

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUIMICA

*"Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento NiMoP
soportados en alúmina recubierta con sílice."*

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:
ANGÉLICA VIANNEY CHICAS REYES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Manuel Fernando Rubio Arroyo

Vocal: M. en C. Carlos Guzmán de las Casas

Secretario: Dra. Aída Gutiérrez Alejandre

1er. Suplente: IQ Maria Rafaela Gutiérrez Lara

2do. Suplente: IQ Juvenal Flores de la Rosa

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Unidad de Investigación en Catálisis (UNICAT)
Departamento de Ingeniería Química
Facultad de Química
UNAM

Dra. Aída Gutiérrez Alejandre
Asesora

Angélica Vianney Chicas Reyes
Alumna

DEDICATORIA

Esta tesis se la dedico a mis padres quienes me enseñaron que luchar por alcanzar una meta nunca será difícil. Por creer en mí. Por apoyarme y estar siempre a mi lado en cada momento de mi vida. Por alentarme cuando el camino parecía difícil. Por su paciencia y comprensión en los momentos difíciles de mi carrera. Por que su inmenso cariño me permitió llegar al final de mi mayor anhelo, el ser una Ingeniería Química.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme las fuerzas para luchar y no desistir.

A mis padres por enseñarme que no hay obstáculo alguno que no se pueda superar con el amor inmensurable de la familia. Gracias papi por iluminar las respuestas a todas mis inquietudes, por gritar cada consejo y susurrar cada regaño. Gracias mami por darme tu mano y cariño en cada momento, por darme el aliento y las fuerzas para superar los momentos difíciles. Gracias por los bellos momentos en cada etapa de mi vida.

A mis hermanas, que han sido mi motor día a día, mis pequeñas saben cuanto las quiero. Gracias Vero por tu ayuda, por tus palabras de aliento, por ser un bello ángel en mi vida. Gracias Arita por mostrarme la sabiduría y valentía con la que se debe ver la vida. Gracias Liz por contagiarme la chispa del optimismo y por ser un lucero en mi vida.

A mi abuelita Soledad por su gran ejemplo de lucha y por tenerme siempre presente.

A mis tíos, Estela, Julián y Alejandra por su grata compañía. Gracias Ale por tu cariño y tus consejos.

A mi tío Nico y su linda familia que nos apoyo en los momentos difíciles, gracias por tenernos siempre presentes.

A mis amigos (Fabiola, Alfredo, Ricardo, Adriana, Arturo, Luis, Juan Carlos, Emir, Gaby, Hiro, Haru, Karla, Akemi, Ana, Estefanía, Gerardo, Ismael, Lorena Pedro, Pepe, Manuel, Daniel, Jonathan) por brindarme su amistad, por estar en los momentos difíciles, por compartir parte de su vida.

A Olga, por la gran y linda amistad de más de siete años.

A Adriana, por su apoyo y compañía en los momentos difíciles.

A Vicky, por su compañía en los gratos y difíciles momentos.

A Oswaldo, por brindarme en cada momento un consejo.

A la UNAM por haberme brindado la oportunidad de ser *PUMA*.

A la Maestra Leticia Ayala por haberme guiado en mi carrera profesional.

A la Dra. Aída por su guía en la culminación de mis estudios, por compartir conmigo su experiencia y brindarme siempre su ayuda.

A los Doctores que conforman el UNICAT, por brindarme su apoyo en la elaboración experimental de mi tesis.

Al apoyo económico recibido por: Programa Fundación UNAM A.C., Comité de Becas para Ingenieros Químicos y Químicos Generación 40,41 y 42, PFMU y en la elaboración de mi tesis por medio del proyecto PAPIIT-1N101406.

INDICE

NOMENCLATURA.....	1
RESUMEN.....	2
1. INTRODUCCIÓN.....	3
1.1. Contenido de azufre en combustibles.....	3
1.2. Hidrotratamiento.....	4
2. MARCO TEÓRICO.....	6
2.1. Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.....	6
2.2. Hidrodenitrogenación.....	8
2.3. Catalizador de hidrotratamiento.....	9
2.3.1. Soporte.....	9
2.3.1.1. Alúmina.....	9
2.3.2. Fase activa.....	11
2.3.3. Promotor.....	11
2.3.4. Aditivo.....	12
2.3.5. Método de preparación.....	13
2.3.5.1. Impregnación.....	14
2.3.5.2. Uso de heteropolicompuestos.....	14
2.4. Propiedades texturales.....	17
2.4.1. Área específica.....	17
2.4.2. Poro.....	18
2.4.2.1. Forma de poro.....	18
2.4.2.2. Tipo de poro.....	19
2.4.2.3. Volumen y distribución del poro.....	21
3. ANTECEDENTES.....	22
4. OBJETIVOS.....	25
5. HIPÓTESIS.....	26
6. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	27
6.1. Preparación del soporte $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	27
6.2. Determinación de volumen de impregnación del soporte.....	27
6.3. Preparación de catalizadores.....	28
6.3.1. Por co-impregnación incipiente.....	28
6.3.2. Preparación de catalizadores con heteropolianión (HPA).....	29
6.4. Evaluación catalítica en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.....	30
6.5. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.....	32

7. CARACTERIZACIÓN	33
7.1. Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)	33
7.1.1. Análisis del recubrimiento de la alúmina por sílice. Grupos OH.....	34
7.1.2. Determinación de acidez. Absorción de piridina	34
7.2. Fisisorción de nitrógeno. Método BET.....	35
7.3. Difracción de Rayos X (DRX)	37
7.4. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	38
8. RESULTADOS Y DISCUSIONES	41
8.1. Soporte.....	41
8.1.1. Espectroscopia Infrarroja. Región de grupo hidroxilo	41
8.1.2. Propiedades texturales. Fisisorción de N ₂ . (Método BET)	42
8.2. Catalizador.....	44
8.2.1. Propiedades texturales. Fisisorción de N ₂ . (Método BET)	44
8.2.2. Difracción de Rayos X (DRX)	47
8.2.3. Evaluación catalítica. HDS de 4,6-Dimetildibenzotiofeno	49
8.2.3.1. Análisis de Productos de reacción de HDS de 4,6-DMDBT ...	51
8.2.4. Evaluación catalítica. HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol ..	55
8.2.4.1. Análisis de productos de HDS en presencia de carbazol.....	56
8.2.4.2. Análisis de productos de HDN	59
8.2.5. Caracterización de catalizadores.....	64
8.2.5.1. FTIR de piridina adsorbida. Acidez de catalizadores.....	64
8.2.5.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución..	66
9. CONCLUSIONES	74
10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	76
APENDICE	80



NOMENCLATURA

1,2,3,4-THC: 1,2,3,4-tetrahidrocarbazol.
3,3'-DMDCH: 3,3'-dimetildiciclohexilo.
3,3'-DMDFL: 3,3'-dimetildifenilo.
3,3'-MCHT: 3,3'-metilciclohexiltolueno.
4,6-DMDBT: 4,6-dimetildibenzotiofeno.
4,6-HHDMDBT: 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno.
4,6-THDMDBT: 4,6-tetrahidrodimetildibenzotiofeno.
ASTM: American Society for Testing Materials.
BCH: Biciclohexil.
BET: Brunauer-Emmett-Teller.
BJH: Barrer, Joiyner y Halenda.
CHB: Ciclohexilbenceno.
CHCH: Ciclohexilciclohexeno.
Ci: Concentración de productos.
Co: Concentración inicial de 4,6-dimetildibenzotiofeno.
DDS: Desulfuración directa.
DM: Demetilación.
DRX: Difracción de rayos X.
FTIR: Espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier.
HDN: Hidrodenitrogenación.
HDS: Hidrodesulfuración.
HMA: Heptamolibdato de amonio tetrahidratado.
HPA: Heteropolianión.
HPC: Heteropolicompuesto.
HRTEM: Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
HYD: Hidrogenación.
IR: Infrarrojo.
ISOM: Isomerización.
MCH: Metilciclohexano.
NN: Nitrato de níquel hexahidratado.
PIE: Punto isoeléctrico.
PM: Peso molecular.
 P_{yB} : Sitio ácido tipo Brønsted.
 P_{yL} : Sitio ácido tipo Lewis.
RM: Relación molar.
T: Tolueno.
 T_{amb} : Temperatura ambiente.
TEM: Microscopia electrónica de transmisión.
UBA: Ultra bajo azufre.
XPS: Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.



RESUMEN.

En la presente tesis se muestra el desarrollo de catalizadores NiMoP soportados sobre γ -alúmina modificada con SiO_2 . Los cuales fueron sintetizados, caracterizados y evaluados catalíticamente.

El soporte se obtuvo a partir de la fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (calcinación de boehmita catapal "B") con la adición de SiO_2 (10% en peso) a partir de su sal precursora, tetraetilortosilicato. La impregnación de fase activa (Mo), promotor (Ni) y aditivo (P) al soporte se desarrollo por co-impregnación, a partir de sales precursoras diferentes: heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de níquel hexahidratado, ácido 12-molibdofosfórico (heteropolianión) y ácido fosfórico. Obteniendo con ello catalizadores con 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 0.5% (pH=5) y 1.5% (pH=3 y pH=5) en peso P_2O_5 ; el catalizador obtenido a partir del heteropolianión contiene 11.7% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 0.5% en peso P_2O_5 a pH=4.

Previa a la evaluación catalítica los catalizadores fueron activados por $\text{H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$ con un flujo de 40 ml/min durante 4 h. a 400 °C. La primera prueba catalítica se realizó con 4,6-dimetildibenzotiofeno (1000 ppm de S) y la segunda en presencia de carbazol (100 ppm de S), ambas pruebas se realizaron en un reactor por lotes a 325 °C y 1200 psi durante 6 horas con un muestreo por hora.

En la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno se observó que la adición de fósforo a catalizadores NiMo mejora la actividad catalítica en un 10%. Al termino de la reacción se obtuvo una conversión del 99.6% del 4,6-dimetildibenzotiofeno, siendo el catalizador de mayor actividad catalítica el que contiene 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 0.5% en peso P_2O_5 a pH=5.

Sin embargo, la reacción de HDS de 4,6-dimetildibenzotiofeno en presencia de carbazol (10:1) decae en un 30%. La adsorción del carbazol sobre los sitios activos del catalizador impide la adsorción del 4,6-dimetildibenzotiofeno. El catalizador de mayor actividad catalítica contiene 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 1.5% en peso de P_2O_5 a pH=5 seguido del sintetizado a partir del heteropolianión.



1. INTRODUCCIÓN.

1.1. CONTENIDO DE AZUFRE EN COMBUSTIBLES.

El problema del contenido de azufre en combustibles está siendo cada vez más serio, en particular porque el contenido permitido en Diesel es más bajo (< 15 ppm), mientras que el contenido de azufre en petróleo crudo va en aumento debido a las características de las reservas del mismo (crudo Maya y Ku Maloob Zaap), con alto contenido de compuestos contaminantes de azufre, nitrógeno y metales como: níquel y vanadio; lo cual es la principal causa de su difícil procesamiento y aprovechamiento. En la Tabla 1.1 se muestran las características de las reservas de petróleo.

Tabla 1.1 Características de las reservas de petróleo ^[1].

CARACTERÍSTICAS	OLMECA	ISTMO	MAYA	KU-MALOOB-ZAAP
Gravedad API	38.0	33.1	22.1	12.2
$\mu_{25^{\circ}\text{C}}$ [cSt]	4	9	155	20,751
Azufre [ppm]	9,800	14,300	36,000	50,100
Nitrógeno [ppm]	700	1,500	3,000	-
Níquel [ppm]	0.77	9.70	56.70	88.40
Vanadio [ppm]	4.96	44.0	271.4	412.1

Aunado a lo anterior, las normas internacionales consideran medidas más estrictas para lograr reducciones en el contenido de azufre de los combustibles de transporte con el fin de mejorar la calidad de nuestro entorno ambiental.

Actualmente, en México la especificación de azufre en Diesel son de 300 ppm, para septiembre del 2008 se espera tener 15 ppm ^[2]. Con base a lo anterior, PEMEX distribuyó en enero, del presente año, Diesel UBA (Ultra Bajo Azufre) de 15 ppm de azufre en la zona fronteriza del norte y para el 2009 espera cubrir todo el territorio nacional. Por su parte, las regulaciones TIER II propuestas por la EPA en Estados Unidos han fijado la reducción del contenido de azufre a 15 ppm para el año 2008; no obstante, en la Unión Europea el contenido máximo de azufre en combustibles Diesel es de 50 ppm desde el 2005 y será de 10 ppm o menos para el 2009 ^[3]. Lo cual da pie a mejorar la actividad catalítica de los catalizadores en vez de tomar medidas drásticas en refinerías.



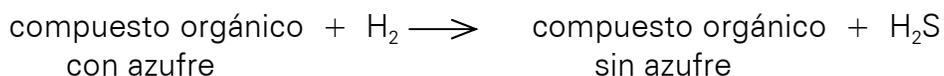
1.2. HIDROTRATAMIENTO.

La mayoría de los procesos químicos que participan en la industria de refinación del petróleo están basados en el uso de catalizadores, cuyo papel es el de permitir que ocurran reacciones que en condiciones normales no serían posibles o muy lentas, modificando la velocidad de las mismas y mejorando la conversión de los reactivos.

La mayor parte de los productos obtenidos en el proceso de destilación primaria se someten a un hidrotratamiento para reducir contaminantes como azufre, nitrógeno, oxígeno y metales localizados en las fracciones líquidas del petróleo. La Figura 1.1 muestra el proceso de refinación.

El proceso de hidrotratamiento catalítico se establece como el contacto de una fracción del petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación apropiadas (150 – 2250 psia y 320 – 440 °C).

La más importante aplicación en el hidrotratamiento es la hidrodeshulfuración (HDS) que elimina el azufre de los compuestos de petróleo mediante su conversión en ácido sulfhídrico e hidrocarburos sin azufre:



Existe el problema de HDS profunda de diesel (<50 ppm de azufre); ya que en este combustible se tienen moléculas altamente resistentes a la HDS, las cuales presentan cadenas lineales en posiciones tales que impiden la reacción del átomo de azufre (impedimento estérico), como el 4-metildibenzotiofeno y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

La química de estos compuestos ha sido recientemente estudiada por diferentes grupos ^[4,5] y se sabe que la HDS se ve altamente favorecida por la hidrogenación previa de uno de los anillos aromáticos ya que esto flexibiliza la molécula y disminuye el impedimento estérico que causan los sustituyentes en posiciones β para la interacción del átomo de azufre con el sitio activo de hidrodeshulfuración.

