1 HDS del dibenzotiofeno

Si bien el esquema de reacción propuesto por Houalla¹⁴¹ ya se presentó en el capítulo anterior, a continuación se repite para facilitar la comprensión de la discusión subsiguiente. En el esquema de reacción, ver figura III.10, se observa que la reacción de HDS del DBT se lleva a cabo por dos vías:

1) La hidrogenación primaria del DBT, que lleva a la formación de los dibenzotiofenos hidrogenados. Después de la hidrogenación primaria ocurre la hidrogenólisis secundaria, que sobre catalizadores promovidos es muy rápida y lleva a la formación de ciclohexilbenceno (CHB), por lo que este compuesto muestra el comportamiento de un producto que participa en una reacción en serie. Finalmente, el dicitclohexilo se forma a partir de la hidrogenación del CHB. Por tanto, la detección de este último subproducto sólo es posible en el caso de catalizadores con gran poder hidrogenante.

2) La hidrogenólisis primaria del DBT, que conduce a difenilo (DF). La posterior hidrogenación del DF lleva a la formación del mismo producto, ciclohexilbenceno (CHB) o fenilciclohexano (FCH), que la ruta 1). No obstante, en la bibliografía se señala que el coeficiente cinético k_3 , correspondiente a la hidrogenación secundaria del DF, es numéricamente muy pequeño, por lo tanto se asume que el CHB proviene principalmente de la ruta de hidrogenación.

En los productos de reacción sobre los catalizadores NiMo(X)F se detectó la presencia de todos los compuestos representados en el esquema II.10, por lo que las rutas de reacción propuestas son igualmente válidas para el presente caso, al igual que en el caso de la serie Mo(X)F, sección II.4.1 pág. 70,

La variación de la concentración de reactivos y productos con respecto al tiempo y el ajuste obtenido para un caso típico, en esta ocasión el catalizador NiMo(0.2)Cl, se muestra en la figura III.11.

¹⁴¹ Houalla M, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, "hydrodesulfurization of dibenzothiophene catalysed by sulfided CoO-MoO/ γ -Al₂O₃: The reaction network" *AIChE Journal* 24 6 (1978) 1015.

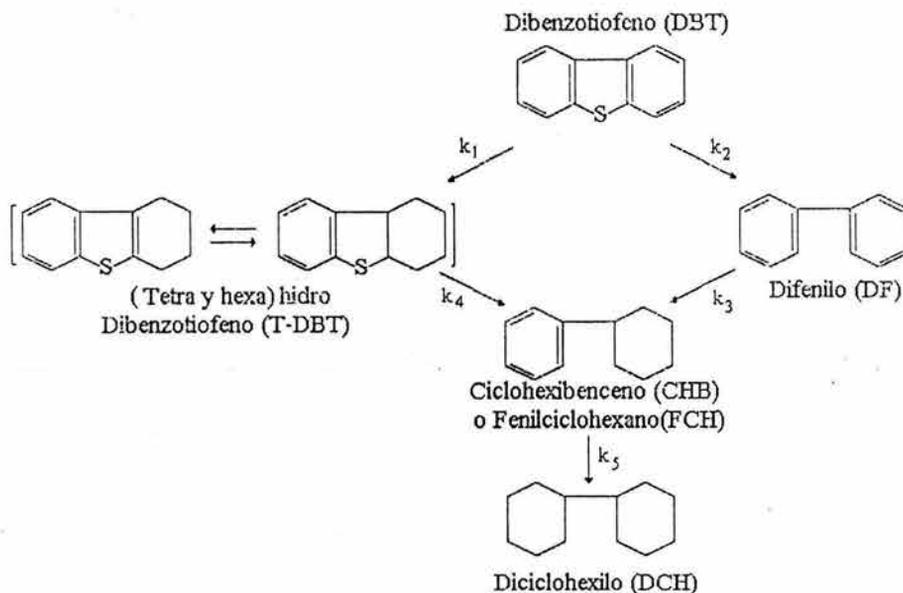


Figura III.10. Esquema de la reacción del dibenzotiofeno.

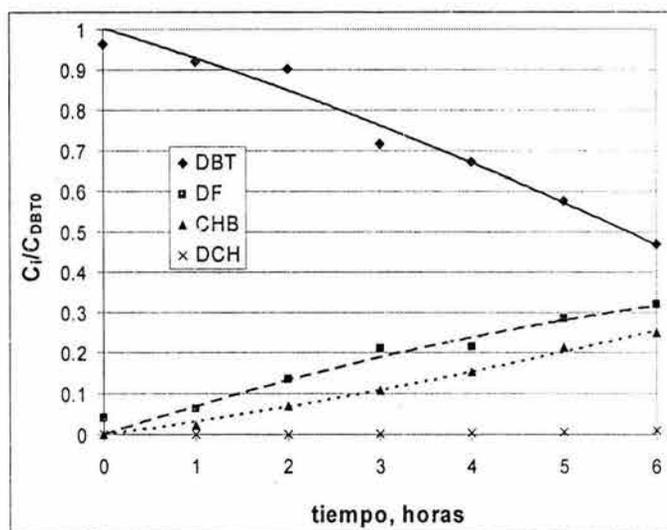


Figura III.11 Comportamiento en la reacción de HDS del DBT del catalizador NiMo(0.6)Cl. (DBT, dibenzotiofeno; DF, difenilo; CHB, ciclohexilbenceno; DCH, diciclohexilo). Reactor Intermitente, 300°C presión 68 atm.

En la figura III.12 se presentan los resultados de la conversión global del DBT sobre ambas series de catalizadores. En el caso de los catalizadores modificados con flúor la conversión total alcanza un máximo con en el catalizador NiMo(1.0)F, mientras que para la serie NiMo(X)Cl el máximo se encuentra a 0.2% en peso. El comportamiento observado pueden explicarse con apoyo de los resultados de TPR y quimisorción dinámica de NO. En la serie de catalizadores NiMo(X)Cl parece que una parte del

níquel se encuentra como NiO segregado, después de la sulfuración no participa en la promoción del metal base.

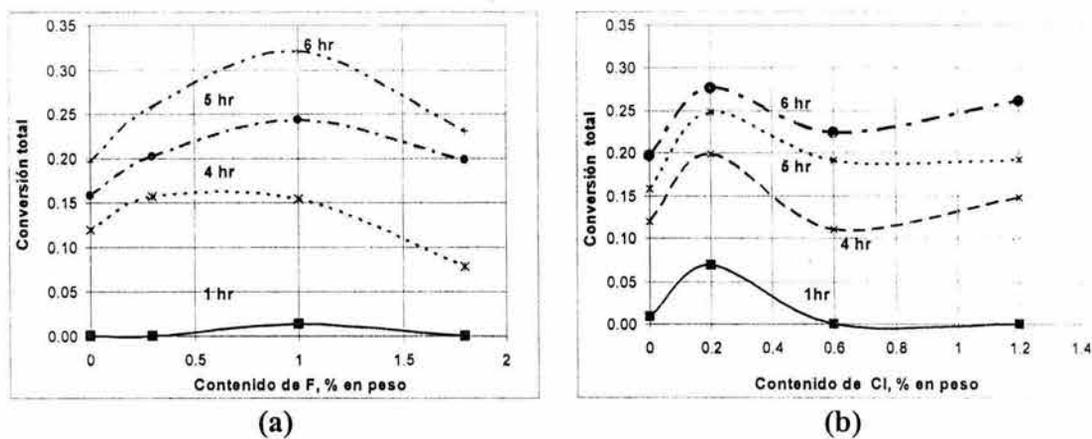


Figura III.12 Variación de la conversión total para la reacción de HDS del DBT en función del contenido de halógenos para la serie de catalizadores NiMo sobre alúmina modificada: (a) Serie NiMo(X)F y (b) Serie NiMo(X)Cl.

La representación de los rendimientos en función del contenido de halógeno para ambas series de catalizadores se muestra en la figura III.13. Como puede comprobarse, la tendencia observada con estos catalizadores recuerda a la obtenida en el caso de las series Mo(X)-halógeno, sección II.4.1.1, página 72. **En ambas series se observa un aumento en la funcionalidad de hidrogenación de los catalizadores promovidos en correspondencia con el aumento del contenido de F (o Cl) en el soporte.**

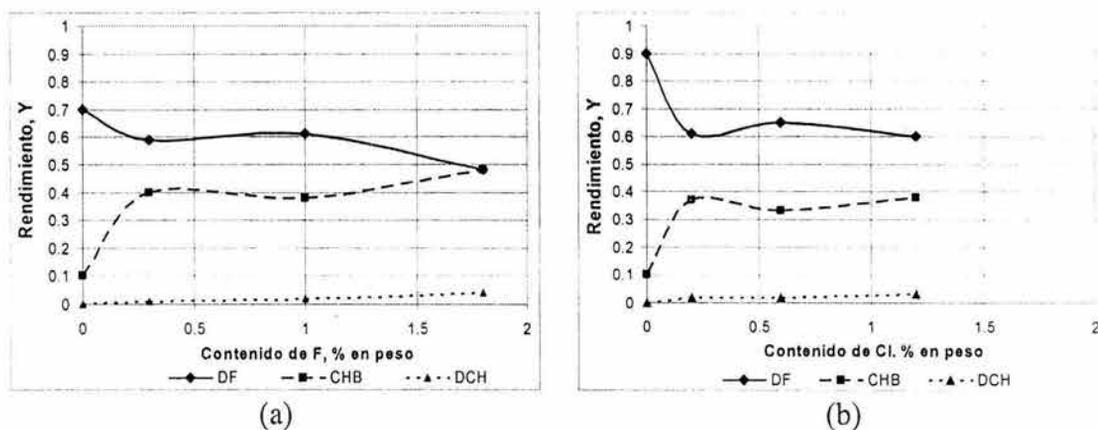


Figura III.13 Rendimientos a productos en la reacción de HDS del DBT sobre los catalizadores NiMo soportadas en alúmina modificada con halógenos: (a) Serie NiMo(X)F, (b) Serie NiMo(X)Cl. Conversión global 15%, reactor intermitente, temperatura 300°C, presión 68 atm.

III.4.7.1.1 Ajuste del modelo cinético de la HDS de dibenzotiofeno

El comportamiento de los catalizadores promovidos se ajustó de acuerdo al modelo cinético presentado en el apéndice II; y basándose en el citado modelo se presentan las figuras III.14 y III.15, que muestran la variación de los coeficientes cinéticos k_1 (hidrogenación primaria, HYD) y k_2 (hidrogenólisis primaria o HDS), junto con los errores experimentales asociados, con el contenido de halógenos para ambas series de catalizadores

En la serie de catalizadores NiMo(X)F, ver figura III.14, se observa la presencia de un máximo en el valor del coeficiente cinético para la hidrogenación primaria (k_1) en el catalizador NiMo(1.0)F. Por el contrario el coeficiente cinético para la hidrogenólisis (k_2) aumenta de forma continua en función de la cantidad de F agregada. En cuanto a las hidrogenaciones posteriores (k_3 y k_4), se debe señalar que, en este caso, los errores estadísticos asociados en la determinación de los coeficientes son muy altos, por lo cual no vale la pena el realizar una discusión respecto a los valores obtenidos.

Con respecto a la serie de catalizadores preparados sobre soportes modificados con cloro, el comportamiento obtenido se presenta en la figura III.15. La tendencia, en general, para la hidrogenación primaria es también de un aumento, si bien el valor máximo se alcanza a contenido de 0.6% de cloro. En contraste, la hidrogenólisis primaria alcanza el máximo en el catalizador NiMo(0.3)Cl.

La observación de que con ambas series de catalizadores, en especial la que contiene flúor, aparecía un descenso en la actividad de ambas funcionalidades, HYD y HDS, para los altos contenidos de modificador sugiere que los microcristales son ya demasiado largos y apilados, esto es, existe entonces una mala dispersión. Además, en caso del cloro, la baja fracción de níquel como promotor causa que la actividad no sea buena, inclusive a menores contenidos de modificador.

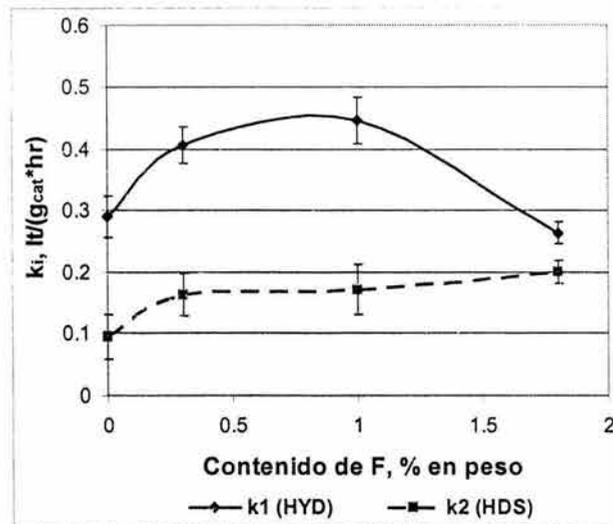


Figura III. 14. Variación de los coeficientes cinéticos k_1 (hidrogenación primaria) y k_2 (hidrogenólisis primaria) en la HDS del dibenzotiofeno en función del contenido de F. Reactor intermitente, temperatura 300 °C, presión 68 atm.

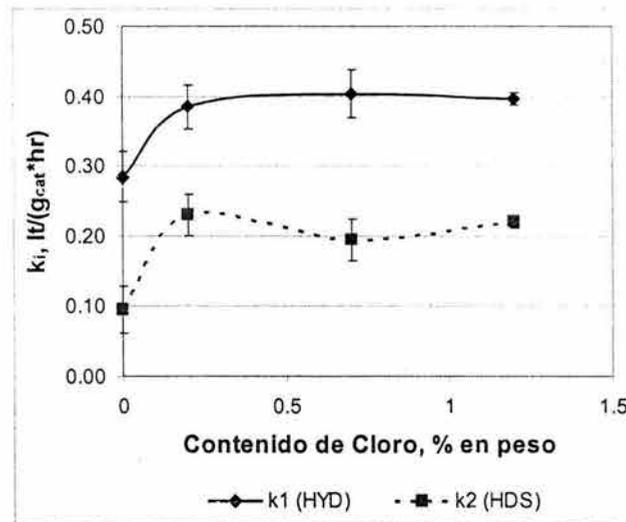


Figura III. 15. Variación de los coeficientes cinéticos k_1 (hidrogenación primaria) y k_2 (hidrogenólisis primaria) en la HDS del dibenzotiofeno en función del contenido de cloro. Reactor intermitente, temperatura 300 °C, presión 68 atm.

III.4.7.2 HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno

La evaluación catalítica de esta reacción solamente se efectuó para la serie de catalizadores NiMo(X)F. Sobre esta serie de catalizadores los productos identificados son los mismos que en el caso de los catalizadores Mo(X)F, por lo que se remite al lector a la sección II.4.2, página 80, respecto a un análisis sobre la validez del esquema de reacción propuesto. Este esquema de reacción, que se muestra a continuación, presenta, tres rutas de reacción:

Las rutas enumeradas de arriba hacia abajo son:

- 1) La primera, la desmetilación, conduce a un producto con azufre que puede a su vez hidrodesulfurarse con mayor facilidad que el 4,6-DMDBT.
- 2) La segunda, correspondiente a la hidrogenación primaria, lleva a la formación del 1-metil-3-(3 metil-ciclohexil)-benceno.
- 3) Finalmente, la hidrodesulfuración directa que da lugar al 3,3-dimetildifenilo.

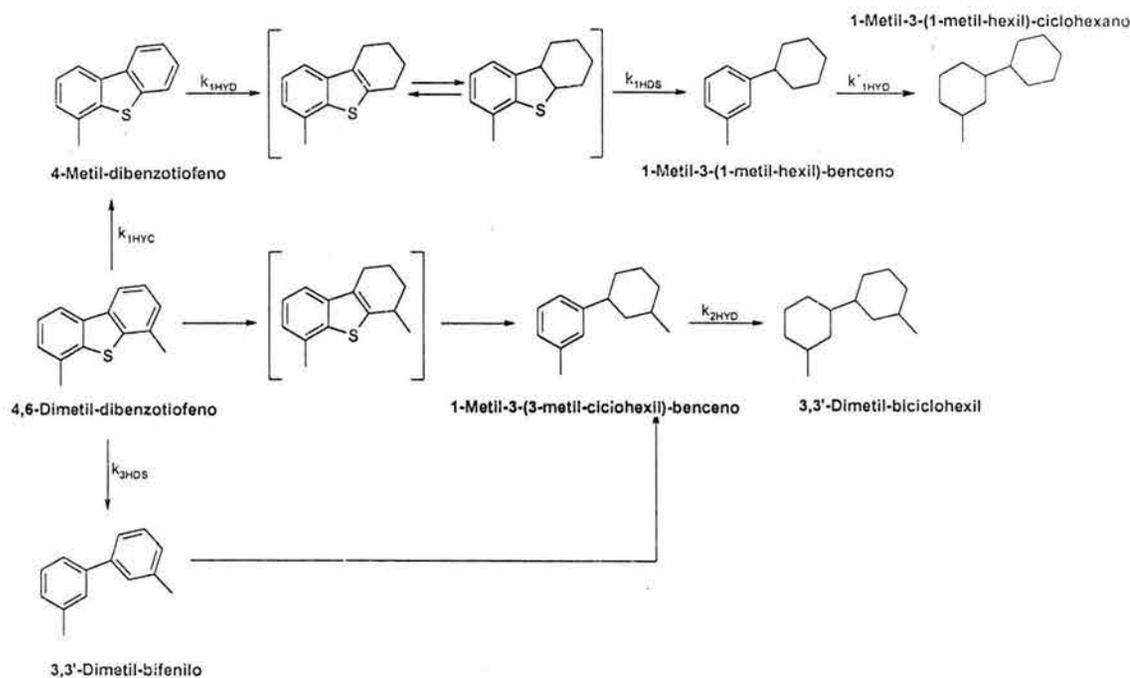


Figura III.16. Esquema de reacción para el 4,6-DMDBT para los catalizadores de la serie NiMo(X)F.

En la figura III.17 se exhibe la variación de la concentración del 4,6-DMDBT en el tiempo para la serie de catalizadores NiMo(X)F. A diferencia del caso del dibenzotiofeno, el catalizador más activo es, en este caso, el NiMo(1.8)F, que corresponde al de mayor contenido de flúor. Para explicar este comportamiento se deben estudiar los rendimientos y los coeficientes cinéticos respectivos.

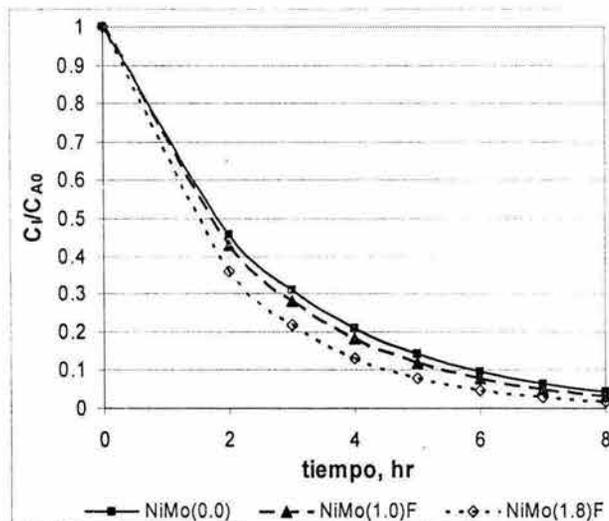


Figura III.17. Variación de la concentración del 4,6-DMDBT a través del tiempo de reacción para los catalizadores de la serie NiMo(X)F.

Si bien los productos de reacción detectados son los mismos que la serie de catalizadores Mo(X)F, las proporciones relativas de cada uno de los productos principales son muy distintas y que ahora los productos se encuentran en la proporción que reporta Landau¹⁴² para catalizadores promovidos CoMo/Al₂O₃. Para aclarar lo anterior, en la figura III.18 se comparan los rendimientos a productos para los catalizadores promovidos y sin promover. Para los catalizadores sin promover el producto principal era el 4-MDBT; pero, en el caso de los catalizadores promovidos, el producto principal es ahora el 1-metil-3-(3 ciclohexil) benceno (1M33cHB), que es el producto de la hidrogenación primaria. Lo anterior prueba el carácter hidrogenante de los catalizadores NiMo(X)F. Más aún, la figura III.18b muestra que el 1M33cHB presenta el comportamiento de un intermediario de reacción; esto puede explicarse si se considera que todos los catalizadores presentan una mayor actividad de HYD, capaz de continuar la hidrogenación del 1M33cHB hasta llegar a la formación de 3,3-dimetildiciclohexil (33DMDcH). La HDS directa también mejora ligeramente, como lo atestigua una mayor formación del 3,3 dimetildifenilo (33DMDF).

¹⁴² M.V. Landau, D. Berger, and M. Herskowitz, "Hydrodesulfurization of methyl-substituted dibenzothiophenes: fundamental study of routes to deep desulfurization" *Journal of Catalysis* **159** (1996) 236.

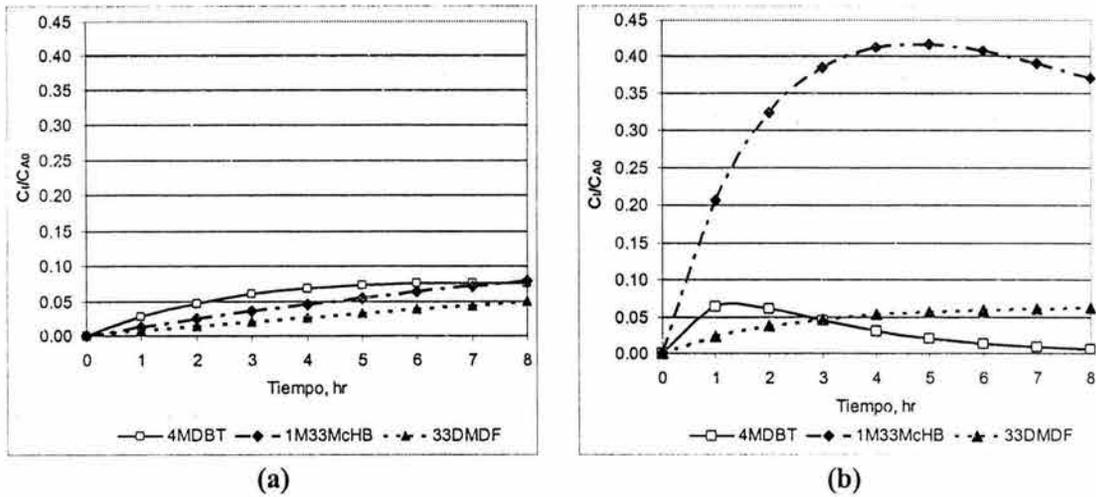


Figura III.18 Comparación de los rendimientos de los tres productos principales para los catalizadores sin promover y promovido: (a) Mo(0.0)F, (b) NiMo(0.0)F. Reactor intermitente, temperatura 325°C, presión 68 atm.

La conversión global y los rendimientos de los productos de reacción primarios en función del contenido de flúor de la serie NiMo(X)F se exhiben en la figura III.19. El análisis de la funcionalidad de la hidrogenación, ver figura III.19b, indica que el catalizador más hidrogenante es el NiMo(1.0)F.

La figura III.19c muestra que en caso del comportamiento de la hidrogenólisis primaria (HDS), cuyo producto principal es el 33DMDF, los rendimientos alcanzados a tiempos > 6 h son bastante similares, pero se podría decir que el orden de actividad para la HDS es el siguiente: NiMo(1.8)F ~ NiMo(0.0)F ~ NiMo(0.8)F.

Finalmente, la funcionalidad de hidrodesintegración, que lleva a la formación del 4-MDBT, es más difícil de analizar, como puede verse en la figura III.19d. Se distingue que los catalizadores con flúor presentan un rendimiento mayor que el catalizador sin modificar. Comparando a los catalizadores con modificador es difícil de señalar cuál es la causa de un mayor rendimiento. Para solucionar estos problemas de interpretación de la actividad en las distintas funcionalidades, a continuación se presentan los rendimientos en función de la conversión para todos los productos de las ramas de reacción primarias.

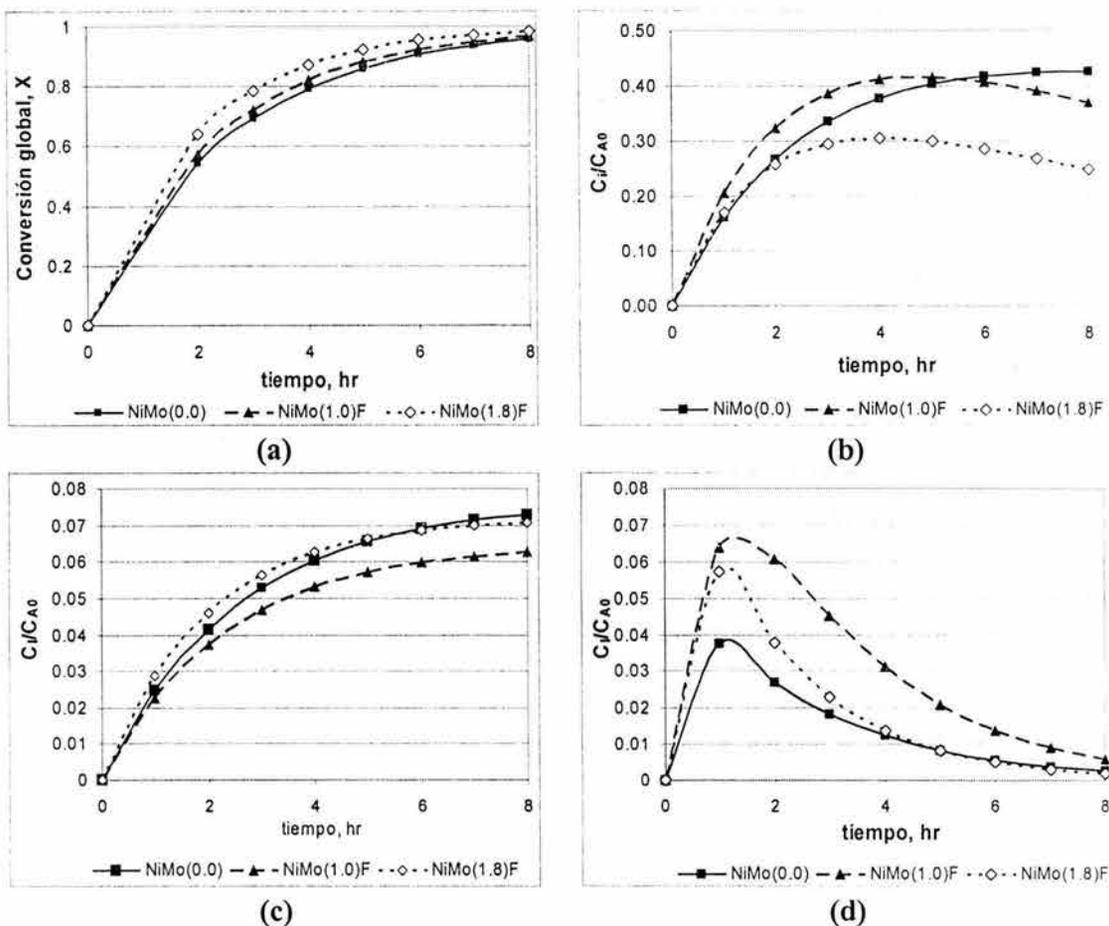
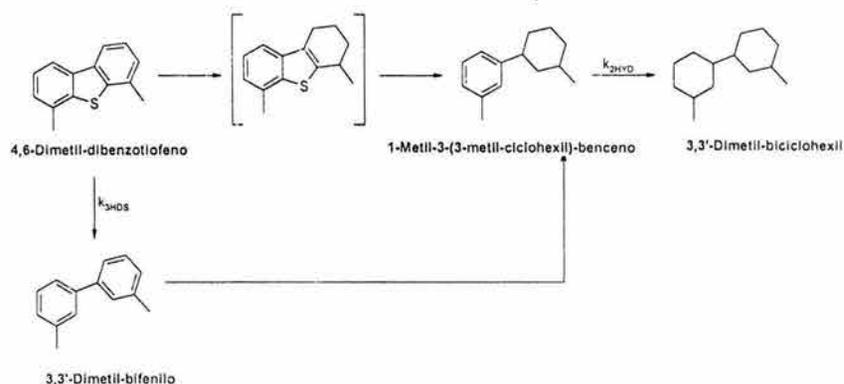


Figura III.19. Rendimientos a productos para la reacción HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno para la serie de catalizadores NiMo(X)F: (a) Conversiones globales, (b) Producción de 1M33McHB, (c) Producción del (33-DMDF), y (d) Producción del 4-MDBT.

III.4.7.2.1 Análisis de las rutas de reacción de hidrogenación primaria e hidrogenólisis primaria para el 4,6 dimetildibenzotiofeno

En este apartado se estudian las ramas del esquema global de reacción siguientes:



Los resultados de la curva de rendimiento de productos en función de la conversión para estas rutas de reacción se representan en la figura III.20. El catalizador con mayor rendimiento a 1-metil-3-(3-metil-ciclohexil)benceno (1M33cHB) es el NiMo(1.0)F. Este catalizador, presenta, también, mayor rendimiento al producto secundario de hidrogenación, el 33'-dimetil-biciclohexilo (33DMDcH).

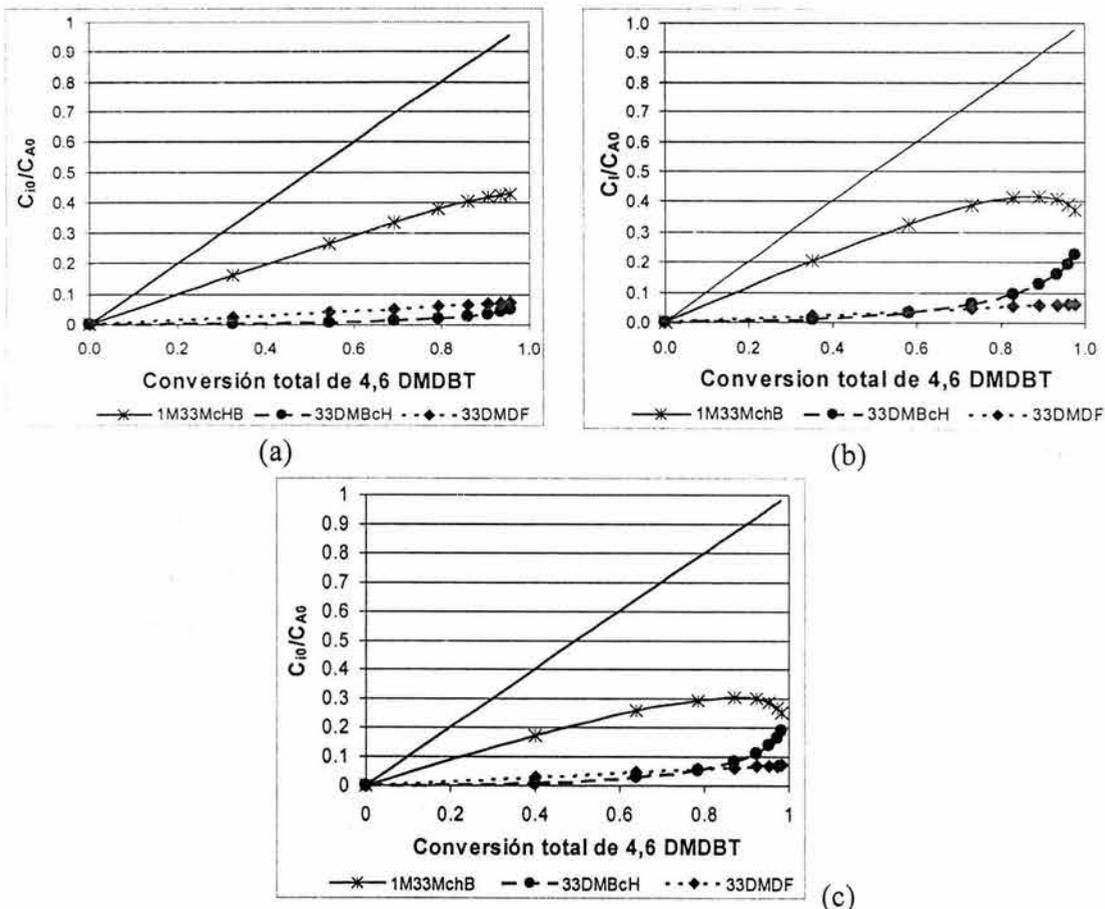


Figura III.20 Curvas de rendimiento en función de la conversión total del 4,6-DMDBT para las ramas de reacción de las reacciones primarias de HYD y HDS: (a) Catalizador NiMo(0.0)F, (b) NiMo(1.0)F, (c) NiMo(1.8)F. Reactor intermitente, temperatura 325°C, presión 68 atm.

Al comparar los catalizadores NiMo(0.0)F y NiMo(1.8)F, se observa que el rendimiento al 1M33cHB es mayor en el catalizador sin modificar. Pero éste es un resultado aparente, pues un atento análisis de las curvas para el catalizador NiMo(1.8)F muestra que el comportamiento del 1M33cHB es como un intermediario de reacción y, además, el rendimiento al producto secundario es mayor en este catalizador comparado al

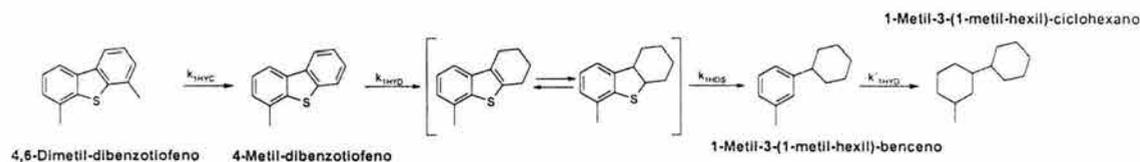
NiMo(0.0)F, lo que indica que el catalizador NiMo(1.8)F presenta un mayor poder hidrogenante que el catalizador sin modificar.

El orden en la actividad hidrogenante obtenido es NiMo(1.0) > NiMo(1.8) > NiMo(0.0)F. Estos resultados confirman un aumento en la funcionalidad de hidrogenación con la adición del flúor.

Con respecto a la rama de la hidrogenólisis primaria (HDS), como los rendimientos son pequeños, para el análisis de los resultados no se ha utilizado la figura III.20, sino la figura III.19c, en donde se puede realizar el análisis más fácilmente. La HDS mejora con la adición del flúor; pero es difícil distinguir cuál catalizador, NiMo(1.0)F o NiMo(1.8)F, presenta mayor actividad.

III.4.7.2.2 Análisis de la ruta de reacción desmetilación del 4,6-DMDBT

Esta sección se refiere a la rama de reacción de desmetilación cuyo producto principal es el 4-MDBT, mostrada en el esquema siguiente, las curvas las curvas de rendimiento en función de la conversión total del 4,6-DMDBT se presentan en la figura III.21.



De estas curvas se hace evidente que el catalizador con mayor rendimiento a este producto es el NiMo(1.8)F. También se determinó que existe cierta cantidad de los productos de la hidrogenación secundaria del 4-MDBT, tales como el 1 metil-3-(1-metil-hexil) benceno (1M31MHB) e incluso de la hidrogenación terciaria de este producto; el 1 metil-3-(1-metil-hexil) ciclohexeno (1M31MHCH).

En resumen, se puede concluir que con la adición de flúor a la alúmina de los catalizadores NiMo se incrementa la conversión global de una molécula refractaria tal como el 4,6-DMDBT porque promueve la actividad de dos rutas de reacción: mejora la ruta de hidrogenación y también la reacción de desmetilación. En cuanto a la conversión global, el mejor catalizador es el NiMo(1.8)F porque presenta la mayor velocidad de desmetilación y una hidrogenación todavía importante. Sin embargo, el 4-

MDBT es un producto que todavía tiene azufre y, por tanto, desde el punto de vista de HDS el mejor catalizador es el NiMo(1.0)F.