Aunado a lo anterior, este proceso se inhibe por la presencia de compuestos de nitrógeno, tal como el carbazol, que se adsorben competitivamente con las especies que contienen azufre. Esto implica que para eliminar el azufre de los combustibles será necesario inhibir la adsorción del carbazol presente, e hidrogenarlo para facilitar su desnitrógenación.



2. MARCO TEÓRICO

2.1. HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6-DMDBT.

Partiendo de la literatura ^[7] se establecen los mecanismos de reacción para uno de los compuestos más refractarios, como lo es el 4,6-DMDBT (Figura 2.1), tomando en cuenta que existen varias rutas de reacción para lograr eliminar el átomo de azufre de este compuesto, como lo son:

1. Desulfuración directa (DDS). Se presenta mediante la remoción directa del átomo de azufre de la molécula (hidrogenólisis).
2. Hidrogenación (HYD), resultante de la hidrogenación de un anillo aromático seguido de la remoción del átomo de azufre.
3. Isomerización (ISOM) previa del 4,6-DMDBT, obteniendo una molécula más reactiva, la cual puede seguir la ruta de desulfuración directa o la ruta de hidrogenación.
4. Demetilación (DM) del 4,6-DMDBT, facilita la remoción directa del átomo de azufre.

Sin embargo, estudios realizados consideran que la HDS de 4,6-DMDBT se ve favorecida por la ruta de hidrogenación, debido al impedimento estérico que presentan los grupos metilo de ésta molécula.

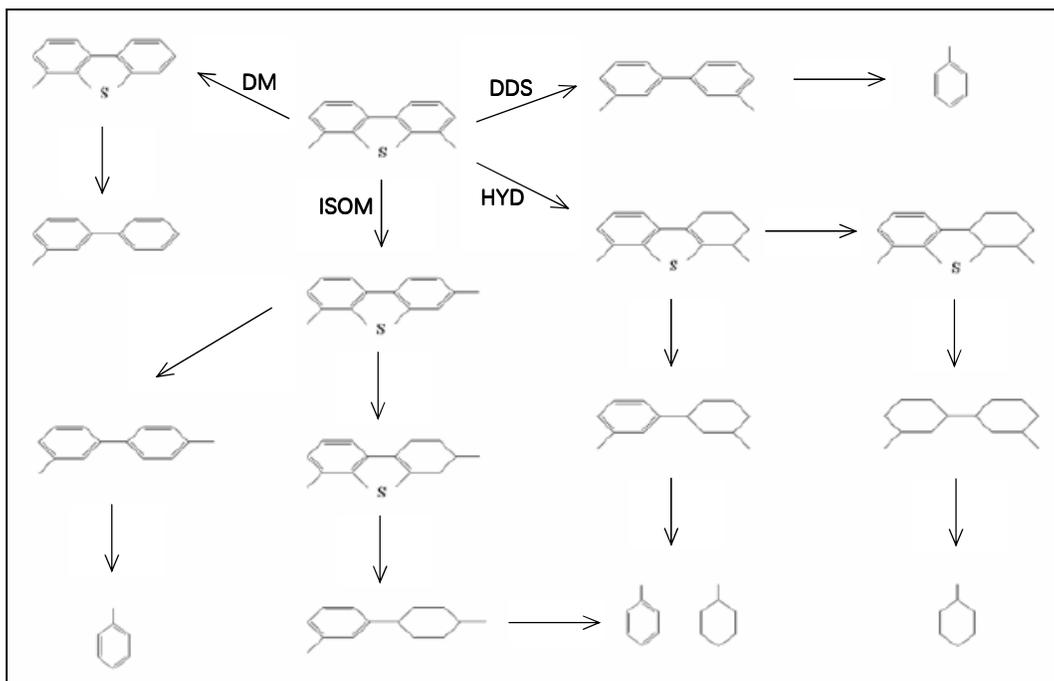


Figura 2.1. Mecanismos de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT



La HDS de 4,6-DMDBT, como se mencionó es inhibida por otros compuestos (caso particular, carbazol) presentes en los destilados intermedios. El carbazol baja la basicidad de compuestos refractarios lo cual afecta la HDS. Al parecer, el carbazol y el 4,6-DMDBT tienen afinidad por los sitios de borde en el catalizador, ya que ambos compuestos presentan un sustituyente localizado en la posición β de los átomos de azufre y nitrógeno, respectivamente, de esta manera reaccionan por la misma vía (hidrogenación) Figura 2.2 y 2.3.

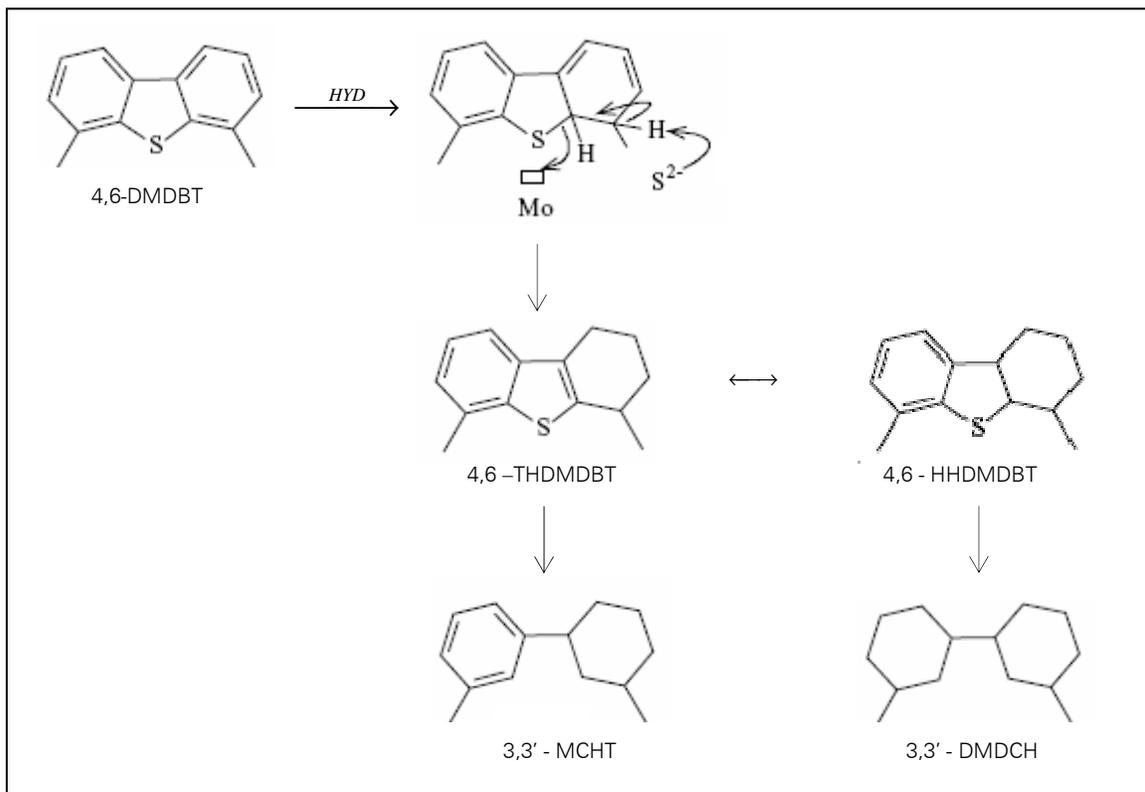
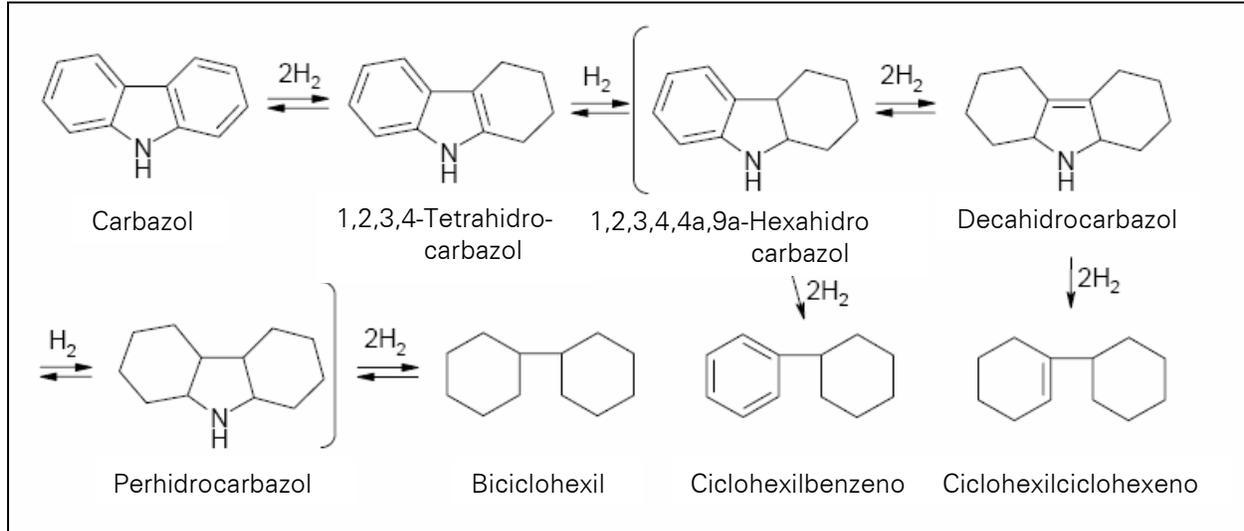


Fig. 2.2. Hidrogenación del 4,6-DMDBT [8].

Finalmente el análisis cinético de estos compuestos indica que el carbazol tiene una constante de adsorción nueve veces mayor que la del 4,6-DMDBT; además, la rapidez de adsorción del carbazol es 17 veces más rápida que la rapidez de reacción superficial. De esta manera, una pequeña cantidad de este compuesto puede retardar sustancialmente la velocidad de HDS.

Fig. 2.3. Hidrogenación de carbazol ^[9].

2.2. HIDRODENITROGENACIÓN.

La hidrogenación (HDN) tiene como objetivo disminuir la concentración de compuestos de nitrógeno presentes en los combustibles (precursor de NO_x , que junto con los SO_x contribuyen a la formación de lluvia ácida), así como prevenir la inhibición de otras rutas de reacción. Esto tiene un interés particular, ya que esta inhibición puede afectar otras reacciones de hidrot ratamiento como la HDS, generándose una competencia por los sitios del catalizador ^[9,10].

Al comparar la energía de enlace (Tabla 2.1) del átomo de carbono con los átomos de azufre y nitrógeno, se observa que la energía del enlace C-N es mayor que la energía del enlace C-S. De tal manera que la HDN de compuestos nitrogenados que presentan anillos aromáticos se ve favorecida por otra ruta de reacción distinta a la ruptura directa del enlace C-N. Esta ruta sería la hidrogenación, afectando de este modo la HDS de los compuestos que reaccionan por la ruta de hidrogenación.

Tabla 2.1. Energía de enlace

ENLACE	ENERGÍA DE ENLACE [kJ/mol]
C-N	294
C-S	259



Los compuestos que contienen nitrógeno son normalmente divididos en dos grupos: heterocíclicos y no heterocíclicos. Los compuestos de nitrógeno no heterocíclicos como las aminas alifáticas y nitrilos están presentes en el petróleo en pequeñas cantidades y se desnitrógenan fácilmente. Por su parte, los compuestos nitrogenados heterocíclicos están presentes en mayor cantidad y son difíciles de remover; a su vez estos se dividen en compuestos básicos y no básicos. Los compuestos no básicos consisten en cadenas heterocíclicas de cinco miembros como el pirrol, indol, carbazol, etc. Los compuestos básicos incluyen cadenas heterocíclicas de seis miembros como la piridina, quinolina, acridina, etcétera.

2.3. CATALIZADOR DE HIDROTRATAMIENTO.

Está compuesto por tres especies: soporte, metal base y promotor.

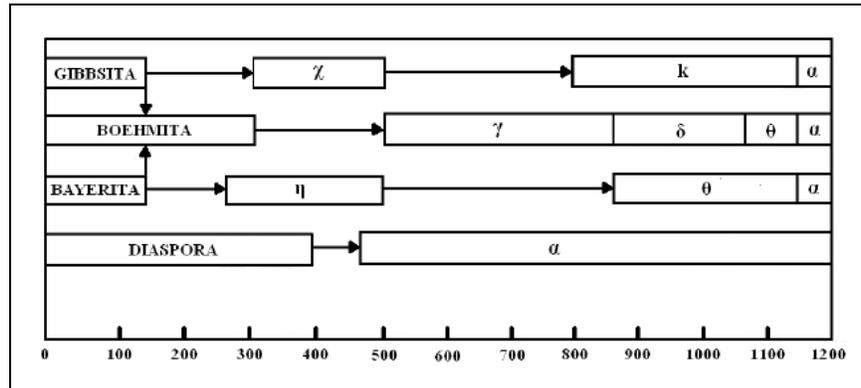
2.3.1. Soporte.

El soporte tiene como función principal, soportar a las especies activas así como en la generación de la misma. El soporte es un material poroso y por tanto presenta un área superficial elevada, que proporciona alta concentración de centros activos por unidad de peso del catalizador. El área superficial disponible depende de su estructura cristalina y del modo de preparación del soporte. Los soportes deben presentar elevada resistencia mecánica y térmica.

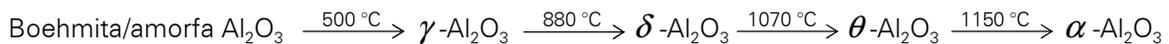
El soporte más comúnmente utilizado en catálisis es $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (óxido metálico) ^[11], una de las alúminas en transición, esta es un sólido metaestable formado a partir de $\text{Al}(\text{OH})_3$ por calefacción a 500°C .

2.3.1.1. Alúmina.

Entre las diferentes alúminas de transición (Figura 2.4) que se conocen $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ es la más importante, teniendo aplicación directa como catalizador y soporte catalítico en la industria del petróleo.

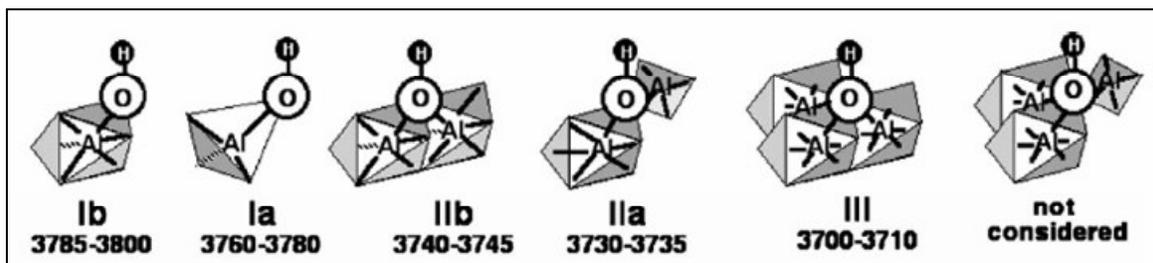
Figura 2.4. Fases de transición de Al_2O_3 .

Las principales características de la microestructura de Al_2O_3 son usualmente reportadas por el óxido obtenido de la deshidratación térmica (calcinción) de hidróxidos de aluminio y oxihidroxidos. La secuencia de transformación de fase (dependiendo de la temperatura de calcinción) corresponde a:



La principal diferencia entre δ y γ es el arreglo de los átomos de Al. En $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ las vacantes están distribuidas entre sitios octaédricos y tetraédricos (oxígeno se encuentra en coordinación octaédrica), mientras que $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ sólo presenta sitios octaédricos.

Uno de los modelos empíricos con mayor atribución, para la asignación específica de los principales grupos OH de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es el de Knözinger-Ratnasamy (Figura 2.5), el cual supone que la superficie de la estructura básica consiste en planos subyacentes en forma de diamante, saturada por grupos OH. Los grupos OH en la superficie son distinguidos de acuerdo a su número de coordinación.

Figura 2.5. Configuración para los grupos hidroxilos (IR en cm^{-1}) en γ -alúmina ^[12].



A partir de espectroscopia infrarroja Knözinger-Ratnasamy identifica los tipos de grupos hidroxilo, como: tipo Ia (Al-OH tetraédrico, 3780 cm^{-1}), tipo Ib (Al-OH octaédrico, 3795 cm^{-1}), tipos IIa y IIb (puente OH entre dos átomos de Al, 3736 cm^{-1}) y tipo III (puente OH entre tres átomos de Al, 3697 cm^{-1}).

Los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica (3775 cm^{-1}) tienen una alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación. Por lo tanto, es conveniente eliminar los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica; por ejemplo, mediante la modificación superficial de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con SiO_2 , lo cual disminuye la interacción precursor de la fase activa-soporte, favoreciendo la sulfuración del catalizador.

2.3.2. Fase activa.

Tanto la actividad, como selectividad y en parte la vida del catalizador, dependen de forma directa de la naturaleza de la fase activa utilizada. Por este motivo, los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que los componen, en general se distinguen dos grados de grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres.

La fase activa de los catalizadores de hidrotratamiento puede estar constituida por un óxido metálico, normalmente de molibdeno (Mo) o tungsteno (W). Este óxido metálico pasa de su fase oxidada a una fase sulfurada mediante el proceso de activación, generando los sitios activos responsables de la actividad. Cuando se utiliza molibdeno (Mo), este interactúa con los grupos OH localizados sobre la superficie del soporte durante la calcinación, obteniendo una capa de Mo enlazado al soporte mediante el oxígeno.

2.3.3. Promotor.

El promotor permite mejorar las características del catalizador (actividad, selectividad o estabilidad). Los catalizadores de hidrotratamiento normalmente utilizan níquel (Ni) o cobalto (Co). Para la HDS, tanto el Co como el Ni elevan la actividad catalítica; no obstante, el níquel promueve mejor la ruta de hidrogenación.



2.3.4. Aditivo.

Generalmente se utilizan aditivos para mejorar la actividad de catalizadores convencionales $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, y el uso de fósforo es común. Se reporta que el efecto del fósforo en la actividad de HDS depende de la relación P/metal utilizada y del método de preparación.

Las especies de fósforo adsorbidas en alúmina están presente en un estado disperso con densidad de superficie de $2.9 \text{ átomos P/nm}^2$ [13]. El contenido de fósforo en catalizadores de hidrotratamiento es comúnmente $< 10\%$ en peso [13].

A bajos contenidos de fósforo, las especies de fósforo interactúan con los grupos Al-OH básicos y ácidos; mientras que la especie molibdeno interactúa, predominantemente, con los sitios básicos de Al-OH. En general, los grupos básicos tipo lb (3795 cm^{-1}) son más reactivos con las especies de fósforo que los grupos ácidos.

Se sabe que la adición de fósforo tiene influencia en las propiedades texturales; por ejemplo se tiene una mayor disminución del área específica en los catalizadores "NiMoP" obtenidos por co-impregnación que los preparados por impregnación sucesiva. En el caso del diámetro de poro disminuye en los catalizadores preparados por impregnación, mientras que los obtenidos del método de hidrogel o sol-gel tienden a incrementar en algunos casos.

El valor de pH de la solución de impregnación para depositar los elementos activos en alúmina es una variable importante en la preparación de catalizadores. Por ejemplo, Jian y Prins [13] reportan que el contenido del óxido de molibdeno (detectado por DRX) aumenta en catalizadores MoP/Al cuando el pH de la solución impregnante disminuye de 9 a 1 como resultado de la adición de fósforo.

Cuando el pH de la solución impregnante tiene valor más alto que el punto isoeléctrico del soporte ($\text{PIE}_{\text{SiO}_2} \cong 2$ y $\text{PIE}_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cong 8.2$) [14] la cantidad de aniones PO_4^{3-} y MoO_4^{2-} adsorbidos disminuye porque la superficie del soporte es negativamente cargada; es decir, la fuerza conducida para adsorción parte de interacción electrostática, por lo que los aniones son expuestos en la superficie del catalizador sin formación de agregados MoO_3 debido a la interacción débil entre MoO_4^{2-} y la superficie de la alúmina.

Cuando el pH de la solución presenta valor bajo al punto isoeléctrico, el soporte es positivamente cargado y los molibdatos están presentes principalmente como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ (de acuerdo al equilibrio $7\text{MoO}_4^{2-} + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4\text{H}_2\text{O}$) propiciando una fuerte interacción de los fosfatos con el soporte. Lo anterior indica que para optimizar la



dispersión de molibdeno en la superficie es necesario controlar el pH de la solución impregnante.

La dispersión de molibdeno también depende del contenido de fósforo en el catalizador. Atanasova y col. ^[13] reportaron que la dispersión de molibdeno y níquel, evaluado por DRX y espectroscopía fotoelectrónica (XPS), muestra un prominente incremento debido a la presencia de fósforo a baja carga (< 10%). La dispersión de molibdeno en catalizadores NiMoP/Al se incrementa como resultado de la calcinación, mientras que la dispersión de níquel disminuye.

Respecto al apilamiento de los cristallitos MoS₂, estudios previos ^[13] reportan el comportamiento de los mismos con la adición de fósforo. Chadwick y col. propone que los bloques MoS₂ formados después de la activación de los óxidos de los catalizadores tienden a crecer por apilamiento de capas MoS₂. Por su parte Ramírez y Hubaut observan que el fósforo induce al incremento del apilamiento de la capas de fase MoS₂, lo cual fue confirmado por Kemp y col., quien reporta que el fósforo incrementa el apilamiento de MoS₂ en ambos catalizadores CoMoP/Al y NiMoP/Al pero disminuye la longitud de los bloques de MoS₂. Los estudios sugieren que el fósforo impide el crecimiento de cristallitos de MoS₂ orientados.

Por otra parte, el fósforo tiene dos efectos positivos principales en la preparación de catalizadores. Primero, las soluciones que contienen los precursores de molibdeno y cobalto tienden a ser inestable sin adecuados aditivos. La adición de compuestos que contienen fósforo estabilizan tales soluciones impregnantes por formación de especies "Mo-P" o "Ni-P". Por lo tanto, la presencia de fósforo incrementa la dispersión de la fase activada. Segundo, compuestos "Mo-P" presentan una débil interacción con el soporte de alúmina, los cuales se expanden por encima de la superficie del soporte. El método de co-impregnación con alta relación P/Mo es especialmente apto para la dispersión de los componentes del soporte.

En impregnaciones sucesivas el fósforo es introducido primero, mientras que el molibdeno tiende a ser depositado posteriormente con el objeto de evitar la fuerte interacción entre molibdeno y alúmina.

2.3.5. Métodos de preparación.

La etapa de síntesis de los catalizadores es muy importante, ya que las propiedades como área superficial, tamaño de poro, tamaño de partícula y la estructura misma tienen influencia sobre la actividad. Estas propiedades quedan determinadas por los métodos de preparación.



El objetivo de la preparación de materiales catalíticos que puedan ser empleados a escala industrial es obtener un producto con alta actividad, selectividad y estabilidad.

Después de que el metal es depositado en la superficie del soporte, se involucra una etapa en la cual el metal es transformado a su fase activa como óxido metálico o como metal reducido.

2.3.5.1. Impregnación.

El procedimiento comúnmente empleado es la impregnación. En dicho proceso se requiere que el soporte este en contacto con una cierta cantidad de solución del metal precursor, usualmente una sal, después se lleva a una etapa de maduración (por un corto tiempo), se seca y calcina.

De acuerdo con la cantidad de solución usada, se distinguen dos tipos de impregnación: una llamada "impregnación incipiente" que resulta ser uno de los métodos más usados en las técnicas de preparación de los catalizadores. Esta consiste en la impregnación del soporte con una solución que contiene los elementos a ser depositados. El volumen del que se parte es el volumen de impregnación del soporte. Este método es viable para controlar la carga del metal. Sin embargo, la máxima carga de los metales es limitada por la solubilidad en agua de las sales de los metales. El segundo tipo de impregnación, llamada "exceso", involucra el uso de un exceso de solución con respecto al volumen de poro del soporte. La concentración del metal precursor sobre el soporte dependerá de la concentración de la solución y volumen de poro del soporte así como del tipo y/o concentración de los sitios adsorbentes existentes en la superficie.

El método de impregnación afecta la dispersión de los elementos depositados. En impregnación sucesiva sobre alúmina: el fósforo seguido de molibdeno (Mo-P/Al) propicia la disminución del área específica ocasionando que los grupos Al-OH interactúen primero con el fosfato. Por lo tanto, los iones de molibdato no son estabilizados en el soporte y, consecuentemente, la dispersión de molibdeno tiende a disminuir como resultado de la formación de MoO_3 .

2.3.5.2. Uso de heteropolícompuestos.

La asociación de molibdatos con estructuras semejantes a fosfatos conduce a una clase de compuestos llamados heteropolícompuestos (HPC) de Mo ("Mo-P"). Los heteropolianiones (HPA) que pueden contener Mo, P, y otros elementos están presentes en estado sólido y en solución, con cationes como H^+ , NH_4^+ , y Na^+ . Los HPC "Mo-P" tienen las siguientes propiedades:



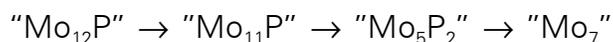
1. Alta solubilidad en agua o solventes polares tales como alcohol, éteres y acetonas. Sin embargo, a concentraciones grandes de K^+ , Rb^+ , Cs^+ , y NH_4^+ disminuye su solubilidad
2. Alta estabilidad en soluciones ácidas
3. Acidez más fuerte que ácidos molíbdicos
4. Importantes propiedades redox.

Los fosfomolibdatos ("Mo-P") son básicamente de PO_4 (tetraedro) y MoO_6 (octaedro). Varias estructuras pueden ser obtenidas dependiendo de las relaciones P/Mo. La Tabla 2.2 muestra una lista de tales HPA.

Tabla 2.2. Formulaciones químicas de heteropolianiones^[13].

TIPO	RELACIÓN P:Mo	HETEROPOLIANION
"Mo ₁₂ P"	1:12	[PMo ₁₂ O ₄₀] ³⁻
"Mo ₁₁ P"	1:11	[PMo ₁₁ O ₃₉] ⁷⁻
"Mo ₁₀ P"	1:10	[PMo ₁₀ O ₃₅] ⁵⁻
"Mo ₁₈ P ₂ "	1:9	[P ₂ Mo ₁₈ O ₆₂] ⁶⁻
"Mo ₉ P"	1:9	[PMo ₉ O ₃₁ (HO) ₃] ⁶⁻
"Mo ₆ P"	1:6	[P ^{III} Mo ₆ O ₂₄ H ₆] ³⁻
"Mo ₁₇ P ₂ "	2:17	[P ₂ Mo ₁₇ O ₆₀] ⁸⁻
"Mo ₅ P ₂ "	2:5	[P ₂ Mo ₅ O ₂₃] ⁶⁻

La secuencia en la degradación del HPA "Mo-P" corresponde a:



Durante los tratamientos de reducción, "Mo₁₁P" es más estable que "Mo₁₂P" y el heteropolianion "Mo₉P" es menos estable que "Mo₁₂P". El HPA soportado "Mo₁₂P" (Figura 2.6) se descompone en P₂O₅ y MoO₃ a una temperatura superior a 450°C con eliminación gradual de agua.

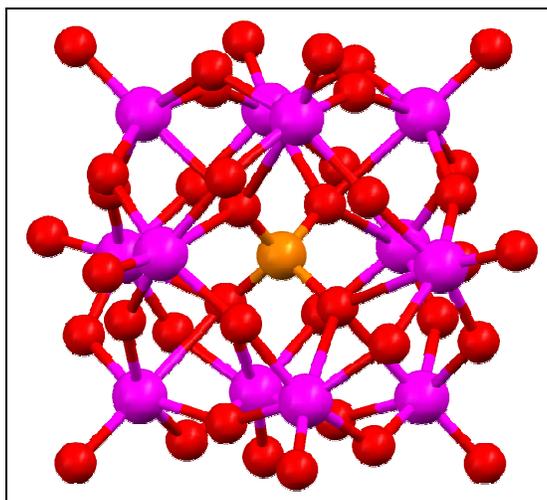
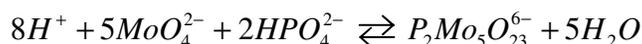
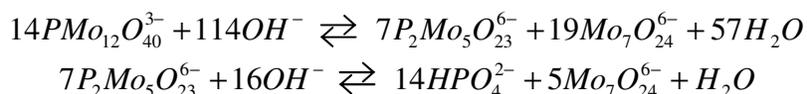


Figura 2.6. Estructura del heteropolianión "Mo₁₂P". ● P, ● Mo y ● O

Las especies de molibdeno tienden adsorberse en grandes cantidades en el soporte Al-P bajo condiciones ácidas. La adsorción de molibdeno disminuye significativamente como resultado de la adición de fósforo debido a la fuerte competición entre fósforo y molibdeno. La adsorción de molibdeno disminuye en presencia de fósforo, lo cual se explica por la formación de fosfomolibdato, dichas especies tienen baja afinidad por la alúmina:



$P_2Mo_5O_{23}^{6-}$ reacciona con los grupos básicos Al-OH en alúmina pero se descompone gradualmente en heptamolibdato ($Mo_7O_{24}^{6-}$) y/o polioxomolibdato. El incremento del pH de la solución de adsorción contribuye a la descomposición de HPA, desplazando el equilibrio hacia la derecha:



En la preparación de catalizadores con heteropolicompuestos (HPC) se toma la ventaja de asociar todos los elementos a ser depositados en el mismo compuesto el cual puede de esta manera utilizarse para la preparación de la solución impregnante. Además, debido a la ausencia de contraiones (NH_4^+ , NO_3^-) existe una fuerte interacción entre el metal promotor (Ni o Co) y el heteropolicompuesto en la solución impregnante, dando lugar durante la etapa de activación del catalizador (sulfuración) a un mayor número de estructuras de fase mixta NiMoS o CoMoS (fase activa). Aunado a lo anterior, también, se cree que la presencia de fósforo promueva la hidrogenación



de anillos aromáticos. Esta hidrogenación de anillos aromáticos es la etapa limitante en el proceso de HDN. Por lo tanto, nuevos catalizadores tienen que desarrollarse para aumentar la actividad de HDS y llevar a cabo de manera simultánea HDN.