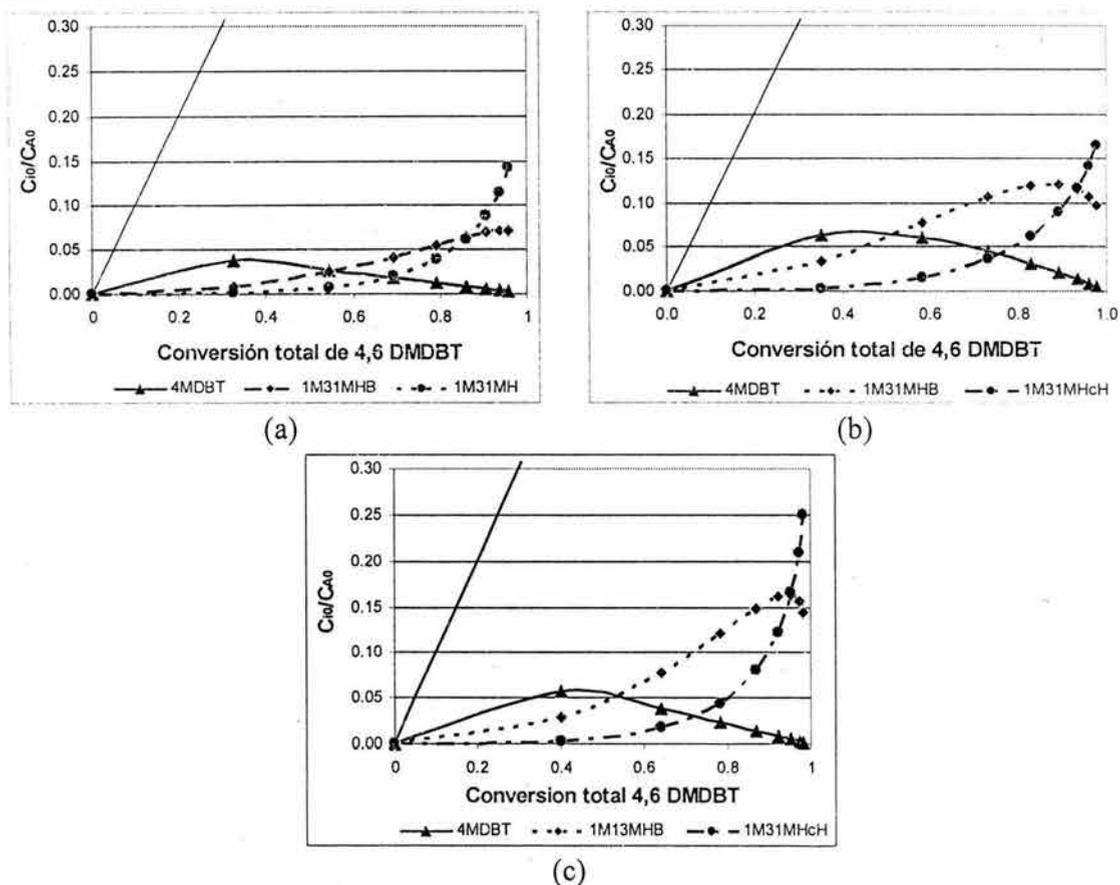


Figura III. 21 Curvas de rendimiento en función de la conversión total del 4,6-DMDBT para las ramas de la reacción de desmetilación: (a) Catalizador NiMo(0.0)F, (b) NiMo(1.0)F, (c) NiMo(1.8)F. Reactor intermitente, temperatura 325°C, presión 68 atm.

III.4.7.2.3 Ajuste del modelo cinético del 4,6-dimetildibenzotiofeno

El procedimiento de ajuste se presenta en el apéndice II. A continuación, ver figura III.22, se analiza la variación de los coeficientes cinéticos de las reacciones primarias en función del contenido de flúor. Del análisis de esta figura se desprende que:

1. La funcionalidad más importante de los catalizadores NiMo es la hidrogenación, siendo ésta la que proporciona la ruta principal de reacción en catalizadores de este tipo.
2. Existe un máximo para esta funcionalidad en el catalizador NiMo(1.0)F; contenidos mayores llevan a un descenso en la actividad de esta reacción.

3. Existe una ligera mejora de la actividad para HDS. Al comparar la magnitud de esta mejora con la obtenida en el caso del DBT, se observa la dificultad para mejorar la actividad de esta funcionalidad para moléculas refractarias de azufre.
4. La desmetilación es una funcionalidad que depende directamente del contenido de flúor.

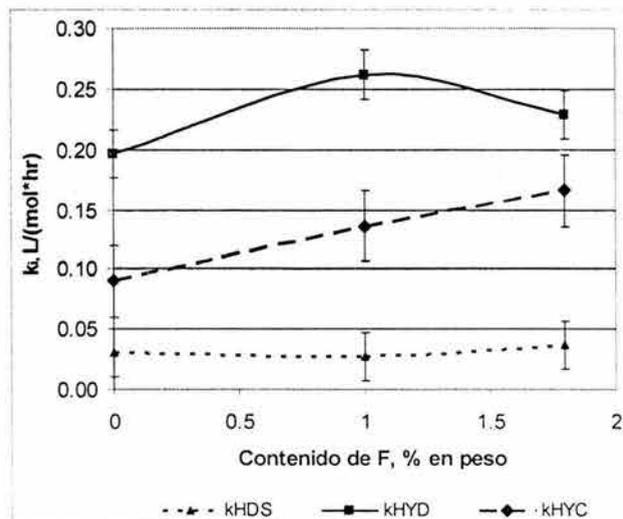


Figura III.22. Comportamiento de las reacciones primarias en la HDS del 4,6-DMDBT para la serie de catalizadores NiMo(X)F.

III.5 Discusión de resultados

Para describir los efectos que tiene la presencia del F (o Cl) en el soporte de los catalizadores NiMo se procederá de la siguiente manera:

Primero se analizará el efecto de la preparación en medio básico y del punto isoeléctrico (PIE) sobre la posible distribución de las especies de molibdeno en los catalizadores preparados, utilizando los resultados relevantes de las características texturales, los rayos X y la microscopia electrónica de los catalizadores. Esto es necesario para describir el efecto de las condiciones de preparación en el catalizador final.

A continuación se discutirán las fases presentes en los catalizadores basándose principalmente en los resultados de TPR y apoyados en los de quimisorción dinámica de óxido nítrico. El autor piensa que el aumento en la actividad catalítica observado se puede explicar como resultado de cambios en la dispersión y para ello es necesario descubrir cuál es el origen del mencionado cambio en la dispersión de los catalizadores.

Finalmente, para probar los cambios en la dispersión, se utilizarán de manera conjunta los resultados de HREM y los modelos cinéticos ajustados; y se comprobará que esta hipótesis describe bien el comportamiento observado.

III.5.1 Distribución de las fases en los precursores oxidados y catalizadores

Como se recordará, al pH de preparación utilizado (pH=10.5) la única especie de molibdeno que existente en solución es el molibdato MoO_4^{2-} y la de níquel es $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$. Además, con la adición de los halógenos se produce una disminución del (PIE) en el soporte, ver capítulo I. Por consiguiente, a las condiciones de preparación, la superficie del soporte está cargada negativamente. Considerando la carga de las especies en solución, la carga en la superficie del soporte y la utilización del modelo de impregnación de Brunelle¹⁴³ lleva a la predicción de que, en principio, la preparación de los catalizadores debería conducir a una mala dispersión de las fases oxidadas de molibdeno. Sin embargo, las técnicas de caracterización indican que éste no fue el caso para el molibdeno. En cuanto al níquel, sí se esperaría una buena dispersión de las especies.

¹⁴³ Brunelle J. P., "Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides" *Pure and Applied Chemistry* 50 (1978) 1211.

Los resultados de las caracterizaciones texturales señalan que cuando se agregan los óxidos metálicos al soporte ocurre un descenso en el área superficial y el radio promedio de los poros. De aquí se infiere que la deposición de los óxidos metálicos tiene lugar en el interior de los poros y de manera homogénea. Adicionalmente, la similitud de las curvas de histéresis y de distribución de volumen de poros cuando cambia el contenido de halógeno indica que no existen obstrucciones importantes del sistema poroso.

Por otra parte, los rayos X revelan dos resultados principales: no se detectan de posibles compuestos del F (o Cl) con el Al y que los cristales de NiO o de MoO₃, si existen, tendrían tamaños menores a los 40 Å. Si los microcristales tuvieran tamaños mayores a 40 Å, evidentemente afectarían a la distribución de volumen de poros. Por lo que la combinación de ambas técnicas sugiere que las fases de Ni y Mo se encuentran distribuidas de forma uniforme en el soporte y que las mismas no se encuentran presentes en forma de cristales mayores de 40 Å. **De lo anterior se concluye que en las condiciones utilizadas se inhibe el efecto negativo que pudiera tener el PIE durante la preparación de los catalizadores.**

Sin duda, una buena distribución de las fases de los precursores oxidados lleva a una buena distribución de la fase activa para los catalizadores sulfurados. Los resultados anteriores se confirman con la microscopia electrónica de alta resolución, donde se determinó que la longitud máxima para los microcristales de MoS₂ en los catalizadores preparados fue de 11 átomos de molibdeno (34.6 Å). Debe tomarse en consideración que la gran mayoría de los microcristales son menores a ese tamaño.

III.5.2 Efecto de la presencia halógenos sobre las fases presentes en el catalizador

III.5.2.1 Metal base

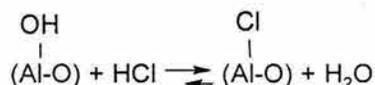
Para la caracterización de las especies de metal base (molibdeno) la técnica principal utilizada fue TPR. Los resultados de esta técnica indican que con la adición de halógenos aumenta la proporción de especies de molibdeno octaédricas y disminuye la de molibdeno tetraédrico. Como ya se estableció, las especies tetraédricas dan lugar a especies no activas en la HDS. Por otra parte y considerando que todos los catalizadores tienen la misma carga de metal base, **la mayor proporción de especies de MoO dará lugar a una mayor cantidad de especies activas en el catalizador final.** Esto se traduce

en un aumento en el número de sitios activos, que lo corroboró la quimisorción dinámica de NO.

III.5.2.2 Efectos sobre el promotor

Los resultados de TPR indican que en el catalizador sobre el soporte sin modificar existe cierta cantidad de níquel que forma NiO. El níquel en este compuesto no actúa en la fase activa, pues al estar segregado no forma parte de la fase activa Ni-Mo-S del catalizador. La comparación entre las series de catalizadores con ambos halógenos muestra que el NiO tiende a desaparecer en el caso de la adición de flúor al soporte. Por el contrario, cuando se agrega cloro, aumenta la formación del mencionado óxido. Los resultados de la quimisorción dinámica parecen confirmar este fenómeno, pues el número de los sitios activos medidos en los catalizadores NiMo con cloro es menor que el de sus homólogos con flúor.

El fenómeno podría estar relacionado con la eliminación del cloro del soporte durante la calcinación. Teniendo en cuenta que se ha determinado que la presencia de los halógenos incrementa la acidez de la alúmina, que los sitios ácidos están localizados en la esfera de coordinación inmediata al átomo de cloro, como se mostró en el capítulo I de este estudio (adsorción de CO₂ y FT-IR) y utilizando el modelo de Brunelle¹⁴⁷ se podría plantear la siguiente hipótesis: Durante la etapa de impregnación los cationes metálicos (Ni²⁺) deben colocarse sobre grupos hidroxilo cercanos al Cl y durante la calcinación este anión se elimina de la superficie, debido a la combinación con algún OH vecino, formando HCl¹⁴⁴ a través de la reacción siguiente que corresponde al equilibrio bien conocido en el proceso de reformación.



Con la salida del cloro*, las especies del níquel se combinan para dar lugar al NiO segregado. Debido a este fenómeno se concluye, pues, que **la efectividad del cloro como modificador de la alúmina es menor que la del flúor**. Esta es probablemente la

¹⁴⁴ Kytökivi A., M. Lindblad, A. Root, "IR and ¹H NMR studies on the adsorption of gaseous hydrogen chloride on γ -alumina" *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* 91 5, (1995) 941.

* Se ha determinado que para catalizadores de reformación, la presencia de agua en la corriente de alimentación causa que el cloro se elimine de la superficie.

explicación de porqué el cloro no ha encontrado aplicación en los catalizadores de hidrotratamiento comerciales.

III.5.3.2 Efecto de la presencia del flúor sobre la dispersión de la fase activa: utilización de HREM, del modelo de Chianelli y la cinética de la reacción del DBT

Para evaluar los cambios en la dispersión inducidos por la presencia del flúor en el catalizador se utilizaron dos técnicas de caracterización: la quimisorción dinámica de NO, que permite estimar el número de sitios activos pero no distingue entre los sitios de distintas funcionalidades, y por otra parte, los datos crudos de la HRTEM, que no muestran una tendencia definida en función del contenido de halógeno agregado. Por consiguiente, para relacionar la actividad de las diferentes funcionalidades con los cambios en la dispersión de la fase activa de los catalizadores, se utiliza la propuesta de la sección II.5.5.3, página 112. En dicha propuesta se hace uso de las mediciones de microscopia electrónica de transmisión, el modelo geométrico de Chianelli y los resultados del ajuste de los coeficientes cinéticos correspondientes a las reacciones de HDS del DBT. A continuación, en la figura III.23 se presentan las comparaciones obtenidas.

Como puede observarse, la forma general de las curvas para el número de sitios disponibles por reacción y la actividad obtenida en las dos reacciones evaluadas es bastante similar. De hecho la similitud incluye la descripción por funcionalidad de ambas reacciones. Se concluye, entonces, que con ayuda del modelo geométrico, los resultados obtenidos podrían explicarse como un efecto sobre la dispersión. Para ahondar en esta explicación se utilizarán el número de sitios por funcionalidad y los valores de los coeficientes cinéticos calculados en el siguiente apartado.

Tomando en cuenta los resultados de la figura III.23 y utilizando el modelo cinético del DBT se intentará ir más lejos y describir el efecto promotor para las reacciones de hidrogenación e hidrosulfuración por separado. Para ello se construirá una gráfica del valor del coeficiente cinético de las funcionalidades primarias contra la relación de sitios activos/molibdeno total predichos por el modelo de Chianelli. La figura fue elaborada basándose en las siguientes premisas básicas:

explicación de porqué el cloro no ha encontrado aplicación en los catalizadores de hidrotratamiento comerciales.

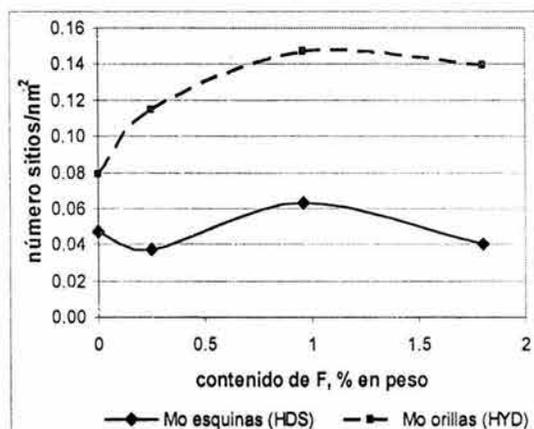
III.5.3.2 Efecto de la presencia del flúor sobre la dispersión de la fase activa: utilización de HREM, del modelo de Chianelli y la cinética de la reacción del DBT

Para evaluar los cambios en la dispersión inducidos por la presencia del flúor en el catalizador se utilizaron dos técnicas de caracterización: la quimisorción dinámica de NO, que permite estimar el número de sitios activos pero no distingue entre los sitios de distintas funcionalidades, y por otra parte, los datos crudos de la HRTEM, que no muestran una tendencia definida en función del contenido de halógeno agregado. Por consiguiente, para relacionar la actividad de las diferentes funcionalidades con los cambios en la dispersión de la fase activa de los catalizadores, se utiliza la propuesta de la sección II.5.5.3, página 112. En dicha propuesta se hace uso de las mediciones de microscopía electrónica de transmisión, el modelo geométrico de Chianelli y los resultados del ajuste de los coeficientes cinéticos correspondientes a las reacciones de HDS del DBT. A continuación, en la figura III.23 se presentan las comparaciones obtenidas.

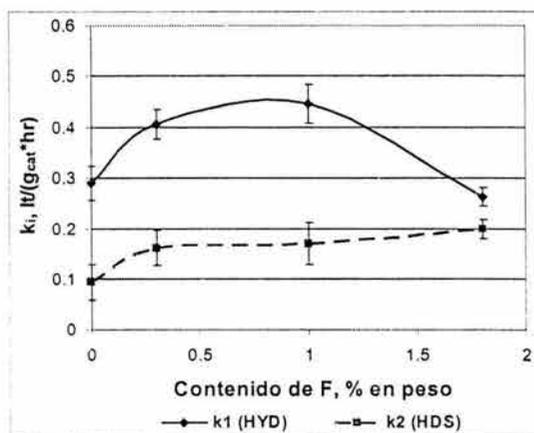
Como puede observarse, la forma general de las curvas para el número de sitios disponibles por reacción y la actividad obtenida en las dos reacciones evaluadas es bastante similar. De hecho la similitud incluye la descripción por funcionalidad de ambas reacciones. Se concluye, entonces, que con ayuda del modelo geométrico, los resultados obtenidos podrían explicarse como un efecto sobre la dispersión. Para ahondar en esta explicación se utilizarán el número de sitios por funcionalidad y los valores de los coeficientes cinéticos calculados en el siguiente apartado.

Tomando en cuenta los resultados de la figura III.23 y utilizando el modelo cinético del DBT se intentará ir más lejos y describir el efecto promotor para las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración por separado. Para ello se construirá una gráfica del valor del coeficiente cinético de las funcionalidades primarias contra la relación de sitios activos/molibdeno total predichos por el modelo de Chianelli. La figura fue elaborada basándose en las siguientes premisas básicas:

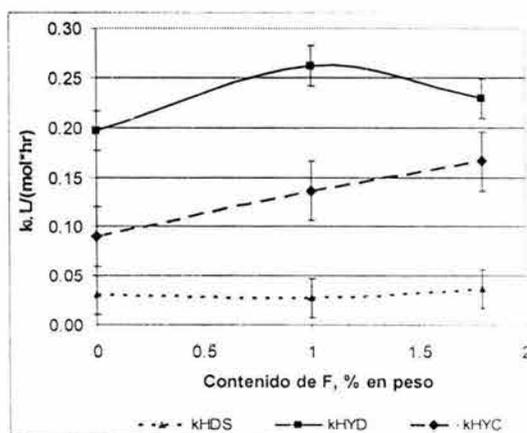
**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



(a)



(b)



(c)

Figura III.23 Comparación entre el modelo geométrico de Chianelli (a) y los coeficientes cinéticos obtenidos para las reacciones de HDS de dibenzotiofeno (b) y del 4,6-dimetildibenzotiofeno (c) para la serie de catalizadores NiMo(X)F.