2.4. PROPIEDADES TEXTURALES.

Los catalizadores dependen para su actividad, en parte, de la extensión de su área específica, así como del volumen y distribución del diámetro de poro y la forma de los mismos, es por ello que a continuación describen las propiedades texturales.

2.4.1 Área específica.

El área específica se determina comúnmente por medio de métodos basados en la adsorción física de un gas en la superficie sólida. La medición se basa en la cantidad de nitrógeno gaseoso adsorbido, en equilibrio, al punto de ebullición normal (-195.8 °C) en un intervalo de presiones inferiores a la presión de saturación. La desorción continúa hasta que la adsorción de nitrógeno se aproxima al valor de la saturación (1atm al punto de ebullición normal) y el volumen de poro se llena con nitrógeno adsorbido y condensado.

Es decir, una vez que la saturación es alcanzada se establece la desorción, disminuyendo la presión en incrementos y midiendo la cantidad de nitrógeno evaporado y adsorbido para cada incremento. Sin embargo, este proceso no lleva el mismo comportamiento que la adsorción, debido a que la evaporación usualmente tiene lugar a menor presión que la condensación capilar, generando una histéresis.

Esta histéresis se atribuye usualmente a la tensión superficial y a tamaños diferentes de la boca y el cuerpo de poro.

Sin embargo, bajo estas condiciones se puede adsorber consecutivamente varias capas de moléculas de nitrógeno sobre la superficie por lo que se hace necesario identificar la cantidad adsorbida que corresponde a una capa molecular y así poder evaluar el área específica asumiendo que cada poro tiene un diámetro uniforme a lo largo del mismo.



2.4.2. Poro.

2.4.2.1. Forma de poro.

De las curvas de histéresis, la rama inferior representa las medidas obtenidas por adsorción progresiva del gas adsorbente y la rama superior a la desorción progresiva. La isoterma de adsorción representa la relación entre la cantidad adsorbida por unidad de masa del sólido y la presión al equilibrio (o presión relativa) a una temperatura conocida.

En 1940, Brunauer y col. ^[15] propusieron clasificar las isotermas de adsorción en cinco grupos (Figura 2.7). La clasificación relaciona el tamaño de poro promedio del adsorbente y la intensidad de interacción entre adsorbato-adsorbente.

Isotermas de tipo I son características de los adsorbentes microporosos.

Isotermas de tipo II y III son observadas en adsorbentes macroporosos. La isoterma Tipo II ocurre frecuentemente, mientras que la isoterma tipo III es inusual y corresponde a una interacción muy débil entre adsorbato-adsorbente.

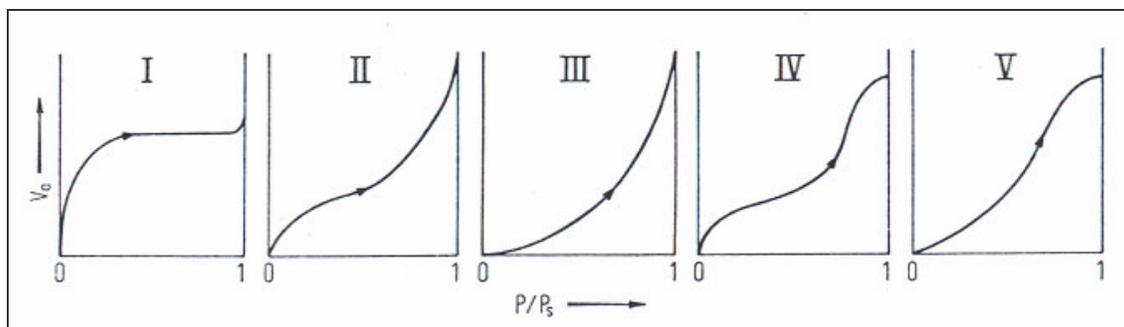


Figura 2.7. Tipos de isotermas de adsorción.

Isotermas de tipo IV y V son obtenidas por adsorbentes mesoporosos. Al igual que la isoterma tipo III, la isoterma tipo V presenta una interacción débil entre adsorbato-adsorbente.

Sin embargo, una isoterma no puede relacionar un grupo, ya que diferentes tipos de poros están presentes en los adsorbentes.

No obstante, se tiene una segunda alternativa para determinar la textura del poro del adsorbente a partir de la curva de histéresis. Boer ^[15] propuso una clasificación de curvas en cinco grupos, cada grupo es relacionado con la forma general de los poros presentes en el sólido, como se ilustra en la Figura 2.8.

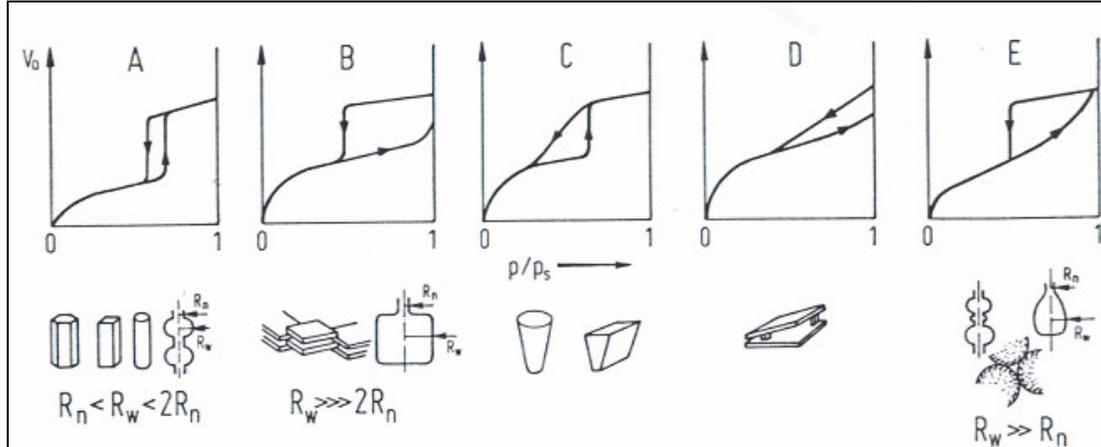


Figura 2.8. Tipos de curvas de histéresis y formas de poro.

Histéresis tipo A es asociada con poros de forma cilíndrica. Histéresis tipo B comprende poros en forma de rendijas. Histéresis tipo C y D indica la presencia de poros tipo cono (tipo C) y poros formados por placas no paralelas (tipo D); estos dos tipos de histéresis son inusuales. Histéresis tipo E ocurren frecuentemente y corresponden a poros de cuello de botella, cavidades esféricas o vacías entre las secciones cerradas (partículas esféricas).

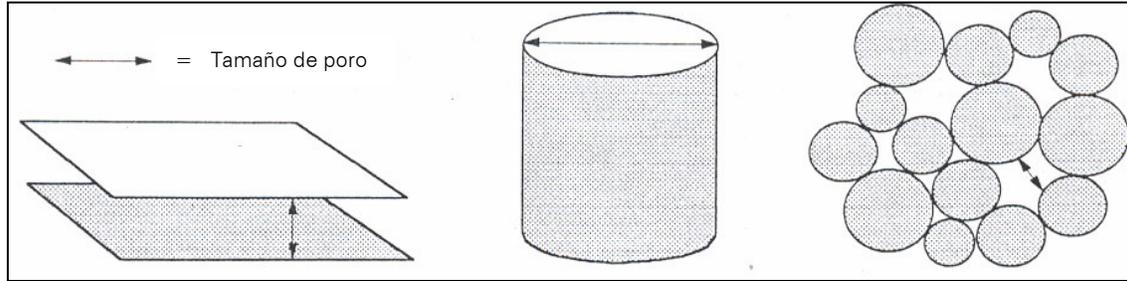
2.4.2.2. Tipo de poro.

Los catalizadores típicos contienen uno o más grupos de poros, de donde el tamaño y volumen depende del método de preparación.

Los poros se clasifican de acuerdo a su tamaño:

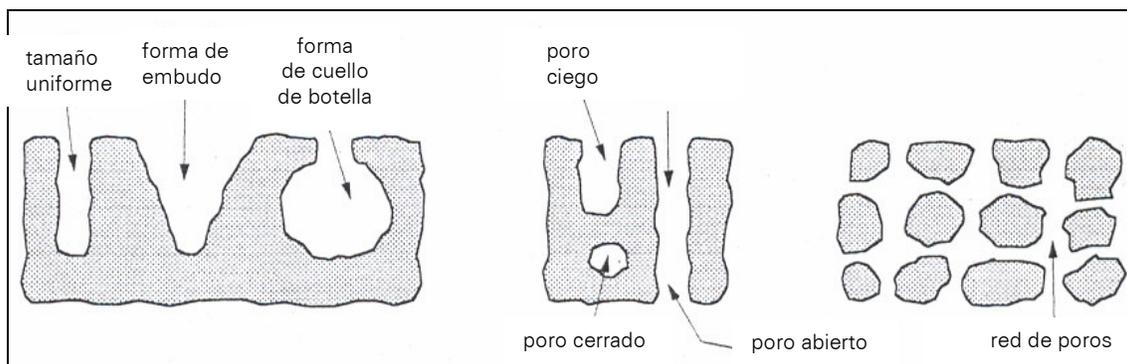
1. Microporos (tamaño < 2 nm), ultramicroporos (tamaño < 0.7 nm),
2. Mesoporos ($2\text{nm} < \text{tamaño} < 50$ nm),
3. Macroporos (tamaño > 50 nm)

La mayoría de las formas geométricas usadas para representar la forma de los poros son: cilíndricos (en algunos óxidos como alúmina y magnesia) tamaño = diámetro, rendijas (en carbón activado e hidruros) tamaño = distancia entre paredes y huecos entre esferas sólidas conectadas (en sílice y muchos sólidos obtenidos de geles), como se muestra en la Figura 2.9.

Figura 2.9. Modelos comunes de poros^[16].

Tales modelos asumen que cada poro es de tamaño uniforme a lo largo de su longitud, pero muy a menudo ellos son de forma de cuello de botella (cuerpo de poro más grande que el poro de la boca) o forma de embudo (al contrario).

Los catalizadores que contienen gránulos, generalmente poros de diferente tamaño, debe considerarse la distribución del tamaño de poro, que es el volumen de poro frente al tamaño de poro como se muestra en la Figura 2.10.

Figura 2.10. Tipos de poros^[16].

El poro puede ser cerrado (no accesible al exterior), ciego (abierto en un solo extremo) o abierto por ambos extremos. Cada poro puede ser aislado o, más frecuentemente, conectado a otros poros y formar una red de poros como se muestra en la Figura 2.10.

Los sólidos porosos tienen una superficie total mucho más alta que la correspondiente a la externa, por la contribución de la pared del poro. Los catalizadores más comunes tienen una área superficial específica entre 1 y 1000 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, mientras que el área superficial externa es del rango de 0.01-10 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$.

Los procesos catalíticos toman lugar en la superficie de los catalizadores, por consiguiente la actividad catalítica afecta el área específica. Para alcanzar la superficie,



las moléculas reactivas deben cruzar a través del sistema de poros; el proceso de transferencia de masa dentro de los gránulos depende del tamaño de poro (macroporos, difusión global y microporos, difusión Knudsen) [17].

2.4.2.3. Volumen y distribución de poro.

Muchos métodos, basados en la ecuación de Kelvin, han sido desarrollados para describir la adsorción y el proceso de condensación capilar que toma lugar en los mesoporos. Podemos citar el método propuesto por Barrer, Joiyner y Halenda (método BJH), Pierce, Orr y Dalla Valle, Shull, Dubinin, Cranston y Inkley, Dollimore y Heal, Brokeoff y DeBoer (métodos "sin modelo"), Klinik y Jagello.

Aunque cada método tiene ventajas y desventajas; el método BJH es el más utilizado por instrumentos comerciales para el cálculo de mesoporos y es designado como método D 4641/87 estándar ASTM.

En la región de la condensación capilar ($p/p_s > 0.4$), cada incremento en la presión causa un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes del poro y la condensación capilar en poros tiene un tamaño de radio r_c (i.e. el espacio vacío de poros) definido por la ecuación de Kelvin:

$$\ln(p/p_s) = -(2\gamma\omega_m \cos\theta)/(RT r_c)$$

Donde r_c representa el radio para poros cilíndricos (distancia entre las paredes de las rendijas formadas por poros), γ la tensión superficial, ω_m el volumen molar y θ el ángulo de contacto.

La suposición del modelo geométrico (usualmente cilíndricos o rendijas) permite el cálculo de la contribución del grosor de la película adsorbida a la adsorción total y entonces el volumen del núcleo. De estos resultados y de la suposición de la geometría del poro es posible transformar el volumen del núcleo dentro del volumen de poro y el tamaño del núcleo dentro del tamaño del poro.

En tal dirección se examina paso a paso la isoterma en el rango $0.42 < p/p_s < 0.98$, obteniendo el volumen y la distribución del tamaño del mesoporo.