1. Al representar el número de sitios contra el valor del coeficiente cinético para una reacción se debe obtener una línea recta, puesto que el valor numérico de k es una función del número de sitios. Nótese que se considera que todos los sitios presentan la misma actividad.

2. Si existiera algún efecto electrónico, debe observarse una desviación del comportamiento lineal. Es decir, puesto que cada sitio tendría una actividad diferente de la esperada, los datos se alejarían de la línea correspondiente a la serie de catalizadores en estudio. Nótese que si este efecto es positivo (v.g. la presencia del promotor genera sitios más activos), los puntos desviados presentarían mayor actividad para la misma relación

Mo_E/Mo_T (o Mo_R/Mo_T) y el punto se localizaría por encima de la línea recta. En contraste, si hay algún fenómeno que disminuye la actividad, los puntos deben encontrarse por debajo de la línea de tendencia general.

Los resultados de este ejercicio se reproducen en la figura III.24.

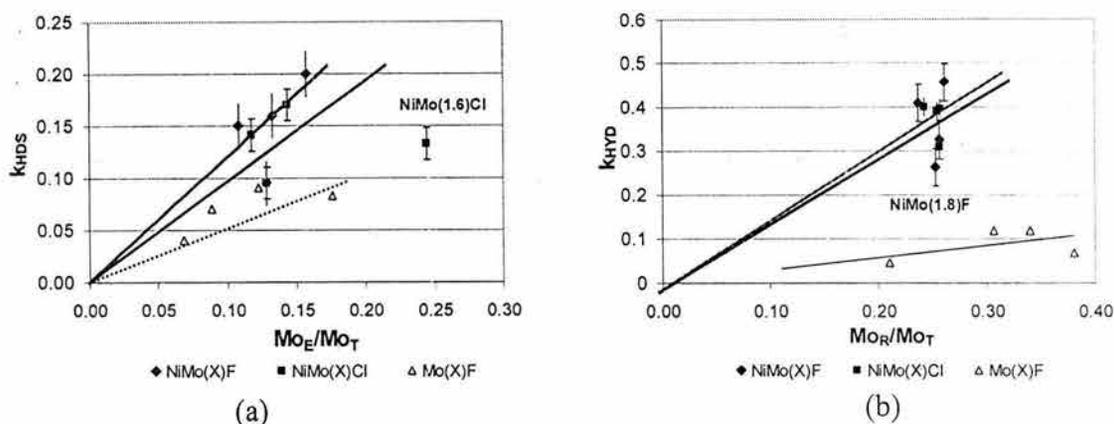


Figura III.24. Comparación de los resultados del modelo geométrico de Chianelli y los valores del coeficiente cinético para las reacciones de (a) HDS y (b) HYD del DBT y sus sitios asociados

En la figura III.24 se exhiben de manera simultánea los comportamientos de las series de catalizadores $NiMo(X)F$ y $NiMo(X)Cl$. Como referencia también se incluye el comportamiento de la serie de catalizadores sin promover modificada con F ($Mo(X)F$). Las líneas en las gráficas representan la tendencia del comportamiento de las diferentes series; se dan los errores asociados al modelo cinético utilizado.

Lo primero que se observa es que la línea de tendencia para los catalizadores de la serie $NiMo(X)F$ y $NiMo(X)Cl$ se encuentra muy por encima de la respectiva línea de la serie $Mo(X)F$. Esto concuerda con las premisas utilizadas y es debido a que la presencia del níquel como promotor lleva a la formación de sitios más activos. Se debe resaltar que el aumento en la actividad para la funcionalidad de hidrogenación es mayor que para la hidrogenólisis.

Se distingue también el siguiente fenómeno: tomando el eje de las abscisas, que representa el número de sitios para una funcionalidad determinada, se observa que la dispersión estadística entre los puntos experimentales se hace menor con la presencia del promotor. Esto muestra que el efecto del flúor en la dispersión de los tamaños de los cristales de MoS_2 es mayor para el caso de los catalizadores sin promover. Según la bibliografía, uno de los efectos reconocidos que trae consigo la presencia del metal

promotor es una disminución en el tamaño de cristal de MoS₂. Una comparación de este estilo, para los catalizadores aquí estudiados se exhibe en la figura III.25. Como puede observarse, con la adición del promotor los microcristales de MoS₂ son bastante menores. También se reduce la dispersión estadística en la distribución de longitudes de los microcristales de MoS₂.

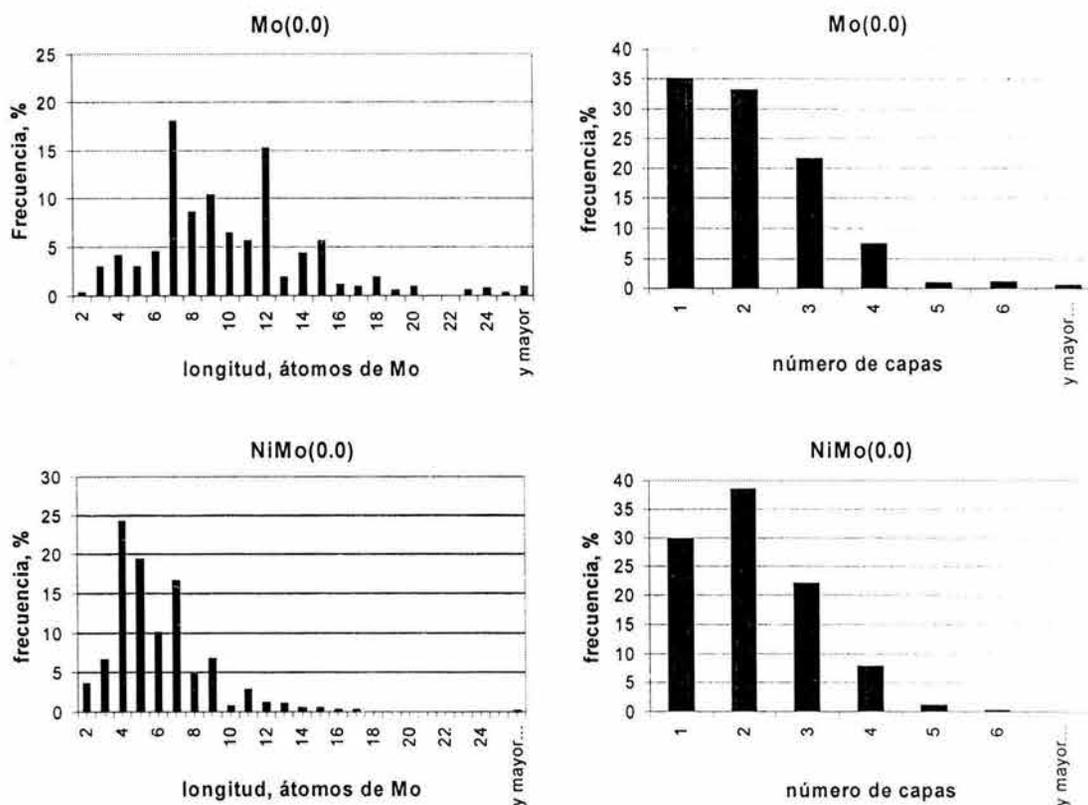


Figura III.25. Comparación entre los catalizadores Mo(0.0) (sin promover) y NiMo(0.0) (promovido).

Dado que con la presencia del metal promotor los microcristales de MoS₂ son más pequeños, resulta que para los catalizadores NiMo modificados con F (o Cl), el efecto de la presencia del flúor sobre la dispersión está hasta cierto punto acotada.

Continuando con el análisis de los efectos que causa la modificación de la alúmina con halógenos, se procede ahora a examinar los efectos sobre las funcionalidades. Respecto al reacción de hidrogenólisis (HDS) se observan, ver figura III.24a, dos puntos muy desviados y debajo de la línea de referencia. De acuerdo con las premisas utilizadas,

esta desviación indica, entonces, que estos catalizadores presentan algún fenómeno que influye negativamente en su actividad. Ambos catalizadores corresponden a los de máximo contenido de modificador, y que debido a las condiciones de preparación presentan las dispersiones de la fase activa más bajas; en el caso del catalizador NiMo (1.6) Cl se produjo, además, la pérdida del promotor como NiO segregado. Todos los otros catalizadores se ajustan razonablemente bien a la recta de referencia, independientemente del modificador (F o Cl) utilizado. Se debe notar que el orden en la relación Mo_E/Mo_T aumenta ligeramente en el orden NiMo(0.3)F < NiMo(1.0)Cl < NiMo(1.8)F y en el caso del cloro es NiMo(0.2)Cl < NiMo(0.6)Cl < NiMo(1.2)Cl; esto indica un ligero aumento en la longitud de los cristales con el contenido de halógeno.

En cuanto a la reacción de hidrogenación, se observa en la figura III.24b que, en general, los catalizadores presentan valores muy cercanos entre si para la relación Mo_R/Mo_T . Esto indica que las variaciones que se alcanzan en cuanto al número de capas en los cristales, con la adición del F (o Cl), están muy limitadas en el sistema NiMo. También se advierte que la mayoría de los catalizadores con presencia de modificador son más activos comparados con los del catalizador sin modificar (aunque considerando el error en la determinación, el catalizador NiMo(0.0) caería muy cerca de la línea de referencia). El único caso donde un catalizador con modificador presenta una actividad menor al catalizador sin modificador es el NiMo(1.8)F; para este catalizador la quimisorción dinámica y el TPR indicaron la formación incipiente de MoO₃ segregado. Sin embargo, se puede observar que para k_{HYD} el intervalo en los valores observados es amplio. Se podría decir que la reacción de HYD es más sensible a las condiciones utilizadas durante la preparación de los catalizadores. Pero esta solución aparentemente lleva a una contradicción: anteriormente se concluyó que el intervalo de posibles valores de Mo_R/Mo_T para el sistema NiMo era muy reducido y entonces ¿Qué parámetro depende de la preparación? La respuesta a la pregunta proviene del TPR. De donde se dedujo que existe un aumento en el número de especies Mo_O y, por lo tanto, de especies activas. Por consiguiente, los cambios que se obtienen son debido a que existe un mayor número de cristalitos de fase NiMoS y estos cristales mantienen un valor para la relación Mo_R/Mo_T bastante parecido.

Dado que los coeficientes cinéticos más altos corresponden a la reacción de HYD se concluye que el aumento de la conversión final sobre los catalizadores NiMo se debe en gran parte al aumento de la actividad para esta funcionalidad. Además, no debe olvidarse que en las diferentes rutas de hidrogenólisis también participan reacciones de hidrogenación. Una mejora en la funcionalidad de hidrogenación mejora también la funcionalidad para HDS.

Conclusiones

1. En las preparaciones de catalizadores NiMo utilizadas en este trabajo, se halló que la adición de F o Cl al soporte de los catalizadores no altera las propiedades texturales. Por otra parte, los resultados de XRD muestran que los microcristales de MoO₃ presentan tamaños menores a 50 Å. Esto indica una adecuada dispersión de la fase activa.
2. La presencia de halógenos en los catalizadores NiMo causa un aumento en la relación Mo_O/Mo_T de los precursores oxidados. Se ha identificado al Mo_O altamente disperso como el tipo de molibdeno que da lugar a la fase activa, pues el aumento en la cantidad de Mo_O incrementa la cantidad de molibdeno activo.
3. El incremento en la cantidad de molibdeno que participa en la fase activa se deriva de un ligero aumento en la longitud de los cristales de MoS₂, y de un aumento en el número de cristales.
4. Los cambios en la geometría de los cristales llevan a una mejora en las funcionalidades para hidrogenólisis e hidrogenación, pero en la conversión final esta última tiene una mayor contribución.
5. La reacción de hidrogenación es más sensible que la reacción de hidrogenólisis cuando se presentan pequeños cambios en la dispersión de la fase activa.

IV. Discusión general

Con los resultados presentados en esta disertación es posible crear la siguiente explicación sobre como actúa el flúor en los catalizadores de hidrotratamiento.

Con la adición del flúor a la alúmina se genera la siguiente secuencia de efectos.

1) Un aumento en la acidez del soporte que trae consigo a un continuo descenso en el valor del PIE y con el pH de preparación utilizado (10.5) la solución únicamente contiene especies molibdato (MoO_4^{2-}). En estas condiciones en la superficie del soporte predominan las cargas negativas y la especie de molibdeno a impregnar también presenta carga negativa. Por consiguiente, de acuerdo al modelo de Brunelle¹⁴⁵, durante la impregnación existe el fenómeno electroestático de repulsión que impide la deposición de los molibdatos; esto llevaría a una mala preparación del catalizador. Por lo tanto, se esperaría que si sólo fuesen importantes las condiciones de preparación (PIE y pH de preparación), habría una disminución continua en la actividad de los catalizadores. Sin embargo, el efecto sólo se observa a bajos contenidos de halógeno. A valores mayores de la incorporación de halógeno ocurren otros procesos que revierten esta situación y que se discutirán a continuación.

En ausencia de flúor sobre el soporte, algunas de las especies de molibdeno en solución reaccionan con los hidroxilos más reactivos y dan lugar a cierta cantidad de especies de molibdeno en coordinación tetraédrica (Mo_T); al mismo tiempo, se generan las especies de molibdeno en coordinación octaédrica (Mo_O). Así, pues, en el catalizador coexisten las dos especies, tal y como lo demuestran los estudios de TPR. Al sulfurar el catalizador, las especies Mo_T da lugar a especies no activas o de muy baja actividad, que se ha señalado se debe probablemente a: 1) Una fuerte interacción entre las especies de Mo_T con el soporte¹⁴⁶; 2) Que aunque se sulfuran, dan lugar a especies no activas. De ello puede concluirse que se debe evitar, en lo posible, la formación de especies Mo_T (W_T). En cambio el Mo_O da lugar a la fase activa sulfurada MoS_2 , pues cuando se favorece la

¹⁴⁵ Brunelle J. P., "Preparation of catalysis by metallic complex adsorption on mineral oxides" *Pure and Applied Chemistry* **50** (1978) 1211.

¹⁴⁶ Chung K.S., F.E. Massoth, "Studies on molybdena-alumina catalysts: VIII. Effect of cobalt on catalyst sulfiding" *Journal of Catalysis* **64** (1980) 332.

Okamoto Y., H. Tomioka, H. Imanaka, S. Teranishi, "Surface structure and catalytic activity of sulfided $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts: Hydrodesulfurization and hydrogenation activities" *Journal of Catalysis* **66** (1980) 93.

formación de especies Mo_O se observa, consecuentemente, un aumento en la cantidad de fase activa en el catalizador.

2) Con las primeras adiciones de halógenos ocurre la sustitución de los hidroxilos más reactivos.

3) Dicha sustitución genera entonces una inhibición para la formación de especies de Mo_T y dado que en este trabajo siempre se deposita la misma cantidad de Molibdeno, se favorece un aumento en la proporción de las especies Mo_O , que participan en la fase activa, un esquema simplificado de estos fenómenos se presenta en la figura IV.1. Entonces el cambio en la proporción de especies oxidadas de $\text{Mo}_\text{O}/\text{Mo}_\text{T}$ genera dos cambios fundamentales en la fase activada o sulfurada.

a) Un aumento en la cantidad de fase activa, que conlleva a un aumento en la cantidad de sitios de HYD y HDS. Los resultados de HDS DBT y 4,6-DMDBT prueban que efectivamente este aumento ocurre.

b) Formación de cristales más apilados, que favorecen la funcionalidad de hidrogenación. Este aumento es más notable en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT. El análisis de las rutas de reacción indica que el aumento en los sitios de HYD y HDS provoca, a su vez, un cambio en las rutas de reacción, favoreciendo la hidrogenación, pues un aumento en la funcionalidad de hidrogenación mejora la actividad global de la última reacción.

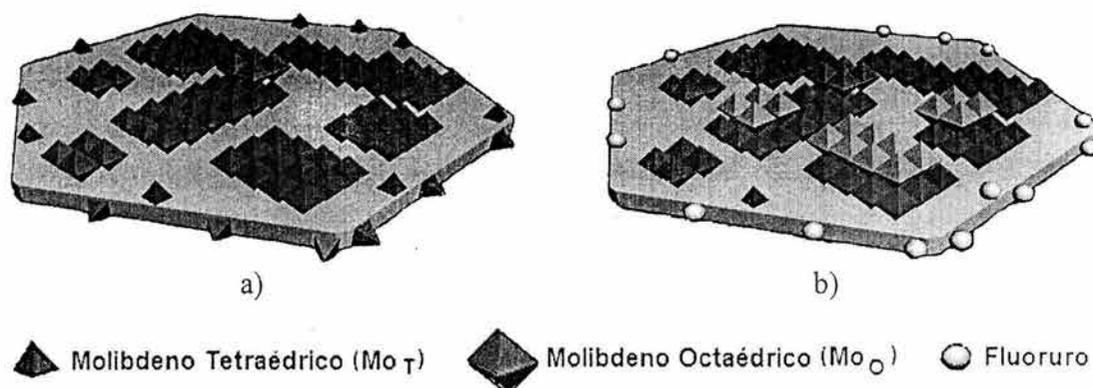


Figura IV.1 Esquema simplificado del efecto de la presencia del flúor en formación de los precursores oxidados de catalizadores de hidrotratamiento basados y soportados en alúmina. a) en ausencia de flúor se forman más especies Mo_T . b) Cuando el F substituye a los OH más reactivos se generan más especies Mo_O .

4) Finalmente, a contenidos de flúor mayores al 0.9 % en peso tiene lugar en el soporte una sustitución extensiva de los sitios de anclaje de las especies de molibdeno, y, además, el PIE del soporte disminuye. Ambos hechos experimentales llevan al mismo resultado: una mala dispersión.

Todo lo anterior nos lleva a presentar el siguiente esquema como explicación del comportamiento observado en los catalizadores estudiados.