La limitante es, probablemente, debido al efecto de la tensión superficial; la tensión máxima que el líquido puede resistir es igual a la tensión de resistencia. Desde el incremento de la tensión como del decremento de p/p_s , a un valor mínimo de p/p_s al cual el líquido condensado puede existir en el poro. Por algunas razones la curva de histéresis cierra tomando lugar siempre a 0.42, al usar nitrógeno como adsorbato.



3. ANTECEDENTES

La utilización de aditivos en catalizadores de hidrotratamiento ha sido estudiada por más de 40 años. Estudios recientes hablan del fósforo como aditivo común en catalizadores para mejorar la actividad catalítica de hidrodesulfuración frente a la hidrogenitrogenación de catalizadores convencionales $\text{CoMo/Al}_2\text{O}_3$.

Rabarihoela y col. ^[18] estudiaron el efecto de acridina y octadrina en $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ (3% en peso NiO, 16% en peso MoO_3 , 2.4% en peso de fósforo). Para HDS del 4,6-DMDBT (400-520 ppm S) al término de 20 s. (tiempo de contacto) la conversión fue de casi el 75%, teniendo una mayor conversión para HYD que DDS, la reacción se llevó a cabo en un reactor de lecho fijo a 340 °C bajo 2.5-5.5 MPa.

En una segunda prueba catalítica a 340 °C y 4 MPa con un tiempo de contacto de 3.7 segundos, la conversión de 4,6-DMDBT fue de 26% en ausencia de compuestos de nitrógeno y del 4% en presencia de compuestos de nitrógeno (20 ppm de N), teniendo una mayor inhibición en la HYD que en la ruta de DDS de 4,6-DMDBT.

No obstante, Nagai y col. ^[19] observaron que a altas temperaturas (superior a 260 °C) bajo 10.1MPa, la presencia de acridina (0-200 ppm N) aceleraba significativamente la HDS de dibenzotiofeno en catalizadores $\text{NiMo/Al}_2\text{O}_3$, con una alta selectividad en DDS.

Dos años mas tarde, Rabarihoela y col. ^[20] para el mismo tipo de catalizadores obtuvieron una conversión del 75% para 4,6-DMDBT (500 ppm S) con una selectividad de $\text{HYD/DDS}=3$.

Por su parte Ferdous y col. ^[21] encontraron para $\text{NiMoP/Al}_2\text{O}_3$ (obtenido por co-impregnación con 2.7% en peso de fósforo, 3% en peso Ni y 14 % en peso de Mo) que la adición de fósforo aumenta la estabilidad del catalizador y causa un significativo aumento en la HDN (385°C y 8.7MPa). La HDN incrementa de 62% a 78.4%.

En un estudio posterior ^[22,23] corroboraron que la HDS e HDN ocurre en sitios diferentes, atribuyendo la HDS a los sitios de esquina y la HYD a los sitios de borde. Además, con la adición de fósforo obtuvieron un mayor grado de apilamiento de cristalitos MoS_2 (mayor a seis capas). El apilamiento es atribuido a la fuerte interacción de Al_2O_3 con el fósforo formando AlPO_4 , con lo cual disminuye la adsorción de molibdeno ^[24].

Complementado su trabajo anterior, atribuyen el aumento en la actividad de HDN al grado de apilamiento. No obstante, observan que cuando se aumenta la carga de Mo, de 10.6% a 13.2% en peso, la actividad de HDN disminuye de 62.7% a 61.9%.



En la literatura se reporta ^[25] que para catalizadores convencionales NiMo/Al₂O₃ el grado de apilamiento es de una a tres capas.

En un trabajo reportado por Richard y col. ^[26] utilizan una mezcla del 50% de NiMoP/Al₂O₃ y 50% de zeolita (3% en peso de NiO, 2.4% en peso de fósforo y 16% en peso de MoO₃) para llevar a cabo la sulfuración del 4,6-DMDBT (450 ppm S), bajo las mismas condiciones que Rabarihoela, obteniendo una conversión del 56% mol, siendo el 27% mol para DDS y 13% mol por HYD con una selectividad DDS/HYD=1.3.

Siendo el estudio mas reciente el realizado por Sundaramurthy y col. ^[27] cuyos catalizadores contienen 13% en peso de Mo, 2.5% en peso de Ni y 0-4.5% en peso de fósforo, preparados por impregnación de γ -Al₂O₃ a partir de una solución acuosa (~pH=4) que contiene las cantidades apropiadas de los metales. En este trabajo utilizaron gasóleo ligero, quinolina (2,400 ppm de N) y DBT (6,500 ppm de S).

El catalizador que mejor conversión de HDS y por ende HDN fue el correspondiente a 2.5% en peso de fósforo, dicha carga incrementa el número de sitios activos de Mo resultado de una alta dispersión.

Por otra parte, existe el empleo de nuevos materiales que podrían ser una alternativa interesante para mejorar el procedimiento de preparación de los catalizadores. Se sugiere, por algunos investigadores, el empleo de heteropolicompuestos (HPC) con los cuales se tome la ventaja de asociar todos los elementos a ser depositados en el mismo compuesto el cual puede de esta manera utilizarse para la preparación de la solución impregnante propiciando una fuerte interacción entre el metal promotor (Ni o Co) y el heteropolicompuesto en la solución impregnante, dando lugar durante la etapa de activación del catalizador (sulfuración) a un mayor número de estructuras de fase mixta NiMoS o CoMoS (fase activa).

Griboval Anne y colaboradores ^[28] realizaron estudios de catalizadores partiendo de HPA no reducido a partir de H₃PMo₁₂O₄₀, H₄SiMo₁₂O₄₀, Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀, y Co₂SiMo₁₂O₄₀. Los catalizadores basados en HPA reducido fueron preparados de H₃CoPMo₁₂O₄₀, H₃Co₂PMo₁₂O₄₀, H₄Co₂SiMo₁₂O₄₀, Co_{5/2}PMo₁₂O₄₀, Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀ y Co_{7/2}SiMo₁₂O₄₀. La conversión de HDS de tiofeno, obtenida con los catalizadores preparados en este estudio, es reportada no mayor a 35%. Cabe señalar que el cobalto es limitado por la estequiometría de las entidades ya definidas. En un estudio posterior ^[29] obtuvo una conversión del 32% de tiofeno en catalizadores obtenidos de Co_{3/2}PMo₁₂O₄₀ y Co_{7/2}PMo₁₂O₄₀.

Continuando con su investigación ^[30], demostraron que la preparación de catalizadores para HDS usando sales de cobalto de ácido silicomolibdico hace eficientes los catalizadores para la HDS de tiofeno. La superficie de la fase oxomolibdato obtenido con los no reducido Si-HPC como material precursor es similar al obtenido por



preparación convencional o con catalizadores de P basados en HPC. El uso del HPA reducido permite incrementar la relación Co/Mo y mantener una buena interacción entre los átomos del promotor Co y la fase oxomolibdato, debido a la ausencia de contracciones en la solución de impregnación y la preservación de la estructura sobre impregnación y secado. De este estudio, se concluye que el papel principal de la introducción del P en soluciones impregnantes convencionales CoMo estabiliza la porosidad de la alúmina.



4. OBJETIVOS

Objetivo general:

- Analizar el efecto de la incorporación de fósforo en la preparación de catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sobre la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, en presencia de carbazol.

Objetivos particulares:

- Evaluar el efecto del método de preparación en catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno, en presencia de carbazol.
- Analizar el efecto de la acidez de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.



5. HIPÓTESIS

La adición de fósforo en la solución de impregnación de catalizadores NiMo soportados en alúmina recubierta con sílice incluirá cambios en la dispersión de los cristalitos MoS_2 (fase activa). Asimismo, la acidez de los catalizadores ayudará a aumentar la disociación de H_2 lo cual permitirá al mismo tiempo un aumento en la ruta de hidrogenación de los catalizadores.



6. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se presenta el procedimiento experimental en la síntesis y caracterización del soporte y catalizadores.

6.1. PREPARACIÓN DEL SOPORTE $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtiene después de calcinar (550°C durante 6 horas) boehmita catapal "B" (CONDEA). La fase de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) se diluye en etanol anhidro (J.T. Baker 99%) para la posterior adición de sílice (SiO_2), a partir de su sal precursora tetraetilortosilicato (Aldrich 98%); logrando con ello que los hidroxilos de la superficie de la alúmina reaccionen con la sal precursora y así obtener una alta dispersión de Si en la superficie. Durante el proceso de secado y calcinación del soporte se fijará el Si mediante puentes Al-O-Si, obteniendo un soporte con alta estabilidad térmica (Figura 6.1). Los cálculos se muestran en el Apéndice 1

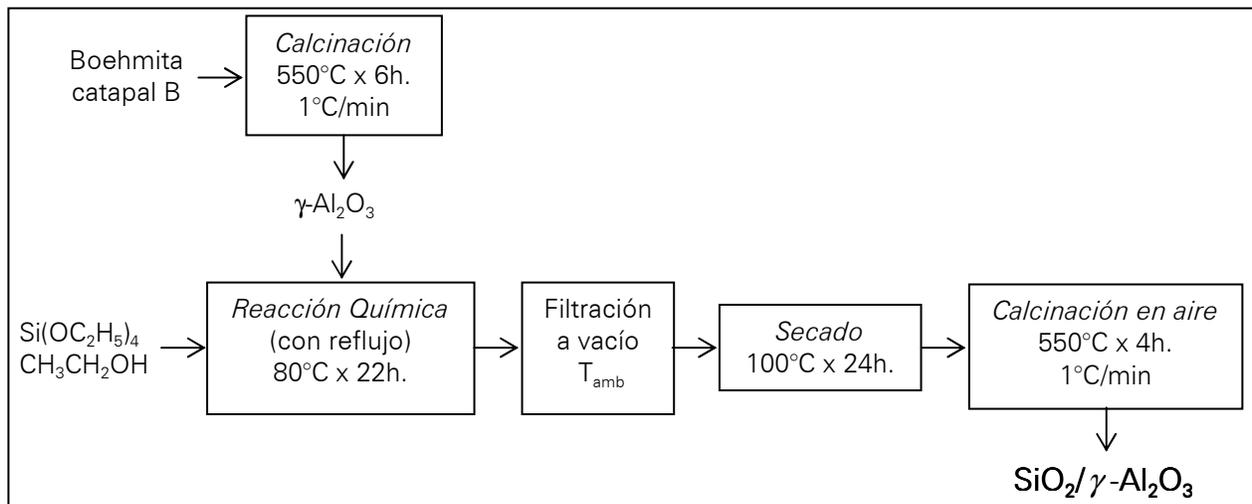


Figura 6.1. Diagrama de flujo para la preparación del soporte $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

6.2. DETERMINACIÓN DE VOLUMEN DE IMPREGNACIÓN DEL SOPORTE.

Se determina volumen de impregnación del soporte (V_p) para estimar el volumen de solución necesario para la co-impregnación incipiente como se ilustra en la Figura 6.2.

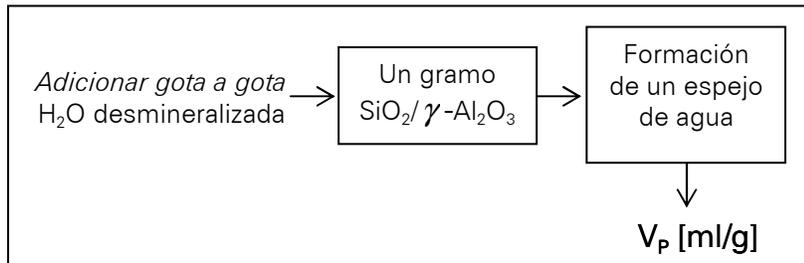


Figura 6.2. Diagrama de flujo para la obtención del volumen de impregnación.

6.3. PREPARACIÓN DE CATALIZADORES

La preparación de los catalizadores se realizó utilizando sales precursoras diferentes de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, nitrato de níquel hexahidratado y ácido 12-molibdofosfórico.

6.3.1. Por co-impregnación incipiente.

Se impregnó el soporte con molibdeno (Mo), níquel (Ni) y fósforo (P); estableciendo una carga de 2.8 átomos Mo por nm^2 [30] y níquel $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3773$. Para el fósforo (P) se consideró la relación $\text{P}/\text{Mo} = 1/12$.

Para el análisis del efecto del pH de la solución impregnante (el ajuste del pH se realizó con HNO_3 ó NH_4OH .) y la carga de P, de acuerdo a estudios previos [13], se prepararon los siguientes catalizadores:

- NiMoP(1.5)5: 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 1.5% en peso P_2O_5 a pH=5.
- NiMoP(1.5)3: 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 1.5% en peso P_2O_5 a pH=3.
- NiMoP(0.5)5: 12.5% en peso MoO_3 , 4.3% en peso NiO, 0.5% en peso P_2O_5 a pH=5.

La Figura 6.3 muestra el esquema de preparación de los mismos. Los cálculos se muestran en el Apéndice 2.

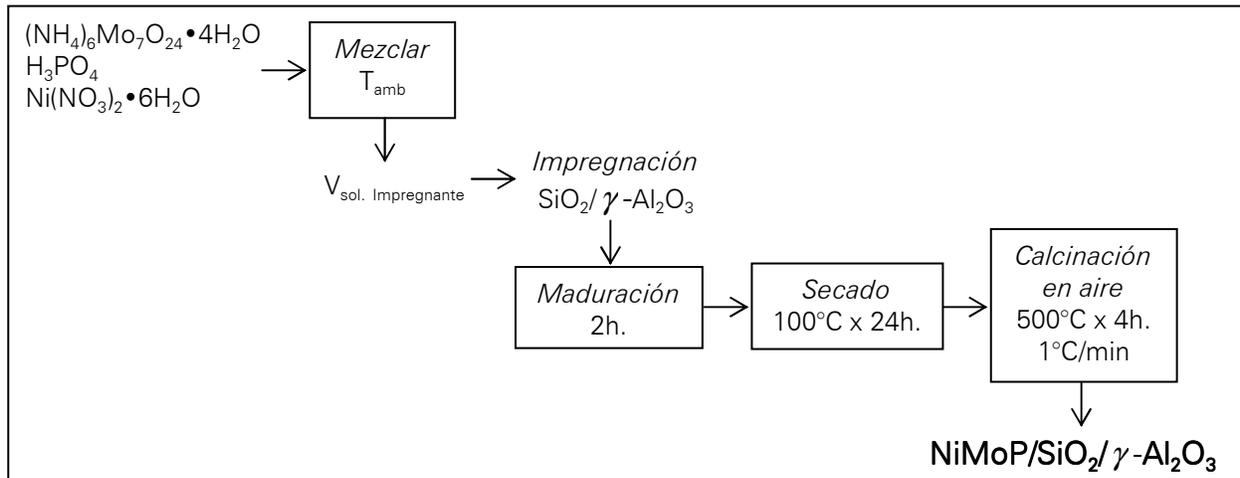


Figura 6.3. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores por co-impregnación.