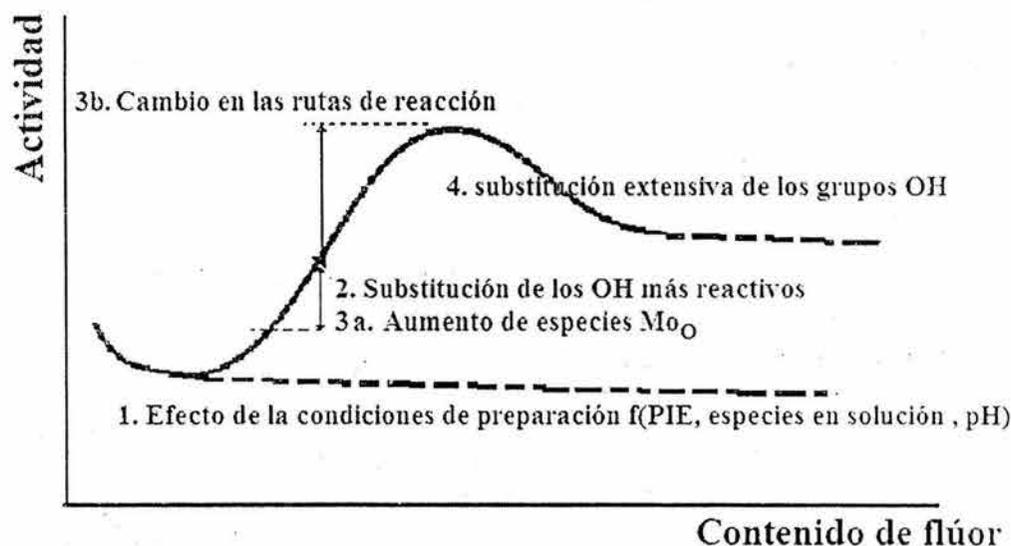


Figura IV.2. Esquema explicativo del comportamiento general observado.

Utilizaremos este modelo para explicar las observaciones experimentales de diferentes autores. La bibliografía científica muestra que la presencia del flúor en catalizadores de hidrotreamiento aumenta la actividad en las reacciones de HDS, HYD y HDN de diversas moléculas. Para explicar este aumento de la actividad en la bibliografía se esgrimen como razones: (a) Disminución de las interacciones de las especies del metal base (Mo o W) con el soporte¹⁴⁷; (b) aumento de las especies en coordinación octaédrica del metal base¹⁴⁸; (c) aumento de la cantidad de metal sulfurable, en especial en sistemas

¹⁴⁷ C.J. Song, C. Kwak, S.H. Moon, "Effect of fluorine addition on the formation of active species and hydrotreating activity of NiWS/Al₂O₃ catalysts" *Catalysis Today* 74 (2002) 193.

¹⁴⁸ M. Sun, Th. Bürgi, R. Cattaneo, R. Prins, "TPS, XPS, and QEXAFS investigation of the sulfidation behavior of tungsten on fluorine-promoted alumina" *Journal of Catalysis* 197 (2001) 172.

M. Sun, Th. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, R. Prins, "TPS, XPS, QEXAFS, and XANES investigation of the sulfidation of NiW/Al₂O₃-F catalysts" *Journal of Catalysis* 201 (2001) 258.

basados en W^{147} ; (d) aumento en el apilado de los microcristales de MoS_2 ^{149,150}; y (e) aumento en la velocidad de HYD.

Si bien la interacción de cada especie (Mo_T o Mo_O) con el soporte tiene su fuerza característica. Se sabe que esta interacción es mayor en las especies Mo_T . Por lo tanto al aumentar la proporción Mo_O/Mo_T se producen cambios importantes que se reflejan en diferentes técnicas de caracterización:

1. Los resultados de las técnicas de caracterización como TPR, TPR-S y TPS podrían interpretarse, de manera global, como una disminución de la interacción entre el molibdeno con el soporte, porque cuando la proporción relativa de especies Mo_T disminuye mientras que aumenta la proporción de especies Mo_O se observa que una cantidad mayor de Mo se reduce (o sulfura) más fácilmente.
2. Un aumento en la cantidad de metal base sulfurable, puesto que las especies Mo_O son más fáciles de sulfurar comparadas con las de Mo_T .
3. La formación de cristales de precursores oxidados más apilados. Pues precursores de este tipo están asociados a las especies octaédricas. Porque al encontrar la superficie del soporte ocupada por el flúor, el molibdeno tiende a depositarse sobre más molibdeno. Se recordara que no se detectó la presencia de algún compuesto entre molibdeno y flúor. Estas especies oxidadas dan lugar a especies sulfuradas apiladas. En la figura IV.1 se presenta un esquema simplificado de este proceso.
4. La formación de cristales de precursores oxidados más apilados lleva a la formación de microcristales de MoS_2 más apilados lo que genera un mayor número de sitios de hidrogenación: Porque de acuerdo con el modelo de Chianelli¹⁵¹ los sitios de hidrogenación se localizan en las caras de los cristales de MoS_2 ; con este cambio se produce una mejora en la funcionalidad de la hidrogenación.

¹⁴⁹ J. Ramírez, P. Castillo, A. Benitez, A. Vazquez, D. Acosta, A. López Agudo, "Electron microscopy study of NiW/Al₂O₃-F(x) sulfided catalysts prepared using oxisalt and thiosalt precursors" *Journal of Catalysis* **158** (1996) 181.

¹⁵⁰ M. Sun, P.J. Kooyman, R. Prins, "A High-resolution transmission electron microscopy study of the influence of fluorine on the morphology and dispersion of WS₂ in sulfided W/Al₂O₃ and NiW/Al₂O₃ catalysts" *Journal of Catalysis* **206** (2002) 368.

¹⁵¹ M. Daage, R.R. Chianelli, "Structure-function relations in molybdenum sulfide catalysts: the rim-edge model" *Journal of Catalysis* **149** (1994) 414.

Apéndice I. Análisis estadístico de los resultados de microscopía electrónica

Introducción

En una técnica como la microscopía electrónica de alta resolución (HREM, por sus siglas en inglés) existe siempre cierta inquietud respecto a qué mediciones presentan un valor significativo. Entendiendo por valor significativo aquél que representa en una medida adecuada la realidad que se está investigando. En este apéndice se da una interpretación, basándose en la estadística de los resultados de las mediciones efectuadas. En particular se abordan dos problemas: a) cuál es el número de mediciones mínimo; y b) la consistencia estadística de las regiones elegidas para la micrografía.

Experimental

Los catalizadores se sulfuraron a 400°C por cuatro horas con una corriente de gases formada por H₂/H₂S (15% V/V, Praxair, mezcla certificada). Después cada catalizador se enfrió en N₂ (Praxair UAP, 99.999%), se cambió a un vial lleno previamente con Ar, que se selló en presencia de un flujo de Ar. Posteriormente el catalizador se dispersó en n-heptano y se transfirió al microscopio, sobre rejillas de cobre recubiertas por carbón coloidal. El microscopio utilizado fue un Jeol modelo 2100.

Resultados

Número de medidas en la HREM

Se realizó un estudio de las distribuciones obtenidas al contabilizar números diferentes, y sucesivamente mayores, de mediciones sobre la misma muestra (catalizador NiMo(1.0)F). También se evaluó la estadística descriptiva que se muestra a continuación de los histogramas de la figura A1.1, Las variables estadísticas se presentan en la tabla A1.1, donde se resaltan las variables más significativas.

Como era esperado, al aumentar el número de muestras existe una disminución en el error de la estimación del valor promedio. Debe señalarse que cuando se realizan estimaciones con números de muestras muy pequeños fallan tanto las estimaciones de la mediana como de la moda e incluso el error es hasta de 15.96%, y que se requieren un mínimo de 400 mediciones para una evaluación confiable.

Estadísticas en función de diferentes zonas

Para este estudio se utilizó el catalizador Mo(1.8)F y para ello se analizaron hasta nueve fotografías de diferentes zonas, llegando a un total de 425 mediciones.

Los resultados para diferentes fotografías se muestran en la figura A1.2 y la respectiva estadística en la tabla A1.2.

De los resultados se puede apreciar que las mediciones en zonas distintas pueden producir errores de hasta el 10% en la evaluación del tamaño de cristal promedio. También pueden observarse variaciones en la moda y la mediana.

Conclusiones

La estadística demuestra que no se puede confiar en los resultados que se realizan con números de mediciones pequeños (menos de 100 cristales) porque subsisten variaciones “significativas” en todas las variables estadísticas. Cuando se realiza un número de mediciones entre 400-600 no existe una variación significativa. Sin embargo, se debe señalar que en la muestra en análisis las variaciones en la moda se vuelven más significativas respecto a las otras variables estadísticas.

La variación respecto a las zonas escogidas para las fotografías es menos significativa que respecto al número de mediciones (cuando menos en la muestra analizada), alcanzando como

máximo un error del 10% en la determinación del valor promedio y en la determinación de la moda y la mediana.

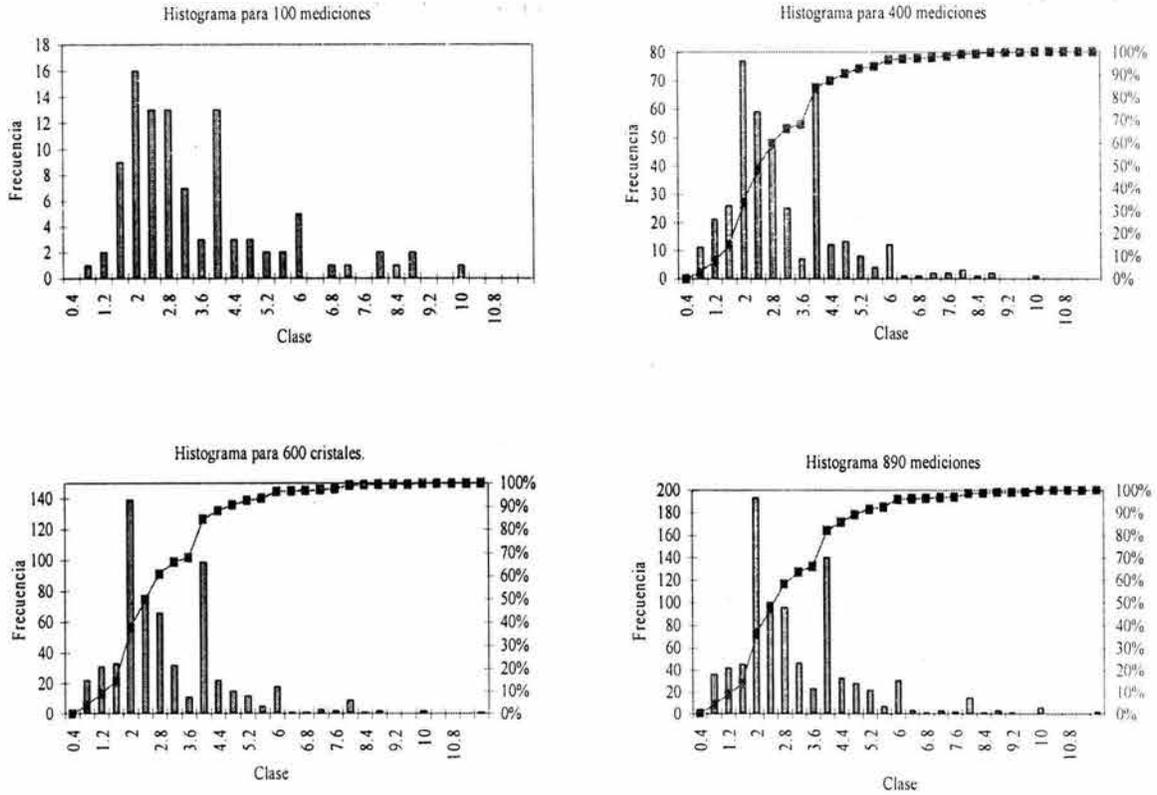


Figura AI.1 Comparación de los histogramas obtenidos después de varios cientos de mediciones de los cristales en el catalizador NiMo(1.0)F.

Tabla AI.1 Variables estadísticas resultado de las mediciones realizadas.

Número de Cristales	50	100	200	400	600	880
Media	3.656	3.476	3.22	3.058	3.0513	3.1527
Error típico	0.2896	0.1889	0.1175	0.0753	0.0648	0.0592
Mediana	3	2.8	2.8	2.8	2.8	2.8
Moda	1.6	2	2.4	2	2	2
Desviación estándar	2.0476	1.8888	1.6620	1.5052	1.5874	1.7551
Varianza de la muestra	4.1927	3.5675	2.7622	2.2655	2.5120	3.081
Curtosis	0.9360	1.7512	2.4899	2.4639	3.6034	11.5759
Coefficiente de asimetría	1.0947	1.4065	1.4723	1.3298	1.5311	2.2166
Rango	9.2	9.2	9.2	9.2	11.2	19.6
Mínimo	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.4
Máximo	10	10	10	10	12	20
Suma	182.8	347.6	644	1223.2	1830.8	2774.4
Cuenta	50	100	200	400	600	880
Nivel de confianza (95.000%)	0.5677	0.3702	0.2303	0.1475	0.1270	0.1160

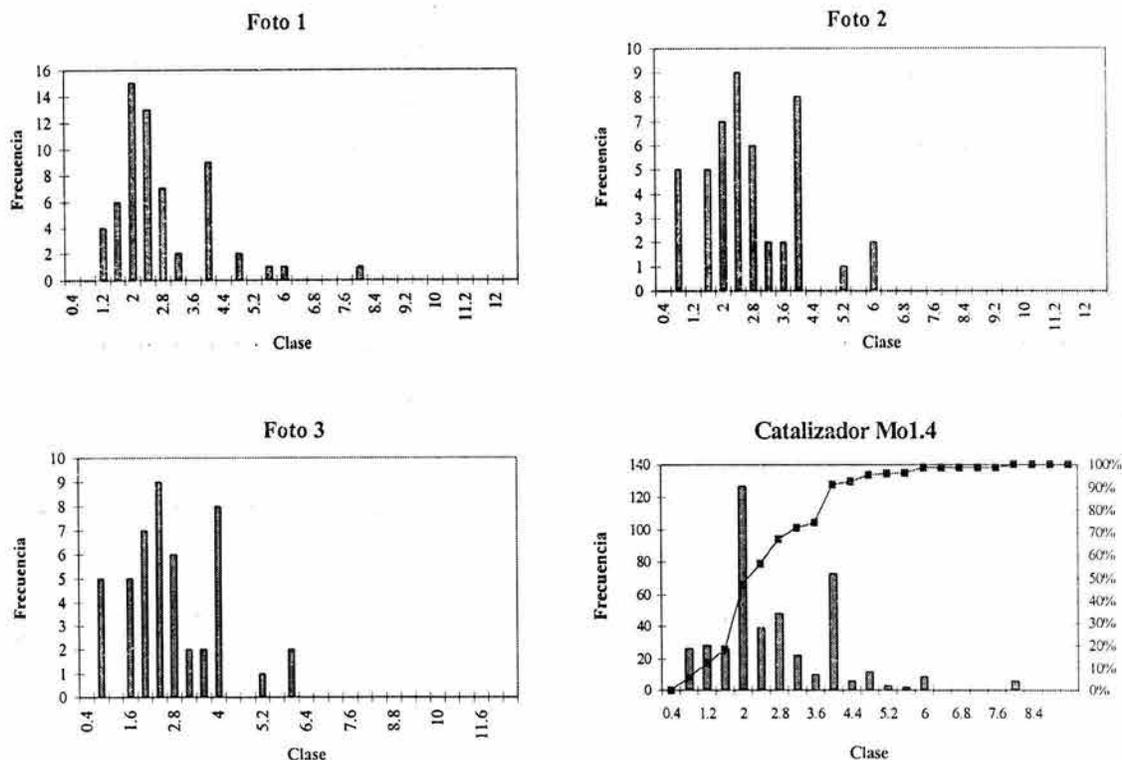


Figura AI.2 Comparación de histogramas en cuanto a longitud del cristal de MoS_2 para diferentes zonas distintas de una muestra de catalizador $\text{Mo}(1.6)\text{F}$.

Tabla AI.2 Estadística descriptiva de diferentes zonas en cuanto a longitud del cristal de MoS_2 para diferentes zonas distintas de una muestra de catalizador $\text{Mo}(1.8)$.

Variables estadísticas	foto 1	foto 2	foto 3	Conteos totales
Media	2.734	2.706	2.426	2.721
Error típico	0.162	0.1826	0.151	0.063
Mediana	2.4	2.4	2	2.4
Moda	2	2.4	2	2
Desviación estándar	1.269	1.252	1.190	1.324
Varianza de la muestra	1.612	1.567	1.416	1.752
Curtosis	4.263	0.560	1.373	2.288
Coefficiente de asimetría	1.775	0.716	1.206	1.215
Intervalo	6.8	5.2	5.2	7.2
Mínimo	1.2	0.8	0.8	0.8
Máximo	8	6	6	8
Suma	166.8	127.2	150.4	1189.2
Cuenta	61	47	62	437
Nivel de confianza (95.000%)	0.319	0.358	0.296	0.124

Apéndice II: Desarrollo de los modelos cinéticos y ajuste de las curvas experimentales para las reacciones de HDS del dibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno

DBT: Modelo cinético

El esquema reportado en la literatura^{152,153,154} para la reacción de HDS del DBT ya se presentó (ver pág. 143), donde todas las reacciones se consideran de primer orden.

Respecto a la distribución de los productos e intermediarios en la HDS del DBT, se tienen dos rutas: la desulfuración directa (DS), que lleva a la formación de difenilo (DF); y la hidrogenación-desulfuración (HDS), que forma el ciclohexilbenceno (CHB). Singhal y cols.¹⁵⁵ proponen que ambas reacciones parten del mismo intermediario: dihidrodibenzotiofeno. Este último, generalmente, no se detecta; mientras que los tetra- y hexa-hidrodibenzotiofenos se detectan como trazas.

Por lo tanto, utilizando la suposición del estado estacionario para los tetra- y hexa-hidrodibenzotiofenos:

$$\frac{dC_{T-DBT}}{dt} = k_1 C_{DBT} - k_5 C_{T-DBT} = 0 \quad (1)$$

De donde:

$$C_{T-DBT} = \frac{k_1}{k_5} C_{DBT} \quad (2)$$

Con las consideraciones anteriores y dado que la reacción se realiza en un reactor intermitente, el balance de materia lleva a las siguientes ecuaciones.

$$-\frac{dC_{DBT}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_2 C_{DBT} = (k_1 + k_2) C_{DBT} \quad (3)$$

$$\frac{dC_{DF}}{dt} = k_2 C_{DBT} - k_3 C_{DF} \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \frac{dC_{CHB}}{dt} &= k_5 C_{T-DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} = \\ &= k_1 C_{DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} \end{aligned} \quad (5)$$

¹⁵² Singhal G.H., R.L. Espino, J.E. Sobel, G.A. Huf, "Hydrodesulfurization of sulfur heterocyclic compounds: kinetics of dibenzothiophenes" *Journal of Catalysis* **67** (1981) 457.

¹⁵³ Olgin Orozco, E., M. Vrinat, "Kinetics of Dibenzothiophene Hydrodesulfurization over MoS₂ Supported Catalysts. Modelization of H₂S pressure effect" *Applied Catalysis A: General* **170** (1998) 195.

¹⁵⁴ Nag N., "On the mechanism of the hydrogenation reaction occurring under Hydroprocessing conditions" *Applied Catalysis* **10** (1984) 53.

¹⁵⁵ Singhal G.H., et al., op. cit.

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = k_4 C_{CHB} \quad (6)$$

Que representan un sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias de primer orden, las cuales están acopladas por medio de los coeficientes cinéticos k_i . Estas ecuaciones se resuelven de la siguiente manera:

C_{DBT}

La ecuación (3) se resuelve con relativa facilidad, obteniéndose:

$$\frac{C_{DBT}}{C_{DBT0}} = e^{-k't} = e^{-(k_1+k_2)t} \quad (7)$$

C_{DF}

la ecuación (7) se introduce en la (4), resultando:

$$\frac{dC_{DF}}{dt} = k_2 C_{DBT0} e^{-k't} - k_3 C_{DF} \quad (4')$$

que es una EDO de primer orden, cuya solución se obtiene por el método del factor integrante, de la manera siguiente:

Reescribiendo (4'):

$\frac{dC_{DF}}{dt} + k_3 C_{DF} = k_2 C_{DBT0} e^{-k't}$, Que es una ecuación diferencial lineal de la forma:

$$\frac{dy}{dx} + py = Q(x)$$

$$\text{cuya solución general: } y = e^{-\int p dx} \left[\int Q(x) e^{\int p dx} dx + C \right] \quad (8)$$

Donde: $y = C_{DF}$, $x = t$, $p = k_3$, $Q(x) = k_2 C_{DBT0} e^{-k't}$, substituyendo en (8) se obtiene:

$$C_{DF} = e^{-k_3 t} \left[k_2 C_{DBT0} \frac{e^{(k_3 - k')t}}{k_3 - k'} + C \right] \quad (9)$$

Para determinar el valor de la constante de integración, se observa que, de acuerdo a las condiciones experimentales, cuando $t=0$, $C_{DF}=C_{DF0}=0$, utilizando esto en (9):

$$0 = e^0 \left[k_2 C_{DBT0} \frac{e^0}{k_3 - k'} + C \right] \quad \text{de donde: } C = -\frac{k_2 C_{DBT0}}{k_3 - k'}, \text{ substituyendo en (9);}$$

$$C_{DF} = \frac{k_2 C_{DBT0}}{k_3 - k'} (e^{-k't} - e^{-k_3 t}) \quad (10)$$

o utilizando la ecuación (7)

$$\frac{C_{DF}}{C_{DBT0}} = \frac{k_2}{k_3 - (k_1 + k_2)} (e^{-(k_1 + k_2)t} - e^{-k_3 t}) \quad (19')$$

C_{CHB}

Se resuelve, a continuación, la ecuación (5).

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} = k_1 C_{DBT} + k_3 C_{DF} - k_4 C_{CHB} \quad (5)$$

Para ello se substituyen las ecuaciones (7') y (10) en la (5), después de reordenar se obtiene:

$$\frac{dC_{CHB}}{dt} + k_4 C_{CHB} = k_1 K_d C_{DBT0} e^{-k't} + k_3 \frac{k_2 C_{DBT0}}{k_3 - k'} (e^{-k't} - e^{-k_3 t}) \quad (5')$$

Que es, de nueva cuenta, una ecuación de la forma: $\frac{dy}{dx} + py = Q(x)$ y puede resolverse por el método del factor integrante, la solución general es de nueva cuenta la ecuación (8):

Así que, procediendo de manera similar al caso del difenilo se obtiene:

$$C_{CHB} = \frac{k_2 k_3 C_{DBT0} (e^{-k't} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - k')(k_4 - k')} + \frac{k_1 C_{DBT0} (e^{-k't} - e^{-k_4 t})}{(k_4 - k')} + \frac{k_2 k_3 C_{DBT0} (e^{-k_4 t} - e^{-k_3 t})}{(k_3 - k')(k_4 - k_3)} \quad (11)$$

donde utilizando las ecuaciones (7') y (2) se obtiene:

$$\frac{C_{CHB}}{C_{DBT0}} = \frac{k_2 k_3 (e^{-(k_1 + k_2)t} - e^{-k_4 t})}{(k_3 - (k_1 + k_2))(k_4 - (k_1 + k_2))} + \frac{k_1 (e^{-(k_1 + k_2)t} - e^{-k_4 t})}{(k_4 - (k_1 + k_2))} + \frac{k_2 k_3 (e^{-k_4 t} - e^{-k_3 t})}{(k_3 - (k_1 + k_2))(k_4 - k_3)} \quad (12)$$

C_{DCH}

Podría resolverse la ecuación diferencial (6)

$$\frac{dC_{DCH}}{dt} = k_4 C_{CHB} \quad (6)$$

Substituyendo en ella a (11). Pero revisando el esquema de reacción, se tiene que dado ésta es estequiométricamente 1 a 1:

$$\frac{C_{DBT}}{C_{DBT0}} + \frac{C_{DF}}{C_{DBT0}} + \frac{C_{CHB}}{C_{DBT0}} + \frac{C_{DCH}}{C_{DBT0}} = 1 \quad (13)$$

de donde:

$$\frac{C_{DCH}}{C_{DBT0}} = 1 - \frac{C_{DBT}}{C_{DBT0}} - \frac{C_{DF}}{C_{DBT0}} - \frac{C_{CHB}}{C_{DBT0}} \quad (14)$$

Ajuste de los datos experimentales

Una vez determinado el modelo cinético, se procede al ajuste de los datos experimentales. Para ello se debe notar que cada uno de los puntos obtenidos corresponde a una medida experimental independiente (análisis cromatográfico) que depende, a su vez, de las condiciones experimentales en el reactor. Por lo tanto la estrategia de ajuste debe considerar la disminución del error estadístico. Además, la naturaleza de modelos cinéticos exige una regresión no lineal.

En ingeniería, normalmente, es posible ajustar los modelos no lineales a datos experimentales utilizando el método Gauss-Newton junto con la teoría de mínimos cuadrados¹⁵⁶. Sin embargo, este método puede presentar los siguientes inconvenientes: 1) La evaluación de las derivadas parciales se vuelve difícil; 2) Es posible que oscile ampliamente, llevando a continuos cambios de dirección en la evaluación de los parámetros; 3) En ocasiones converge muy lentamente; 4) Con las anteriores consideraciones puede no converger del todo. Todos estos problemas se evitan con el método Levenberg-Marquardt¹⁵⁷. Este último es, por tanto, el método utilizado en los ajustes realizados aquí. Para realizar los ajustes se utilizó el software comercial Microcal Origin 5.0 que incluye el método de ajuste elegido.

En la figura AII.1 se muestran los resultados de un ajuste típico para un catalizador Mo/Al₂O₃-halógenos, mientras que en la figura AII.2 para un catalizador de las series promovidas.

¹⁵⁶ Chapra S. C., R. P. Canale, "Numerical Methods for Engineers" 2da. Ed., Mc Graw Hill International, USA, 1990

¹⁵⁷ Draper N. R., H. Smith, "Applied Regression Analysis", 2da. Ed., Wiley, USA, 1981

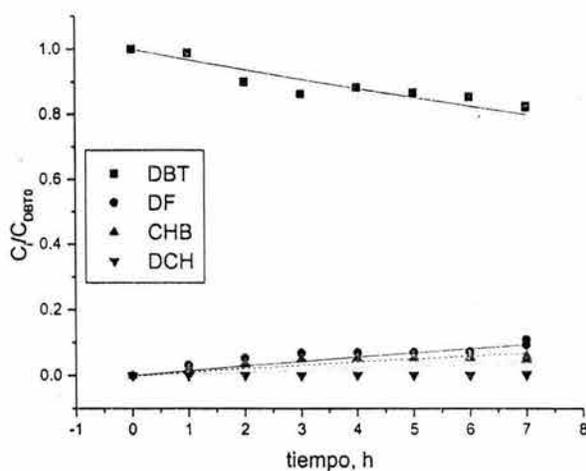


Figura AII.1. Ajuste de los datos experimentales para el catalizador Mo/Al_2O_3 . (■, ●, ▲, ▼) valores experimentales, (—, - -, ···) resultados del ajuste.

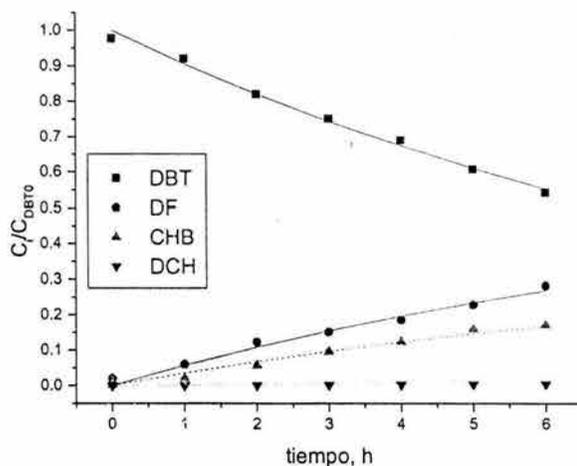


Figura AII.2. Ajuste de los datos experimentales para el catalizador $NiMo/Al_2O_3-(2.0)Cl$. (■, ●, ▲, ▼) valores experimentales, (—, - -, ···) resultados del ajuste.

Para verificar que tanto el modelo cinético como el ajuste obtenido presentan un comportamiento razonable se extrapola el modelo y se realiza una simulación del transcurso de la reacción con cada uno de los parámetros cinéticos obtenidos. Este comportamiento se presenta en la figura AII.3.

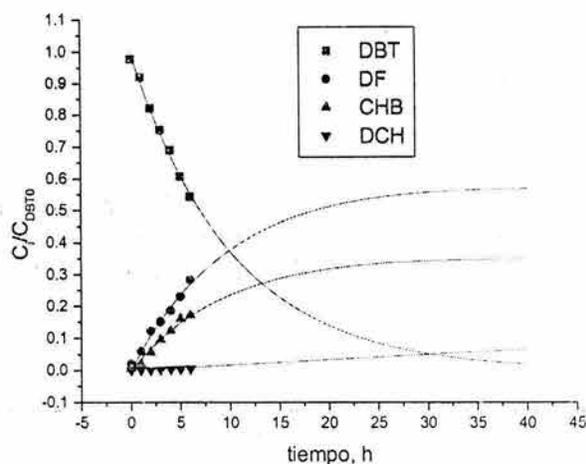


Figura AII.3. Predicción del comportamiento de la reacción del HDS de DBT a través del tiempo para el catalizador NiMo/Al₂O₃-(2.0) Cl. (■, ●, ▲, ▼) valores experimentales, (—) resultados del ajuste.

Finalmente, se realizó un análisis sobre los errores estadísticos que pueden presentarse. Se determinó que en la obtención de los parámetros cinéticos k_1 y k_2 el error es pequeño. Pero éste aumenta en el ajuste del parámetro k_3 . El coeficiente cinético k_4 es el que presenta una mayor variación debido a los pequeños valores que alcanza.

Los intervalos de error experimental para el catalizador NiMo/Al₂O₃-(2.0)Cl se representan en las figuras AII.4 y AII.5 para el reactivo dibenzotiofeno (DBT) y para los productos (DF, CHB y DCH), respectivamente.

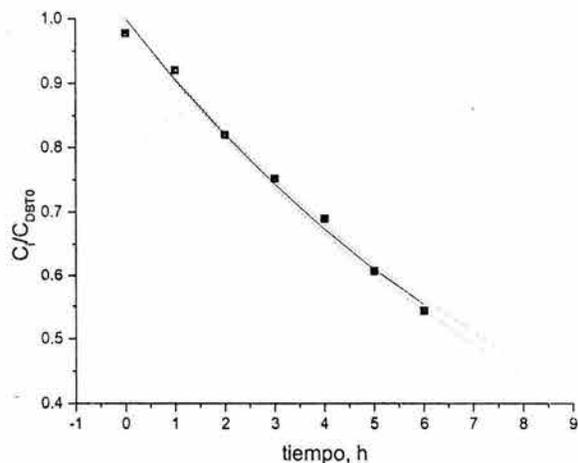


Figura AII.4. Error estadístico en la determinación de los coeficientes cinéticos k_1 y k_2 en el ajuste del modelo cinético por el método Levenberg-Marquardt. Variación de la concentración de DBT. (■) valores experimentales, (—) resultados del ajuste. (---) intervalo de confianza del ajuste.

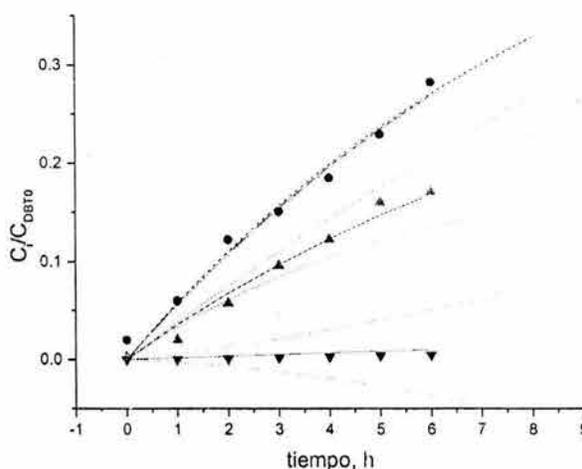


Figura AII.5. Error estadístico en la determinación de los coeficientes cinéticos k_1 , k_2 , k_3 y k_4 en el ajuste del modelo cinético por el método Levenberg-Marquardt. Variación de la concentración de los productos de reacción: Difenilo (●), Ciclohexilbenceno (▲) y Diciclohexilo (▼). (●,▲,▼) valores experimentales, (—) resultados del ajuste. (···) intervalo de confianza del ajuste.

HDS de 4,6-DMDBT: Modelo cinético

La molécula del 4,6 DMDBT está reconocida como una de las más refractarias entre los diversos compuestos de azufre, y no sorprende, por tanto, su uso extensivo como molécula modelo para las reacciones de HDS. Por ello, es importante conocer con cierto detalle las reacciones en que participa para obtener el máximo de información que la reacción de esta molécula puede proporcionar. Se desarrolló un modelo cinético adecuado que represente el comportamiento de dicha molécula. Para llegar a este modelo fue necesario: primero desarrollar el programa de cromatografía para la separación adecuada de los compuestos; a continuación, realizar un análisis de espectrometría de masas; estimar los tiempos de retención de los compuestos identificados para la columna que se utiliza en el cromatógrafo Varian CP 3800 Chrompack; obtener con los compuestos identificados un esquema simplificado de reacción; desarrollar las ecuaciones cinéticas de dicho esquema; y, finalmente, ajustar los datos experimentales. A continuación se especifica la documentación obtenida al desarrollar dicho proceso.

Análisis de espectrometría de masas.

Se utilizó un espectrómetro Hewlett-Packard GCD plus modelo G1800B, el cual consta de un cromatógrafo de gases con una columna capilar y un detector de captura de electrones. El análisis cromatográfico a partir del cual se realiza la espectrometría de masas se describe a continuación.

Information from Data File:

```
File       : C:\HPCHEM\1DMDBT05.D
Operator  : RCG
Acquired   : 3 Sep 103   9:30 pm using AcqMethod DMDBT3
Sample Name: Mo00
Misc Info  : 8 horas
```

Area Percent Report -- Sorted by Signal

Retention Time	Area	Area %	Ratio %	Type	Width
Total Ion Chromatogram					
2.951	580204	0.012	0.060	PV	0.028
3.627	444151	0.009	0.046	BB	0.026
4.226	751674	0.016	0.078	BB	0.032
5.325	644598	0.014	0.067	BB	0.045
9.338	11612909	0.244	1.208	BV	0.263
9.809	14349862	0.302	1.493	VV	0.097
9.903	9739463	0.205	1.013	VV	0.065
9.960	6854606	0.144	0.713	VV	0.057
10.029	15361363	0.323	1.598	VV	0.103
10.155	19642119	0.414	2.044	VB	0.184
11.488	961001643	20.233	100.000	BV	0.247
11.522	94421486	1.988	9.825	VV	0.033
11.599	230228720	4.847	23.957	VV	0.059
11.697	352548922	7.423	36.686	VV	0.085
11.797	366039143	7.707	38.089	VV	0.092
11.875	223195006	4.699	23.225	VV	0.057
11.943	305306553	6.428	31.770	VV	0.071
12.026	121540166	2.559	12.647	VV	0.035
12.065	245718049	5.173	25.569	VV	0.072
12.130	112015251	2.358	11.656	VV	0.033
12.234	460053169	9.686	47.872	VV	0.102
12.322	216569228	4.560	22.536	VV	0.049
12.360	251906027	5.304	26.213	VV	0.058
12.506	419508863	8.832	43.653	VV	0.094
12.574	235131988	4.950	24.467	VV	0.057
13.629	2355841	0.050	0.245	PB	0.057
22.482	258118	0.005	0.027	BV	0.034
22.992	3832037	0.081	0.399	BV	0.037
23.171	4225620	0.089	0.440	PV	0.052
23.236	229829	0.005	0.024	VV	0.027
23.324	71138	0.001	0.007	PV	0.029
23.852	13066358	0.275	1.360	VV	0.034
23.912	473275	0.010	0.049	VV	0.034
23.984	444037	0.009	0.046	VV	0.035
24.232	9974778	0.210	1.038	PV	0.037
24.327	872965	0.018	0.091	VV	0.035
25.926	5577181	0.117	0.580	BB	0.040
26.157	438208	0.009	0.046	BB	0.040
35.884	3358403	0.071	0.349	BV	0.081
36.113	908658	0.019	0.095	PV	0.076
39.829	28452553	0.599	2.961	BV	0.121

A continuación se listan los compuestos más probables para cada uno de los tiempos de retención cromatográficos, identificados con la base de datos del espectrómetro.