6.3.2. Preparación del catalizador con heteropolianión (HPA).

Se preparó el siguiente catalizador (Figura 6.4):

$\text{NiMoP}(\text{HPA})_4$: $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, 4.3% en peso NiO a pH de solución.

Los cálculos se muestran en el Apéndice 3.

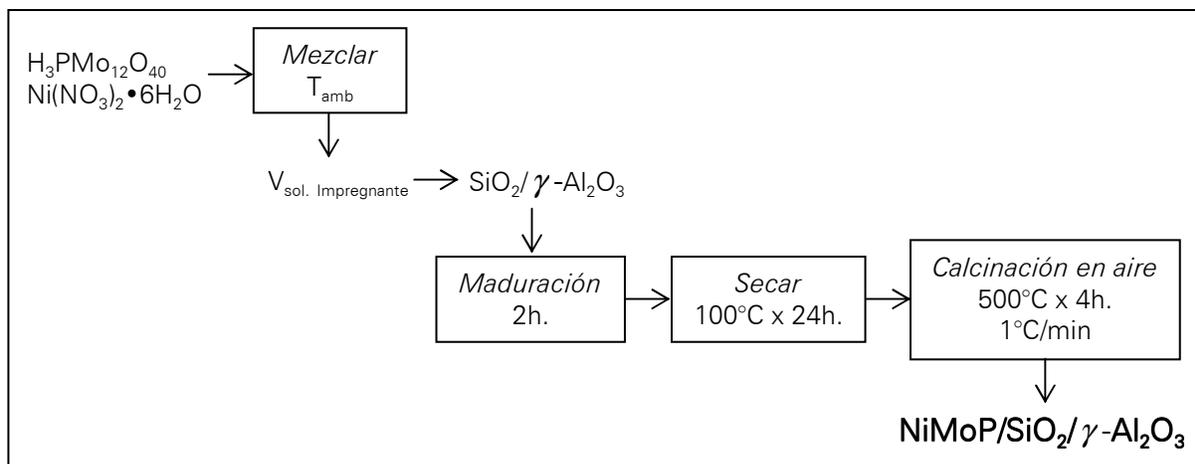


Figura 6.4. Diagrama de flujo para la preparación de catalizadores con HPA.



6.4. EVALUACIÓN CATALÍTICA EN LA REACCIÓN DE HDS de 4,6-DMDBT

Es la primera evaluación de los catalizadores de su desempeño catalítico en ausencia de compuestos nitrogenados.

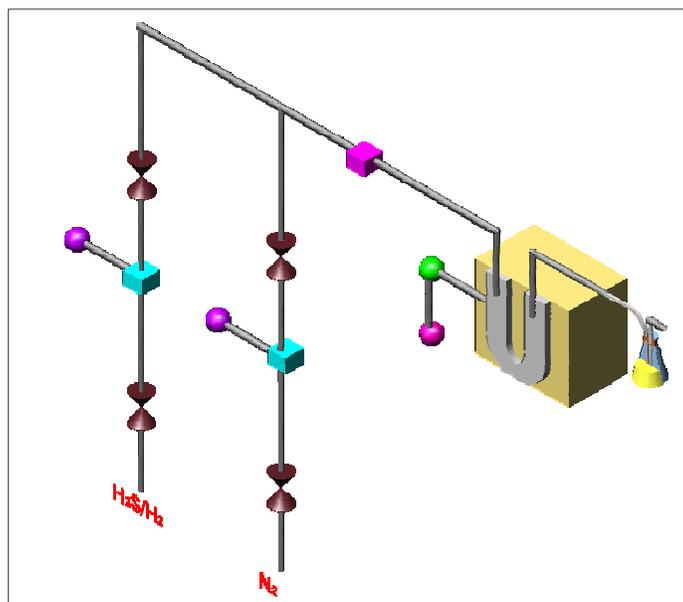


Figura 6.5. Esquema del equipo de activación. ■ Regulador de presión, ● Indicador de presión, ■ Controlador de flujo, ● Indicador de temperatura, ● Control de temperatura

Antes de la prueba de reacción, los catalizadores se someten a un proceso de activación (Figura 6.5) como se enumera a continuación:

1. Tamizar 200 mg de catalizador, en malla 60.
2. Depositar el catalizador en el plato poroso del reactor de vidrio en forma de "U".
3. Colocar el termopar en el termopozo del reactor.
4. Calentar el reactor a 80°C, haciendo pasar una corriente de N₂ con un flujo de 25 ml/min, que actuará como atmósfera inerte eliminando el aire presente.
5. Cambiar el flujo de N₂ por el de una mezcla de H₂S(15%)/H₂ y aumentar el flujo a 40 ml/min.
6. Calentar hasta 400°C (temperatura de sulfuración: activación del catalizador).
7. Mantener isotérmico el reactor durante 4h. a presión atmosférica.
8. Enfriar el reactor a 200°C.
9. Cambiar, nuevamente, el flujo de H₂S(15%)/H₂ por N₂ (25 ml/min) hasta alcanzar temperatura ambiente .



La evaluación catalítica se realiza en un reactor por lotes (300ml) marca Parr (Figura 6.6) de acero inoxidable tipo 316. Para evitar la oxidación del catalizador activado éste se trasvasó al reactor por lotes en atmósfera de argón, en donde previamente se colocó la mezcla reaccionante. El reactor se ensambló y se presionó con hidrógeno hasta alcanzar la presión de trabajo requerida. Los pasos a seguir se enumeran a continuación (Figura 6.7):

1. Adicionar 200 mg de 4,6-DMDBT (Aldrich, solución 1000 ppm de S) a una solución que contiene 40 ml de n-decano (Aldrich, 99%).
2. Transvasar los 200 mg de catalizador activado y el compuesto refractario al reactor por lotes, presionar a 800 psi.
3. Calentar y agitar
4. Llevar a cabo la reacción a 325°C y 1200 psi durante 6 horas. Con la temperatura de trabajo se alcanza 1200 psi de presión.
 - 4.1. Tomar una muestra cada hora mediante una válvula de aguja.



Figura 6.6. Reactor Parr.

Las muestras obtenidas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo HP 6890, con una columna HP-1 de 100 m x 0.025mm y un detector de ionización de flama. Los reactivos y productos de reacción fueron identificados por espectrometría de masas.

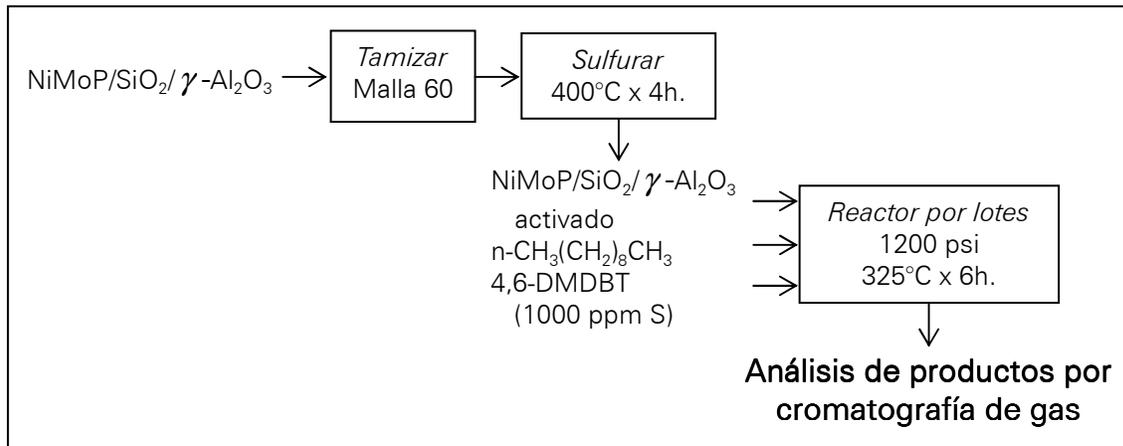


Figura 6.7. Diagrama de flujo para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

6.5. REACCIÓN DE HDS de 4,6-DMDBT EN PRESENCIA DE CARBAZOL.

A diferencia de la evaluación catalítica anterior, esta se desarrollará en presencia de un compuesto nitrogenado. El procedimiento es el mismo (Figura 6.5), salvo que en la solución que contiene 4,6-DMDBT se incorpora carbazol (100 ppm de N). Siendo que el carbazol no es soluble en n-decano, se incorpora m-xileno en el cual si es soluble (el porcentaje en peso de solución que propicia la solubilidad y evita la precipitación del carbazol es: 70% n-decano y 30% m-xileno)

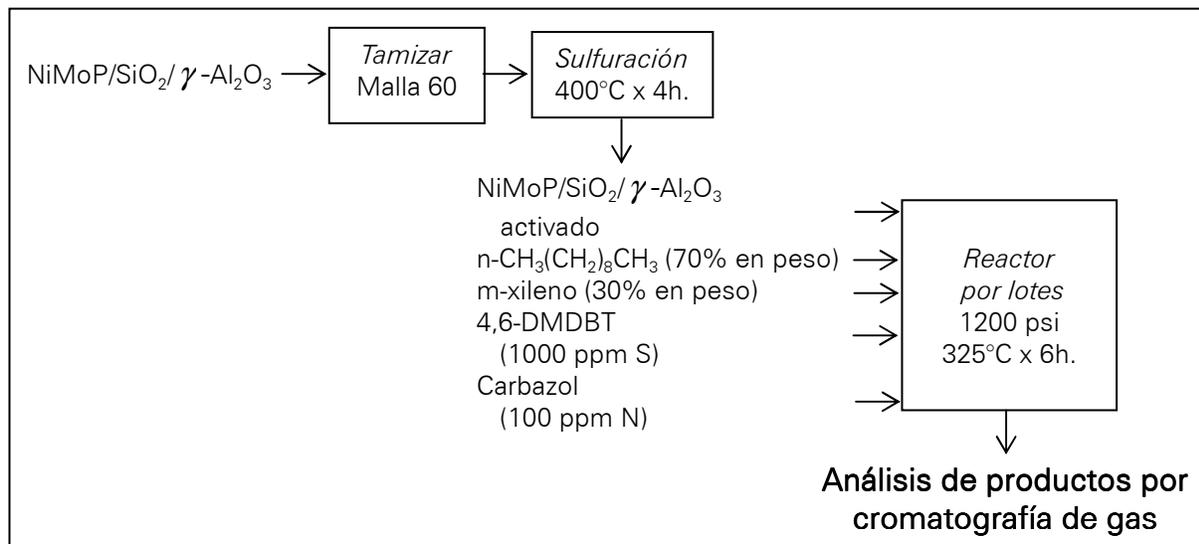


Figura 6.8. Diagrama de flujo para la HDS del 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.



7. CARACTERIZACIÓN.

La caracterización de los materiales evaluados permitirá explicar el desempeño catalítico de los diferentes catalizadores sintetizados.

7.1. ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

La absorción de la radiación por una molécula en la región del infrarrojo produce una vibración, rotación o doblamiento de uno de sus enlaces, mientras el resto de la molécula permanece en su estado electrónico de reposo. Las absorciones más importantes en la región infrarroja son las vibraciones de estiramiento simple (Figura 7.1).

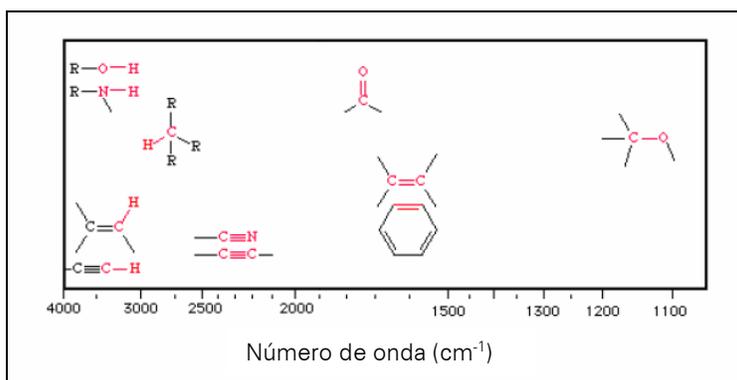


Figura 7.1. Rango de estudio de IR medio.

La asimetría molecular es un requisito para la excitación mediante la radiación infrarroja, ya que las moléculas totalmente simétricas no presentan absorbancia en esta región, a menos que el estiramiento asimétrico o doblamientos transitorios sean posibles en estas moléculas. El rango del número de onda del infrarrojo medio oscila de 4000 a 400 cm^{-1} .

El análisis de la región por debajo de los 1500 cm^{-1} puede ser demasiado complejo y a menudo se le conoce como "la región de huella digital", es decir, con esta región se identifica el tipo de molécula analizada.

El estudio de espectroscopia infrarroja en este trabajo permitirá identificar los grupos hidroxilos localizados sobre la superficie de los soportes.



7.1.1. Análisis del recubrimiento de la alúmina por sílice. Grupos OH.

Los espectros de la zona infrarrojo para los soportes fueron obtenidos con un espectrofotómetro Magna-FTIR (transformada de Fourier) 760 Nicolet con una resolución de 4 cm^{-1} y 200 barridos por espectro. Para el análisis se prepara una pastilla con los polvos del soporte, de aproximadamente 11.8 mg/cm^2 . Esta pastilla se monta en una celda especial conectada a una línea de alto vacío. Antes de tomar los espectros la muestra se somete a un tratamiento térmico a 550 °C por 1 h. en vacío.

7.1.2. Determinación de acidez. Absorción de piridina.

Los sitios ácidos de Brønsted y Lewis [Figura 7.2] son determinados mediante la adsorción de una molécula sonda como piridina en la superficie del catalizador.