Summary Library Search Report

Search Libraries: C:\DATABASE\NBS75K.L Minimum Quality: 0
 C:\DATABASE\GCDEVAL.L Minimum Quality: 0

Unknown Spectrum: Apex minus start of peak
 Integration Params: AutoIntegrate

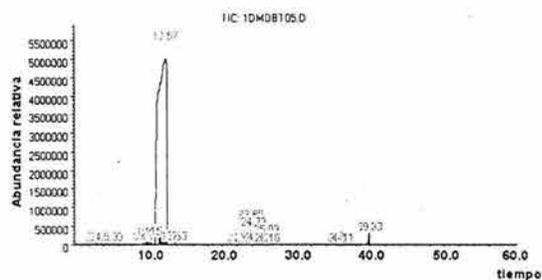
Pk#	RT	Area%	Library/ID	Ref#	CAS#	Qual
2	3.63	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Hexane	736	000110-54-3	91
			Pentane, 3-methyl-	734	000096-14-0	50
3	4.22	0.02	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Heptane	63438	000142-82-5	94
			Hexane, 3-methyl-	63421	000589-34-4	50
			Pentane, 2,3,4-trimethyl-	64228	000565-75-3	50
4	5.33	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Octane	64208	000111-65-9	94
			Hexane, 2,4-dimethyl-	3089	000589-43-5	64
5	9.34	0.24	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Nonane, 5-methyl-	66221	015869-85-9	83
			Pentane, 3-ethyl-2,4-dimethyl-	65111	001068-87-7	56
			Hexane, 2,3,3-trimethyl-	65104	016747-28-7	50
6	9.81	0.30	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Nonane, 3-methyl-	66203	005911-04-6	91
			Octane, 3,6-dimethyl-	8109	015869-94-0	74
			Decane, 2-methyl-	67322	006975-98-0	64
7	9.90	0.21	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Octane, 3,5-dimethyl-	8108	015869-93-9	64
			Decane, 2,6,6-trimethyl-	19023	062108-24-1	59
			Octane, 4-ethyl-	8095	015869-86-0	56
9	10.03	0.32	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			2,4,4-Trimethyl-1-pentanol	5508	016325-63-6	40
			Nonane, 3-methyl-	66203	005911-04-6	38
11	11.49	20.23	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Decane	66207	000124-18-5	97
			Undecane	67318	001120-21-4	83
			Pentadecane	70274	000629-62-9	64
12	11.52	1.99	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Decane	66208	000124-18-5	86
			Tritetracontane	60913	007098-21-7	64
			Pentadecane	70278	000629-62-9	59
13	11.60	4.85	C:\DATABASE\NBS75K.L			
			Undecane	67317	001120-21-4	83
			Tridecane	69020	000629-50-5	72

14	11.70	7.42	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane, 2,5,6-trimethyl- Propane, 1-isocyanato-2-methyl- Butane, 2,2-dimethyl-	19019 062108-23-0 78 1400 001873-29-6 68 62861 000075-83-2 64
15	11.79	7.71	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane Hexadecane Undecane, 5,7-dimethyl-	8077 000124-18-5 95 70787 000544-76-3 59 19013 017312-83-3 59
16	11.88	4.70	C:\DATABASE\NBS75K.L Heptane Isooctane, (ethenyloxy)- Decane, 2-methyl-	63439 000142-82-5 72 11569 037769-62-3 64 67322 006975-98-0 56
17	11.94	6.43	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane Octane, 2,4,6-trimethyl- Nonane	66208 000124-18-5 94 11606 062016-37-9 64 65145 000111-84-2 64
18	12.03	2.56	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane Decane, 2,3,6-trimethyl- Decane, 2,3,5-trimethyl-	66204 000124-18-5 80 19047 062238-12-4 53 19043 062238-11-3 50
19	12.07	5.17	C:\DATABASE\NBS75K.L Hexane, 2,3,5-trimethyl- Hexane, 3-ethyl-2-methyl-	5161 001069-53-0 50 5160 016789-46-1 50
20	12.13	2.36	C:\DATABASE\NBS75K.L Octane Butane, 2,2-dimethyl- Octane, 2,3-dimethyl-	64209 000111-65-9 45 62862 000075-83-2 42 8085 007146-60-3 40
21	12.24	9.69	C:\DATABASE\NBS75K.L Nonane, 2-methyl- Butane, 2,2-dimethyl- 1,3-Dioxane, 2-ethenyl-4,6-dimethyl-,	8093 000871-83-0 72 732 000075-83-2 64 7926 026243-72-1 50
22	12.32	4.56	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane	66204 000124-18-5 94
23	12.36	5.30	C:\DATABASE\NBS75K.L Heptane, 3-ethyl-2-methyl- Undecane Hexane, 2,4-dimethyl-	8080 014676-29-0 87 67318 001120-21-4 59 64213 000589-43-5 59
24	12.51	8.83	C:\DATABASE\NBS75K.L Decane 1-Octanol, 2-butyl-	66207 000124-18-5 96 69110 003913-02-8 64
25	12.58	4.95	C:\DATABASE\NBS75K.L Undecane Tridecane Dodecane	67318 001120-21-4 72 69020 000629-50-5 72 68250 000112-40-3 72

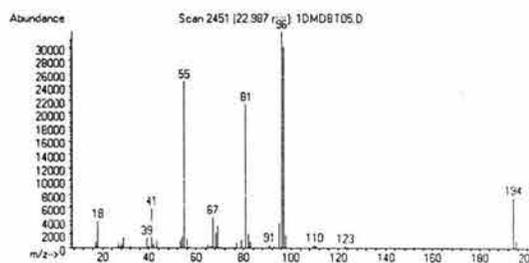
26	13.63	0.05	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			Cyclopentane, pentyl-	7536	003741-00-2	96	
			Cyclodecane	7537	000293-96-9	95	
			Cyclopentane, propyl-	64027	002040-96-2	81	
27	22.48	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-3-m	21410	054823-95-9	70	
			Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-4-m	21413	054823-97-1	64	
			Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-2-m	21408	054823-94-8	50	
28	23.00	0.08	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			1,1'-Bicyclohexyl, 4,4'-dimethyl-	21417	054823-99-3	78	
			1,1'-Bicycloheptyl	21406	023183-11-1	42	
29	23.17	0.09	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			1,1'-Bicyclohexyl, 4,4'-dimethyl-	21417	054823-99-3	93	
			1,1'-Bicyclohexyl, 2-methyl-, trans-	17947	050991-09-8	53	
			Cyclohexane, 1-(cyclohexylmethyl)-3-m	21411	054823-96-0	53	
31	23.32	0.00	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			1,1'-Bicycloheptyl	21406	023183-11-1	80	
			1,1'-Bicyclohexyl, 4,4'-dimethyl-	21417	054823-99-3	72	
32	23.85	0.28	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			7-Tetradecene-5,9-diyne, (E)-	19969	013304-98-8	49	
			1,4-Dimethyl-1,2,3,4-tetrahydronaphth	12530	000000-00-0	25	
			Benzene, (1-cyclohexylethyl)-	19973	004413-16-5	25	
33	23.92	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			1,1'-Biphenyl, 2-methyl-	14811	000643-58-3	80	
			1,1'-Biphenyl, 4-methyl-	68135	000644-08-6	80	
			1,1'-Biphenyl, 3-methyl-	14806	000643-93-6	74	
34	23.98	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			Benzene, (1-methylenebutyl)-	8948	005676-32-4	38	
			Benzene, (3-methyl-1-methylenebutyl)-	12541	038212-14-5	32	
			Benzene, 1-methyl-4-(4-methyl-4-pentyl)-	16374	074672-08-5	25	
35	24.23	0.21	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			7-Tetradecene-5,9-diyne, (E)-	19969	013304-98-8	35	
36	24.33	0.02	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			Benzene, (1-methylenebutyl)-	8948	005676-32-4	23	
			Naphthalene, 1,2,3,4-tetrahydro-2,6-d	12538	007524-63-2	17	
37	25.93	0.12	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			3,3'-Dimethylbiphenyl	68880	000612-75-9	98	
			4,4'-Dimethylbiphenyl	68886	000613-33-2	97	
			1,1'-Biphenyl, 3,4'-dimethyl-	18506	007383-90-6	96	
38	26.15	0.01	C:\DATABASE\NBS75K.L				
			Hexadecane	70790	000544-76-3	93	
			Eicosane	72323	000112-95-8	86	
			Tetradecane	69659	000629-59-4	86	

39	35.88	0.07	C:\DATABASE\NBS75K.L	.beta.-Carboline, 1,2,3,4-tetrahydro-	26783	000000-00-0	81
				Harmine, 1,2,3,4-tetrahydro-	26782	000000-00-0	74
40	36.11	0.02	C:\DATABASE\NBS75K.L	Pyrimido[1,6-a]indole, 1,2,3,4-tetrahydro-	26705	000349-09-6	76
				6-Indolizinecarboxamide, 2-methyl-	16241	022380-20-7	43
				2,8,9-Trioxa-5-aza-1-silabicyclo[3.3.1]nonane	23073	002097-18-9	43
41	39.83	0.60	C:\DATABASE\NBS75K.L	2,8-Dimethyldibenzo(B,D)thiophene	25948	001207-15-4	94
				Naphtho[2,3-b]thiophene, 4,9-dimethyl	25945	016587-34-1	90
				Harmine	70243	000442-51-3	47

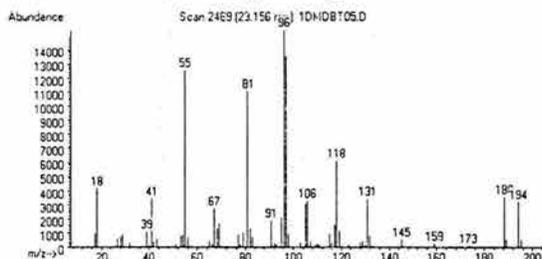
Se muestran a continuación los espectros de algunos compuestos orgánicos que más interesan, junto con su identificación.



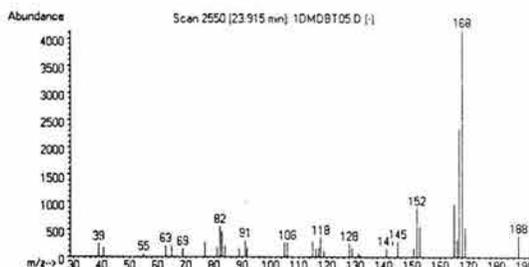
Cromatograma general



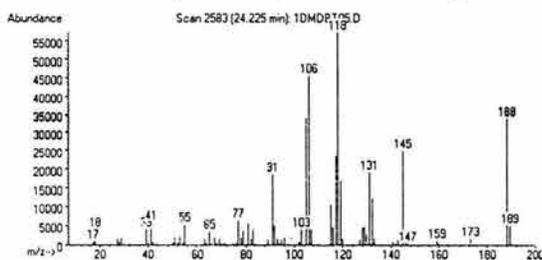
1,1'-Bicyclohexyl, 4,4'-dimethyl



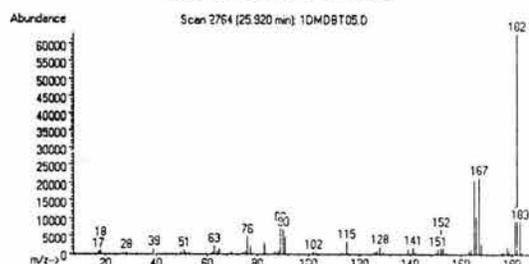
1,1'-Bicyclohexyl, 3,3'-dimethyl



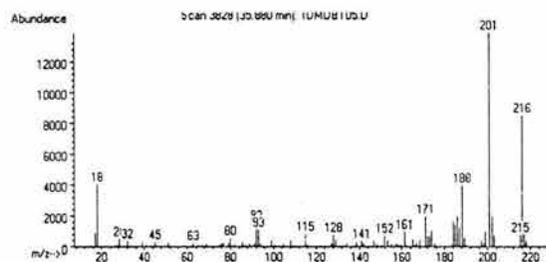
1,1 Bifenil 3 metil



1-Metil-3-(3-Metil-Ciclohexil)Benceno



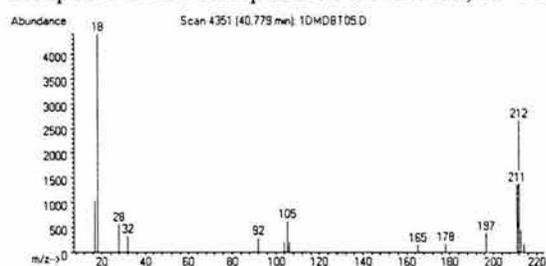
3,3 Dimetildifenilo



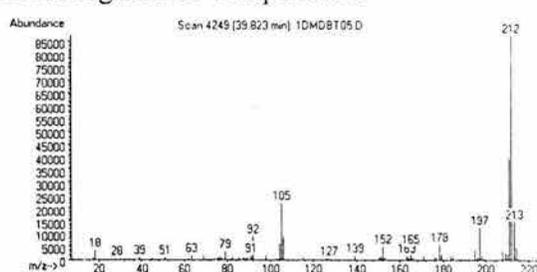
n-Hexadecano

Figura AII.7 Cromatógrama general, espectros de masa e identificación de los compuestos orgánicos presentes en el experimento sobre el catalizador Mo(0.9)F

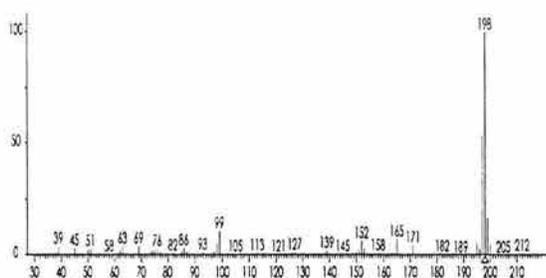
Respecto a los compuestos de azufre, se obtienen los siguientes compuestos:



4,6 DMDBT



2,8 DMDBT



4 MDBT

Figura AII.8 Espectros de masa e identificación de los compuestos de azufre presentes en el experimento sobre el catalizador Mo(0.9)F

En ocasiones, y por lo limitado de la base de datos existente, no se identificaron algunos de los compuestos. Entre ellos el que se presenta en la figura AII.9, se sabe contiene azufre, pues también fue detectado por PFPD, aunque su intensidad es baja. Para identificar dicho compuesto se procedió de la siguiente manera:

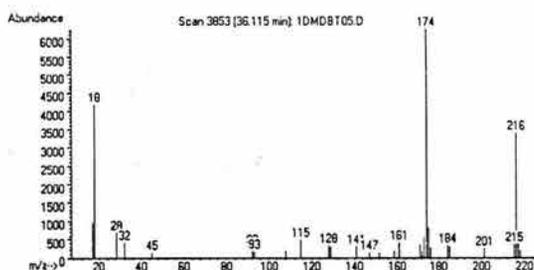


Figura AIII.9. Espectro de masas del compuesto no identificado y que se sabe que contiene azufre.

Primero por comparación con los espectros del 4,6-DMDBT y 4,8-DMDBT y porque tiene azufre se sabe que es un compuesto de este tipo. Además, la diferencia para el ión molecular es de 4 unidades, que corresponden a 4 hidrógenos, por lo tanto es posible que sea el compuesto tetrahidrogenado del 4,6 DMDBT, que se encuentra en mayor proporción.

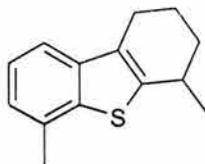
Después, utilizando la fórmula molecular del compuesto, esto es $C_{14}H_{16}S$, se puede estimar la proporción de los isótopos relativos y se encontró la siguiente tabla de abundancia relativa:

Tabla AII.1 Estimación de la proporción de los isótopos relativos para un compuesto de fórmula molecular $C_{14}H_{16}S$

Masa	Abundancia	Abundancia relativa
216	100	1.0
217	16.57	0.17
218	5.70	0.06
219	0.075	0.01

Se puede observar que la abundancia relativa corresponde con la intensidad de los picos localizados a la izquierda del ión molecular.

Con los pocos datos anteriores, se puede considerar que estamos hablando del 4,6 dimetiltetrahidrodibenzotiofeno



Finalmente existe cierta reserva¹⁵⁸ respecto a la presencia del 4-MDBT, hemos considerado, en principio, que este compuesto no estuviese presente. Entonces, ¿cómo explicar la presencia de todos los productos de la rama de desmetilación que fueron identificados por la espectroscopia de masas y cuyo tiempo de retención fue confirmado utilizando estándares cromatográficos? ¿y cómo explicar las variaciones que estos

¹⁵⁸ Dr. Jorge Ramírez, comunicación personal, durante de la revisión de esta tesis.

productos presentan y que se ajustan a los esquemas planteados? Dentro del laboratorio (UNICAT) se ha planteado como alternativa que la señal del producto pueda ser asignada al 4,6-dimetil-tetrahidroDBT (4,6THDBT), en lugar del 4-MDBT, pero esto añade otro problema. El 4,6 DMTHDBT se ha identificado como un intermediario de la reacción, de hecho en el presente estudio únicamente se detectan trazas. ¿Cómo se puede explicar que se alcancen altas concentraciones de este intermediario de reacción?

Para resolver este problema hay una posible explicación que debe tenerse en cuenta. Recientemente Perot¹⁵⁹ ha publicado un estudio donde propone un mecanismo de reacción de transalquilación, este esquema se muestra en la figura adjunta.

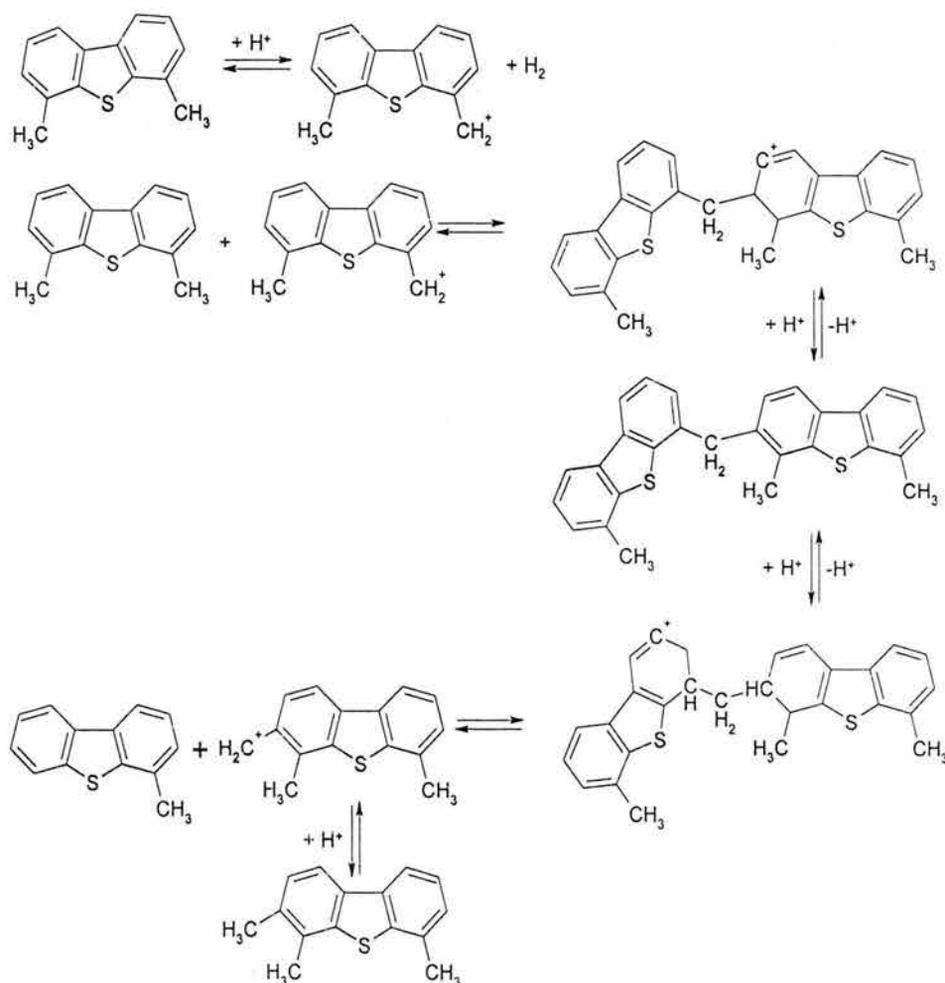


Figura AII.8 Mecanismo de reacción propuesto por G. Perot¹⁵⁹ para explicar la formación de productos trans-alquilados.

¹⁵⁹ Perot G., "Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials-mechanistic aspects related to deep desulfurization" *Catalysis Today* 86 (2003) 111.

De acuerdo a este mecanismo se forma el 4-DMDBT. La pregunta siguiente es ¿por qué no se observan los productos trans-alkilados? Las razones pueden ser las siguientes:

- 1) Aunque en el esquema se representa al 3,4,6 TMDBT, en realidad se forman dos isómeros adicionales, el 2,4,6 TMDBT y el 1,4,6 TMDBT y considerando que el rendimiento para la formación del 4 MDBT, $C_{4\text{MDBT}}/C_{4,6\text{DMDBT}}$, es máximo alrededor de 0,1, estimamos que el máximo de formación de estos compuestos sería de 100 ppm, señal que estaría dividida entre tres picos diferentes en el cromatograma, siendo, por tanto, difícilmente detectable.
- 2) Además, no se conoce la reactividad de los compuestos citados frente al 4 DMDBT, pero se sabe que son indudablemente más reactivos que el 4,6 DMDBT, por lo que no se espera una acumulación con el tiempo y, por lo tanto, también deberían presentar un máximo. Esta alta reactividad también disminuirá su concentración observable.

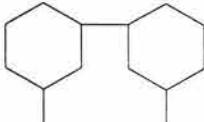
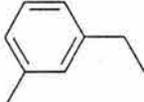
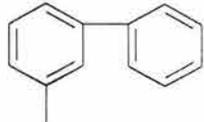
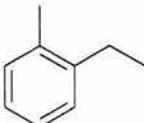
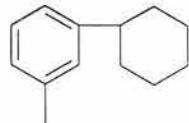
Ambas razones, que se suman, hacen muy difícil la detección de los compuestos trimetilados en las condiciones de reacción y cromatográficas usadas en el presente trabajo.

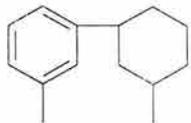
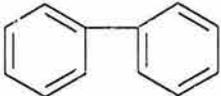
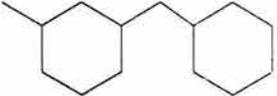
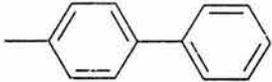
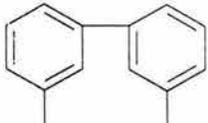
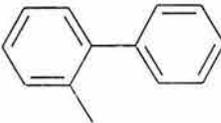
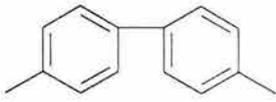
En todo caso si se produce esta alternativa, la transalkilación, al igual que la probable desmetilación, también se lleva a cabo sobre sitios ácidos y, entonces, las conclusiones alcanzadas en esta investigación serían válidas y solamente se tendría que cambiar la palabra desmetilación por trans-alkilación.

Con esta aclaración procedamos a la identificación de los productos:

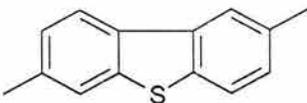
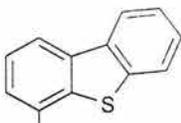
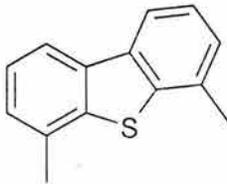
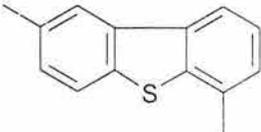
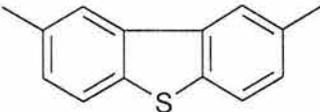
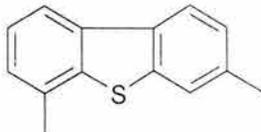
Estimación de los tiempos de residencia en la columna cromatográfica

Tras la identificación de los compuestos por espectroscopia de masa se procedió a estimar los tiempos de retención en la columna del cromatógrafo Varian CP:

Tiempo de retención, min	Compuesto	Tiempo de retención, min	Compuesto
20.709	 4 Etil-Tolueno, 1 Etil-4 Metil Benceno.	34.174	 3,3-Dimetil-Diciclohexilo
20.78	 3 Etil-Tolueno, 1 Etil-3 Metil Benceno.	34.416	 3 Metil-Bifenilo 1,1 Bifenil-3 metil
20.846	 2 Etil-Tolueno 1 Etil-2 Metil Benceno	35.486	 1-Ciclohexil-3-metilbenceno

Tiempo de retención, min	Compuesto	Tiempo de retención, min	Compuesto
22.696	 n-decano	36.019	 1-Metil-3-(3-Metil-Ciclohexil)Benceno
32.897	 Difenilo	33.479	 Ciclohexilmetil-3-metil-ciclohexano, Ciclohexil-1-Ciclohexilmetil-3m,
33.614	 4 feniltolueno, 4 Metil-Bifenilo	37.761	 3,3 Dimetil Difenilo
33.814	 4 feniltolueno, 4 Metil-Bifenilo	38.14	 4,4 Dimetil Difenilo
		38.42	n-C ₁₆

Compuestos de azufre:

Tiempo de retención, min	Compuesto	Tiempo de retención, min	Compuesto
42.535	 2,7 DimetilDBT	44.91	 4 Metil DBT
46.509	 4,6 Dimetil-Dibenzotiofeno	46.855	 2,6 DimetilDBT. 4,8 DimetilDBT?
47.344	 2,8 Dimetil-Dibenzotiofeno	47.344	 3,6 Dimetil-Dibenzotiofeno

Esquema de reacción global en las experiencias realizadas

Para hallar el esquema de reacción simplificado se utilizó el esquema completo propuesto por Landau¹⁶⁰. Y tomando en consideración todos los compuestos identificados en nuestras rutas de reacción el anterior esquema se pueden reducir a siguiente:

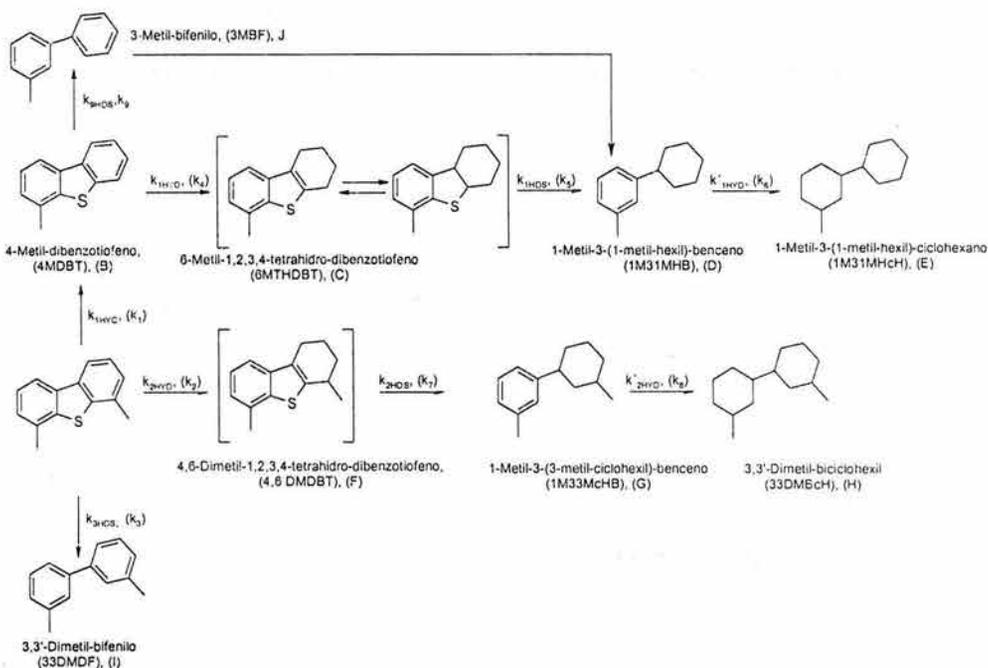


Figura A2.1. Esquema de reacción simplificado para las condiciones de reacción y catalizadores utilizados en el presente estudio.

Resolución del esquema de reacción:

De acuerdo con la bibliografía cuando se trabaja con moléculas modelo las reacciones presentes son de primer orden. Con esta consideración, el esquema de reacción se representa con el siguiente sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias. En donde las concentraciones de los intermediarios de reacción se muestran entre paréntesis cuadrados. Debido a su carácter de intermediarios de reacción, su concentración siempre es muy pequeña y no fue posible, por tanto, su determinación con el detector (FID) utilizado.

$$-\frac{dC_{46DMDBT}}{dt} = (k_{1HYC} + k_{2HDS} + k_{3HDS})C_{46DMDBT} \quad (15)$$

$$\frac{dC_{4MDBT}}{dt} = k_{1HYC}C_{46DMDBT} - k_{1HYD}C_{4MDBT} - k_{9HDS}C_{4MDBT} \quad (16)$$

$$\frac{d[C_{6MTHDBT}]}{dt} = k_{1HYD}C_{4MDBT} - k_{1HDS}[C_{6MTHDBT}] \quad (17)$$

$$\frac{dC_{1M31MHB}}{dt} = k_{1HDS} [C_{6MTHDBT}] - k'_{HYD} C_{1M31McHB} \quad (18)$$

$$\frac{dC_{1M31MHcH}}{dt} = k'_{1HYD} C_{1M1MHB} \quad (19)$$

$$\frac{dC_{4MDF}}{dt} = k_{9HDS} C_{4MDBT} \quad (20)$$

$$\frac{d[C_{46DMTHDBT}]}{dt} = k_{2HYD} C_{46DMDBT} - k_{2HDS} [C_{46DMTHDBT}] \quad (21)$$

$$\frac{dC_{1M33McHB}}{dt} = k_{2HDS} [C_{46DMTHDBT}] - k'_{2HYD} C_{1M33McHB} \quad (22)$$

$$\frac{dC_{33DMBcH}}{dt} = k'_{2HYD} C_{1M33McHB} \quad (23)$$

$$\frac{dC_{33DMDF}}{dt} = k_{3HDS} C_{46DMDBT} \quad (24)$$

Para los tres intermediarios de reacción, el 6-metil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (6MTHDBT), en equilibrio con el 6-metil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzotiofeno, y 4,6 dimetil-1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (4,6DMTHDBT), se utiliza la simplificación del estado estacionario. Esto es, dado que para cada uno de los intermediarios la concentración es tan baja, entonces no existe cambio apreciable de la misma respecto al tiempo, esto es:

$$\frac{d[C_{6MTHDBT}]}{dt} = 0 \quad (25)$$

$$\frac{d[C_{46DMTHDBT}]}{dt} = 0 \quad (26)$$

Utilizando (25) en (17)

$$\begin{aligned} \frac{d[C_{6MTHDBT}]}{dt} &= k_{1HYD} C_{4MDBT} - k_{1HDS} [C_{6MTHDBT}] = 0; \\ k_{1HYD} C_{4MDBT} &= k_{1HDS} [C_{6MTHDBT}] \\ [C_{6MTHDBT}] &= \frac{k_{1HYD}}{k_{1HDS}} C_{4MDBT} \end{aligned} \quad (27)$$

Utilizando (26) en la ecuación (21)

$$\begin{aligned} \frac{d[C_{46DMTHDBT}]}{dt} &= k_{2HYD} C_{46DMDBT} - k_{2HDS} [C_{46DMTHDBT}] = 0; \\ k_{2HYD} C_{46DMDBT} &= k_{2HDS} [C_{46DMTHDBT}] \\ [C_{46DMTHDBT}] &= \frac{k_{2HYD}}{k_{2HDS}} C_{46DMDBT} \end{aligned} \quad (28)$$

Luego de aplicar la simplificación del estado estacionario, las ecuaciones (18) y (22) tiene expresiones donde se utiliza la concentración de un intermediario de reacción. A continuación se utiliza la ecuación (27) en (18) y (28) en (22) para obtener un sistema de ecuaciones diferencial en función de cantidades medibles:

$$\frac{dC_{1M31MHB}}{dt} = k_{1HDS} \left(\frac{k_{1HYD}}{k_{1HDS}} C_{4MDBT} \right) - k'_{HYD} C_{1M31MHB} \quad (18')$$

$$\frac{dC_{1M33McHB}}{dt} = k_{2HDS} \left(\frac{k_{2HYD}}{k_{2HDS}} C_{46DMDBT} \right) - k'_{2HYD} C_{1M33McHB} \quad (22')$$

Que podemos escribir en forma simplificada como:

$$-\frac{dC_A}{dt} = (k_1 + k_2 + k_3) C_A \quad (29)$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 C_A - (k_4 + k_9) C_B \quad (30)$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_4 C_B - k_6 C_D \quad (31)$$

$$\frac{dC_E}{dt} = k_6 C_D \quad (32)$$

$$\frac{dC_J}{dt} = k_9 C_B \quad (33)$$

$$\frac{dC_G}{dt} = k_2 C_A - k_8 C_G \quad (34)$$

$$\frac{dC_H}{dt} = k_8 C_G \quad (35)$$

$$\frac{dC_I}{dt} = k_3 C_A \quad (36)$$

Para resolver y ajustar el sistema de ecuaciones diferenciales se utilizó el software Scientist® 2.1 para Windows® de Micromath, usando el método de integración de Adams para el ajuste el método de mínimos cuadrados, seguido del método Simplex. A continuación se exhibe la calidad de los ajustes logrados en las figuras 2 y 2a; esta última es una ampliación de la figura 2.

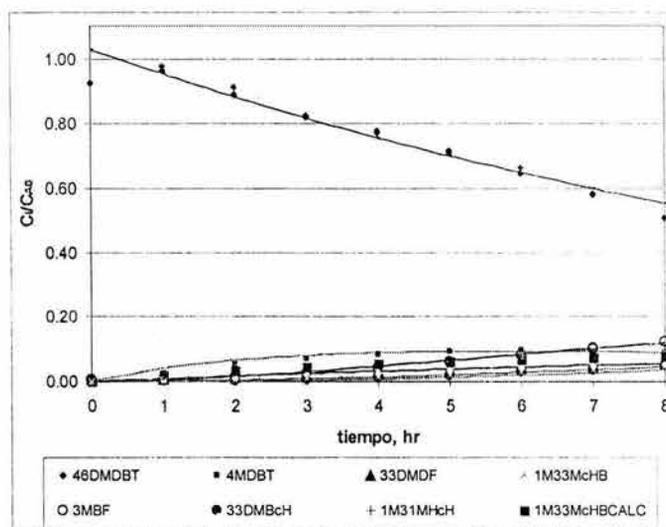


Figura AII.2. Comportamiento del ajuste del modelo propuesto para el catalizador Mo(1.0)F.

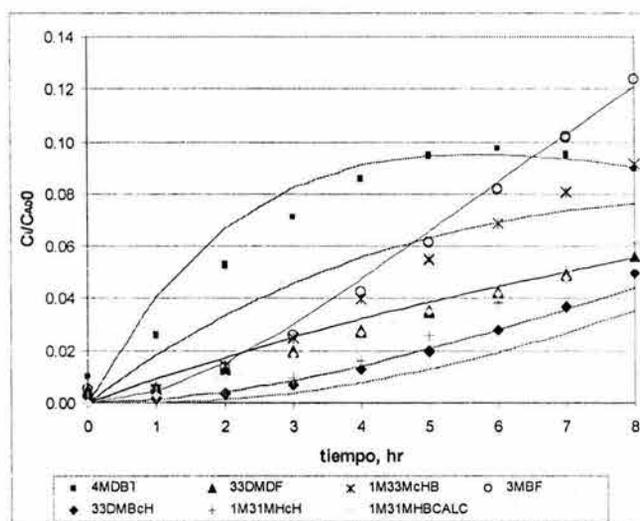


Figura AII.3. Comportamiento del ajuste del modelo propuesto para el catalizador Mo(1.0)F (zona de bajos valores de C_i/C_{A0}).