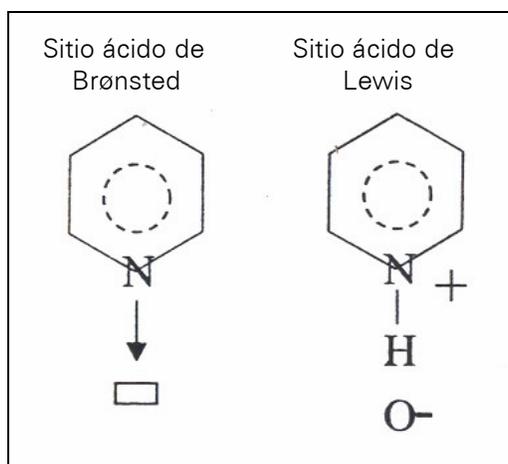


Figura 7.2. Esquema de los sitios ácidos Lewis y Brønsted. [31]

Los sitios ácidos de Brønsted adsorben la piridina para formar el ion piridinium, teniendo como referencia la banda en $\sim 1545\text{ cm}^{-1}$ (ν_{19b}) mientras que la piridina cuando se coordina con los sitios ácidos de Lewis, genera una banda en $\sim 1450\text{ cm}^{-1}$ (ν_{19b}). En la región del espectro de 1590 a 1626 cm^{-1} (ν_{8a}), vibraciones del anillo aromático de la piridina, aparecen otras bandas, el análisis de estas bandas permite identificar los sitios ácidos definidos (Lewis o Brønsted) o conjugados (Brønsted-Lewis) del material. Sólo las señales inicialmente descritas son tomadas para establecer la concentración de los sitios ácidos de Brønsted y Lewis. La piridina fisisorbida presenta una banda en 1578 cm^{-1} (ν_{8b}) [32].



Al calentar la muestra que contiene piridina adsorbida en la superficie, se puede obtener información sobre la fuerza de los sitios ácidos presentes como una función de la temperatura, ya que los sitios ácidos fuertes son los que se desorben a altas temperaturas.

Los espectros de infrarrojo para los catalizadores sulfurados fueron tomados después de la adsorción de piridina con un espectrofotómetro Magna-FTIR 760 Nicolet, utilizando una resolución de 2 cm^{-1} y 100 barridos por espectro. Para el análisis de FTIR se hicieron pastillas de 10mg/cm^2 mismas que fueron sometidas a un tratamiento de activación a las mismas condiciones que los catalizadores para evaluación catalítica (400°C durante 4 h. con un flujo de $20\text{ml/min H}_2\text{S}(15\%)/\text{H}_2$). Antes de la adsorción de piridina, la muestra fue desgasificada durante 2 horas a 450°C en alto vacío. (10^{-5} Torr). La adsorción se hizo a T_{amb} para posteriormente evacuar a esta misma temperatura y a 100°C , tomándose el espectro IR en cada caso.

7.2. FISISORCIÓN DE NITRÓGENO. MÉTODO BET.

La determinación del área específica depende de las mediciones de adsorción. El primer trabajo fue realizado por Paneth (1922) e involucra el uso de radioactividad e indicadores de adsorción por color. Anteriormente, Marc (1911) estudió el “teñido” a partir de un polvo inorgánico hasta aproximarse al nivel de saturación. Paneth mostró que estos niveles de máxima adsorción corresponden a la formación de una capa monomolecular.

La publicación de Langmuir de la naturaleza de la adsorción (1916,1948) originó que varios investigadores consideraran la posibilidad del uso de gas de adsorción para determinar el área específica. Primeros intentos fueron hechos por Williams (1919) y Benton (1926), pero esto no llevó a alguna conclusión. El primer avance significativo fue hecho por Brunauer y Emmett (1935,1937) y con ello el desarrollo de la teoría Brunauer-Emmett-Teller (BET) en 1938.

Siendo el área específica la medida de la superficie accesible por unidad de masa del sólido. Esta superficie es la suma del área específica interna asociada con los poros y el área específica externa desarrollada por la frontera exterior de las partículas. La evaluación del área específica por el método BET ^[33], implica dos etapas de la isoterma de fisisorción.

Primero, la construcción de la gráfica BET, a partir de la cual se obtienen los valores de capacidad de la monocapa (n_m). La segunda etapa consiste en el cálculo del área específica $a(\text{BET})$, de n_m , lo cual requiere del conocimiento del área promedio, δ , ocupada por cada molécula en la monocapa.



La teoría de BET esta fundamentada en varias hipótesis ^[16], que se resumen a continuación:

- El calor de adsorción de la primera monocapa es constante (la superficie es uniforme).
- La adsorción en multicapas ocurre en un plano a muy baja presión; las moléculas adsorbidas en la primera capa actúan como sitios de adsorción para las moléculas de la segunda capa y otras; es decir, las moléculas adsorbidas pueden actuar como nueva adsorción superficial y el proceso puede repetirse.
- Existe un equilibrio entre adsorción-desorción, entre moléculas rechazadas y permitidas en la superficie del sólido; la desorción es un proceso activado, la energía de activación es E_1 para las moléculas adsorbidas en la primer capa y E_L para las moléculas adsorbidas en las otras capas. El valor de E_1 es tomado como calores diferenciales de adsorción de las moléculas del adsorbato en la superficie del sólido. El valor de E_L corresponde al calor de licuefacción del adsorbato a la temperatura de adsorción.

Finalmente, la ecuación de BET es expresada en la forma lineal:

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

De la gráfica BET $(P/P^\circ)/[n(1-P/P^\circ)]$ vs P/P° se obtiene la pendiente $s = (C-1)/n_m C$ con ordenada al origen $i = 1/n_m C$. Resolviendo estas dos ecuaciones simultáneamente, se obtiene la capacidad de monocapa BET (n_m) y C cuya constante varía para cada temperatura y cada sistema gas-sólido:

$$n_m = 1/(s+i)$$
$$C = (s/i)+1$$

El área específica, $a(\text{BET})$, es obtenida de la capacidad de monocapa BET, n_m , por la aplicación de la simple relación:

$$a(\text{BET}) = n_m L \delta$$

Donde L es la constante de Avogadro y δ es el área promedio ocupada por cada molécula en la monocapa. Emmett y Brunauer (1937) propusieron que el área particular, δ , puede ser calculada de la densidad del líquido adsorbido en el "seno" en estado líquido, así:

$$\delta = f(M/\rho L)^{2/3}$$



Donde f es un factor de la estructura (para estructuras hexagonales se considera 1.091), ρ es la densidad absoluta del líquido adsorbido a la temperatura de operación y M es la masa molar de lo adsorbido. Para el caso importante de la adsorción de nitrógeno a 77K (temperatura de ebullición), el valor de $\delta(N_2)$ se toma 0.162 nm^2 .

Las propiedades texturales determinadas son: área específica BET, distribución del tamaño y volumen de poro del soporte y catalizadores; obtenidas de la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno a 77K (temperatura de ebullición del nitrógeno líquido). El análisis se efectuó en un analizador automático Micromeritics TriStar. Surface area and porosity analyzer. Previa a la medición, las muestras fueron desgasificadas por 3h a $270 \text{ }^\circ\text{C}$ en la unidad Micromeritics VacPrep 061 Sample Degas System.

7.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica espectroscópica que permite identificar las fases cristalógicas de un material. La identificación se realiza comparando el espectro o difractograma del compuesto estudiado con las tarjetas de American Society for Testing Materials (ASTM) que se encuentra en la base de datos del equipo de difracción.

Los rayos X son una radiación electromagnética con una longitud de onda que oscila entre 0.1 y 100Å , esta radiación o bombardeo de electrones de alta energía interactúa con la materia de tal manera que el rayo incidente sobre el material cristalino es difractado en varias direcciones por los átomos o iones del material (Figura 7.3).

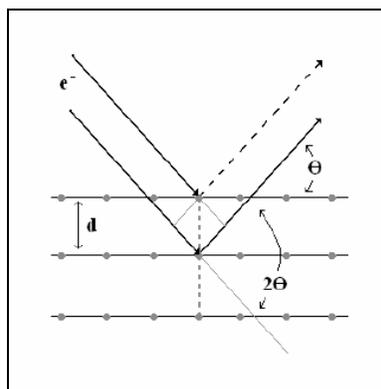


Figura 7.3. Esquema para la difracción de rayos X.

La mayoría de los cristales pueden tener muchos tipos de planos que atraviesan sus átomos, cada tipo de plano tiene una distancia interplanar específica dando lugar a un ángulo característico de rayos X difractados.



La relación entre la longitud de onda de los rayos X (λ), la distancia interplanar (d_{hkl}), el ángulo (θ) y un número entero (n), fue establecido geoméricamente por Bragg:

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda$$

Esta ecuación expresa el requerimiento para que los rayos X aparezcan sólo a ciertos ángulos discretos, cuando la radiación de una longitud de onda incide sobre los planos de un cristal con ciertas distancias interplanares dadas por d_{hkl} .

Los espectros de rayos X fueron medidos en un rango de $5^\circ \leq 2\theta \leq 85^\circ$ con un difractor Phillips PW 1050/25 usando radiación Cu $K\alpha$ con filtro de Ni ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$). La identificación se realiza comparando el espectro o difractograma del compuesto en estudio con las tarjetas ASTM que se encuentran en la base de datos del equipo de difracción

7.4. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).

El microscopio electrónico de transmisión (TEM) consiste fundamentalmente en un cañón de electrones (su fuente de iluminación), lentes condensadoras, lente objetiva, lentes intermedias y lente proyectora. El cañón electrónico es la única lente electrostática que tiene el microscopio electrónico, las demás son lentes electromagnéticas. La amplificación de la imagen es llevada a cabo de la siguiente manera: la imagen producida por la lente objetiva sirve como objeto para la lente intermedia, la cual producirá una segunda imagen, que a su vez es amplificada por la lente proyectora para producir la imagen final en la pantalla o en una placa fotográfica.

Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra se producen varios tipos de señales, las cuales nos permiten hacer la caracterización estructural y química de ésta. Estas señales son: electrones retrodispersados, secundarios, absorbidos, Auger, transmitidos y rayos X característicos. (Figura 7.4)

Los electrones retrodispersados y secundarios nos dan información sobre la superficie de la muestra, permitiendo de este modo obtener una imagen topográfica de ella, estos electrones son la fuente de información para la microscopía electrónica de barrido. Los electrones absorbidos nos dan información sobre la resistividad de la muestra.

Los electrones Auger y los rayos X característicos dependen de la composición química de la muestra.

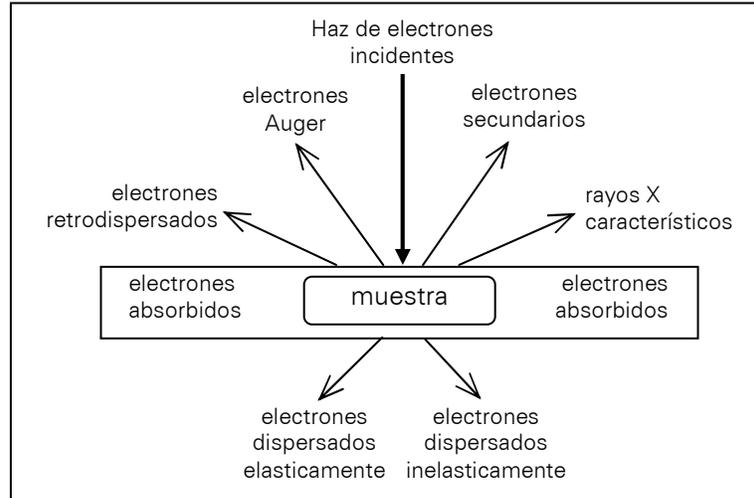


Figura 7.4. Interacción haz electrónico muestra y señales generadas

Los electrones que atraviesan la muestra los podemos clasificar en dos tipos: transmitidos, es decir, aquellos que pasan a través de la muestra; y difractados, que son aquellos que son desviados de su dirección de incidencia. Los haces transmitidos y difractados son los que usa la lente objetiva para formar la imagen de la muestra en un microscopio electrónico de transmisión, debido a que aportan información sobre las características estructurales de éstas.

El microscopio electrónico de transmisión de alta resolución (HRTEM) mantiene el mismo principio que TEM, sin embargo, tiene como característica principal la inclusión de una pequeña lente auxiliar y la calidad de su lente objetiva, que permite disminuir bastante la aberración esférica del sistema y aumentar su poder de resolución.

Para poder obtener imágenes de alta resolución la apertura objetiva debe de permitir el paso de varios haces difractados. Mientras más grande es el número de haces difractados que son usados para formar la imagen final, más confiable será su contraste para conocer las características de la muestra.

El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente.

En catálisis el análisis de sulfuros permite apreciar la dispersión y morfología de cristalitas, MoS_2 , de los catalizadores sulfurados. A partir de la técnica HRTEM es posible estimar la longitud y grado de apilamiento representativos de los cristalitas a partir de la cuantificación de los mismos en las micrografías.



De los resultados obtenidos, se estima el grado de apilamiento promedio (N), a partir de:

$$N = \frac{\sum_{i=1...t} n_i N_i}{\sum_{i=1...t} n_i}$$

siendo n_i : frecuencia de apilamiento y N_i numero de capas (apilamiento).

Las micrografías de los catalizadores fueron obtenidas con un microscopio electrónico de transmisión marca JEOL JEM-2010 operado a 200keV. La resolución del TEM puede acercarse a pocos ángstrom (1.9Å), y puede operar a aumentos que se ajustan fácilmente de 100x a 1,500,000x. Debido a que el catalizador se encuentra en estado oxidado a condiciones ambientales y que este se trabaja en su forma sulfurada, los catalizadores fueron previamente activados a las mismas condiciones que para la prueba de evaluación catalítica. Para evitar la oxidación del catalizador éste fue suspendido en heptano.



8. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

Primeramente se realizó el estudio de los soportes para fijar el porcentaje de sílice, evaluando, además, el área específica y distribución del tamaño y volumen de poro, para la posterior impregnación de los metales. Posteriormente se analiza la impregnación de los metales en la superficie del soporte, para así realizar las pruebas catalíticas de HDS de 4,6 DMDBT y HDS-HDN de carbazol.

Del análisis por FTIR se determinó el porcentaje de sílice en alúmina y de la Fisisorción de N_2 se evaluaron las propiedades texturales del soporte (área específica, distribución del tamaño y volumen de poro).

Después de la impregnación de los metales en el soporte, éstos se analizaron mediante DRX, así como por fisisorción de nitrógeno para determinar sus propiedades texturales.

8.1. SOPORTE.

8.1.1. Espectroscopia Infrarroja. Región de grupos hidroxilo.

Se trabajó con un contenido de SiO_2 de 7-12% en peso. La Figura 8.1 muestra los espectros de infrarrojo que ejemplifican algunos de los diferentes porcentajes de sílice en alúmina en la región de estiramiento O-H. El espectro IR de $\gamma-Al_2O_3$ pura presenta bandas asignadas a grupos OH enlazado a Al^{3+} en coordinación: octaédrica (3790, 3730 y 3680 cm^{-1}) y tetraédrica (3775 y 3780 cm^{-1}). La intensidad de estas bandas disminuye conforme se modifica la superficie de $\gamma-Al_2O_3$ con SiO_2 .

La intensidad de la banda asignada a grupos OH superficiales más básicos, OH's enlazados a Al^{3+} en coordinación tetraédrica, localizada en 3775 cm^{-1} disminuye gradualmente conforme se modifica la superficie con sílice. Al mismo tiempo se observa la aparición de una banda localizada en 3745 cm^{-1} , característica de grupos hidroxilo enlazados a Si (silanol), que aumenta de intensidad conforme se incrementa el contenido de sílice. La eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos de $\gamma-Al_2O_3$ posiblemente favorezca la formación de enlaces Mo-O-Si o Mo-O- Al_{OH} .

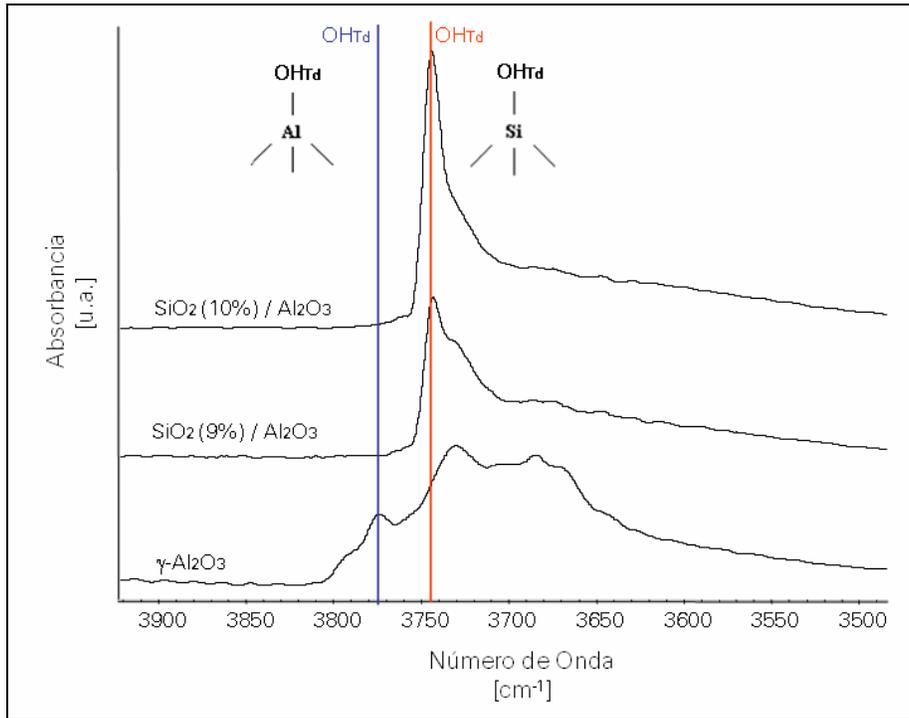


Figura 8.1. Espectros IR de soporte $\text{SiO}_2(x)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

8.1.2. Propiedades texturales. Fisisorción de N_2 . (Método BET).

En la Figura 8.2 se observan las curvas de histéresis cuya isoterma de desorción (curva superior) con meseta casi plana y más pronunciada que la isoterma de adsorción (curva inferior), características de la histéresis del tipo E cuyas estructuras de poro comprenden canales casi cilíndricos o agregados (consolidado) y aglomerados de partículas esferoidales, además de poros de cuello de botella. Las isotermas de adsorción corresponden al tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

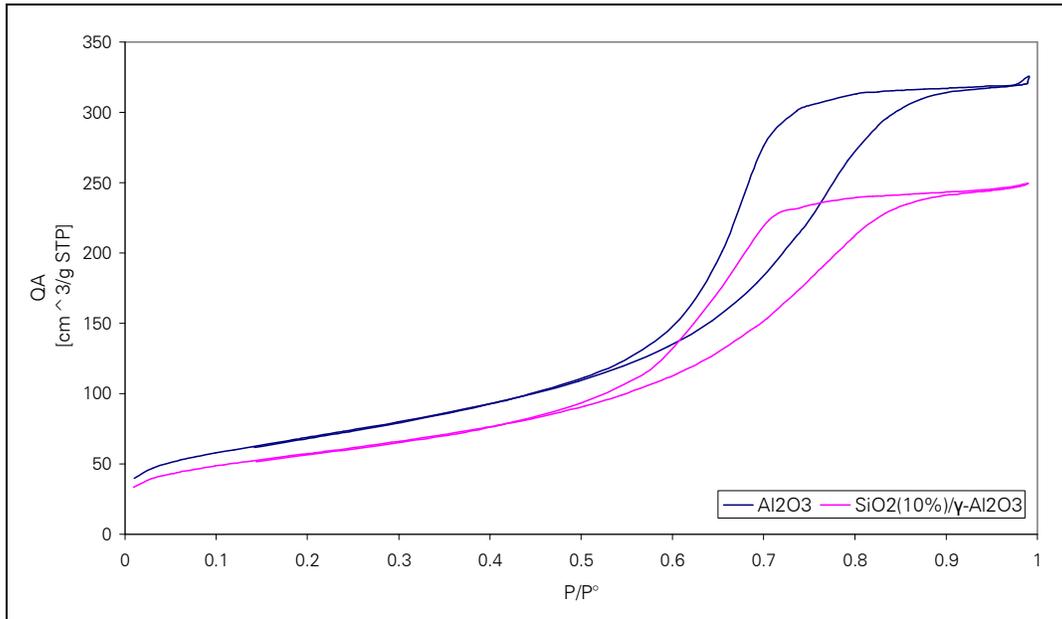


Figura 8.2. Curvas de Histéresis. Isothermas de Adsorción-Desorción.

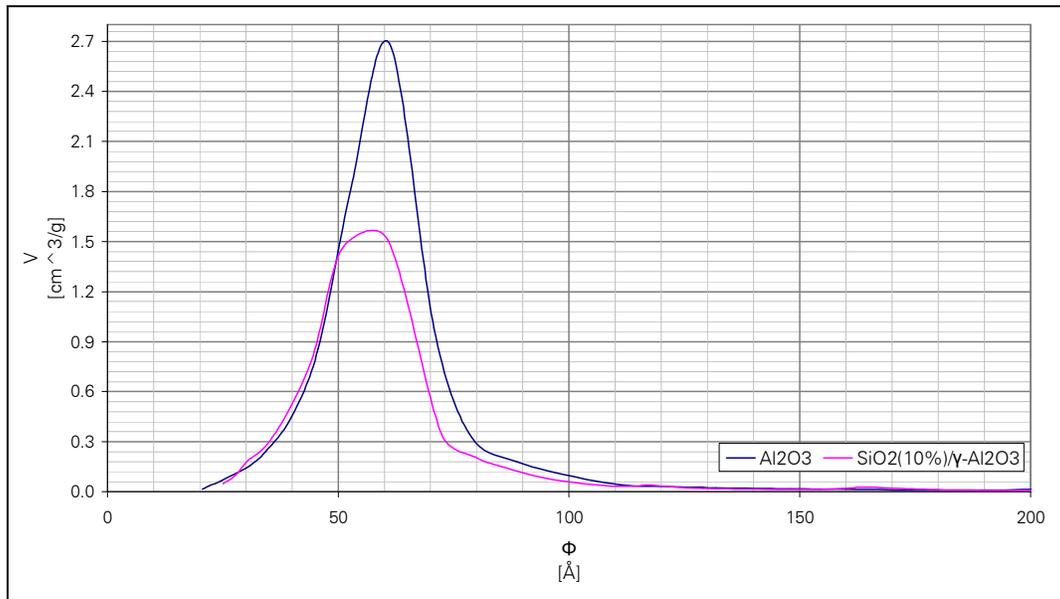


Figura 8.3. Distribución del tamaño de poro (Desorción).

La Figura 8.3 muestra una disminución de volumen de poro importante que cuantificada equivale al 24%.



Los resultados indican que la incorporación de SiO_2 a $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no provoca una disminución importante en el área y tamaño de poro como puede verse en la Tabla 8.1.

Tabla 8.1. Propiedades texturales del soporte.

CATALIZADOR	ÁREA ESPECÍFICA [m ² /g]	DISTRIBUCIÓN PROMEDIO DE PORO	
		TAMAÑO [Å]	VOLUMEN [cm ³ /g]
Al_2O_3	250	68	0.51
$\text{SiO}_2(10\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$	207	62	0.39

En el caso del área específica existe un decremento del 17%, mientras que, para el tamaño de poro se tiene sólo una reducción del 9%. Lo cual podría interpretarse como una dispersión favorable de SiO_2 en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$; es decir, no se presentaron aglomerados sino formación de monocapas.

En resumen de los resultados de caracterización para los soportes, IR y fisisorción de N_2 , se tiene que el % de sílice que elimina completamente los grupos hidroxilo ligados al Al^{3+} en coordinación tetraédrica, en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, es del 10% en peso. Las propiedades texturales no se afectan considerablemente con este contenido de sílice, cumpliendo con el objetivo (eliminación de los hidróxilos más reactivos) para la posterior impregnación de los metales.

8.2. CATALIZADOR.

Una vez determinado el contenido de sílice óptimo, se procede a la preparación de los catalizadores. Antes de realizar las pruebas de evaluación catalítica se caracterizan mediante fisisorción de N_2 para conocer sus propiedades texturales y DRX. Esto con el objetivo de determinar si después de impregnar los metales Mo, Ni y P no hay aglomeración de los mismos.

8.2.1. Propiedades texturales. Fisisorción de N_2 . (Método BET).

En la Tabla 8.2 se muestran los resultados obtenidos de fisisorción de N_2 . Los valores de área específica y tamaño de poro, de acuerdo a lo esperado, disminuyen después de impregnar níquel (Ni), molibdeno (Mo) así como fósforo (P) al soporte $\text{SiO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.



Tabla 8.2. Propiedades texturales del soporte y catalizadores.

CATALIZADOR	ÁREA ESPECÍFICA [m ² /g]	DISTRIBUCIÓN PROMEDIO DE PORO	
		TAMANO [Å]	VOLUMEN [cm ³ /g]
BJH DESORCIÓN			
SiO ₂ (10%)/Al ₂ O ₃	207	62	0.39
NiMoP(0.5)5	184	59	0.34
NiMoP(1.5)5	158	55	0.32
NiMoP(1.5)3	175	52	0.33
NiMoP(HPA)4	166	56	0.31

La disminución del área específica no lleva una tendencia en lo que respecta al modo de preparación o bien al medio ácido de la solución impregnante; no obstante, el mínimo lo presenta el catalizador con 1.5% en peso de P₂O₅ a pH=5. El hecho de emplear HPA no afecta considerablemente el área específica del soporte teniendo una disminución en el área específica con ambos métodos del 11-24% con respecto al soporte.

En el caso del tamaño promedio de poro se tiene sólo una reducción del 5-16% y para el volumen promedio de poro del 14-19% con respecto al soporte, lo cual podría interpretarse como una dispersión favorable de las especies en la superficie; es decir, no se presentó aglomeración de los metales.

La Figura 8.4 muestra las curvas de histéresis, las cuales no son exactamente igual al modelo mostrado por Boer ^[15]; pero, en general las formas de una isoterma son determinadas por la naturaleza del sistema gas-sólido, la estructura del poro del adsorbente y la temperatura de operación, así mismo los modelos usados son basados en sólidos cuyos poros tienen el mismo tamaño.

Es visible que la histéresis es amplia, la isoterma de desorción (curva superior) presenta una meseta casi plana y más pronunciada que la isoterma de adsorción (curva inferior). Asumiendo con ello una histéresis del tipo E. El comportamiento de las isotermas de adsorción es de tipo IV, características de sólidos mesoporosos.

La estructura del poro comprende canales casi cilíndricos o agregados (consolidado) y aglomerados de partículas esferoidales, además de poros de cuello de botella, cuyos poros no son de forma ni tamaño uniforme lo cual se debe al diferente comportamiento en la adsorción y desorción en los cilindros cercanos a través del poro.

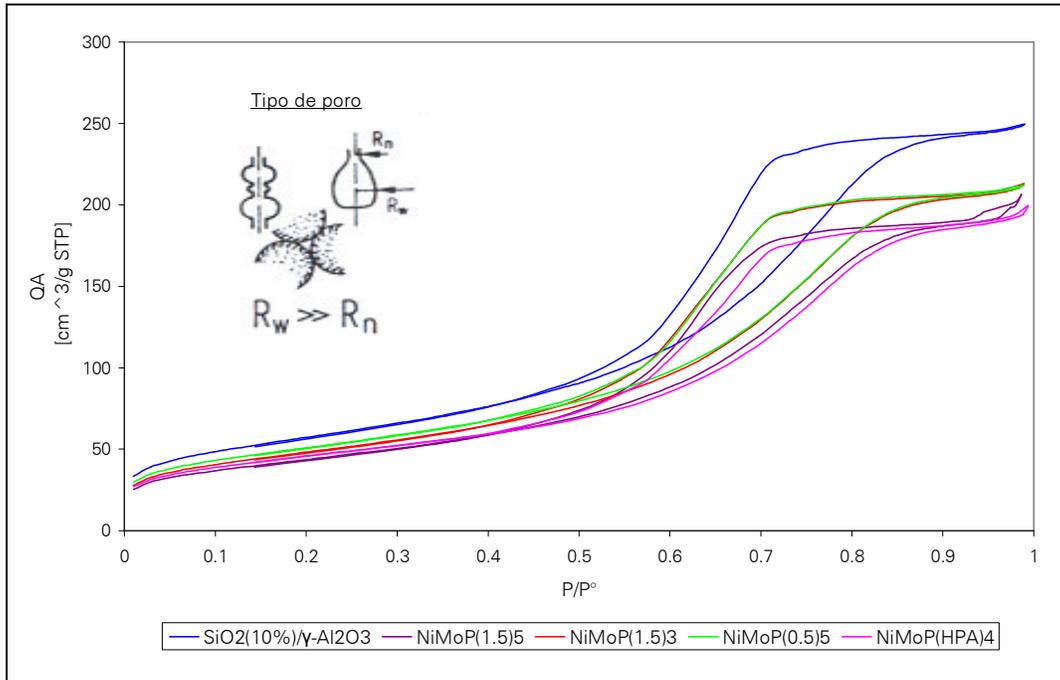


Figura 8.4. Curvas de Histéresis. Isothermas de Adsorción-Desorción.

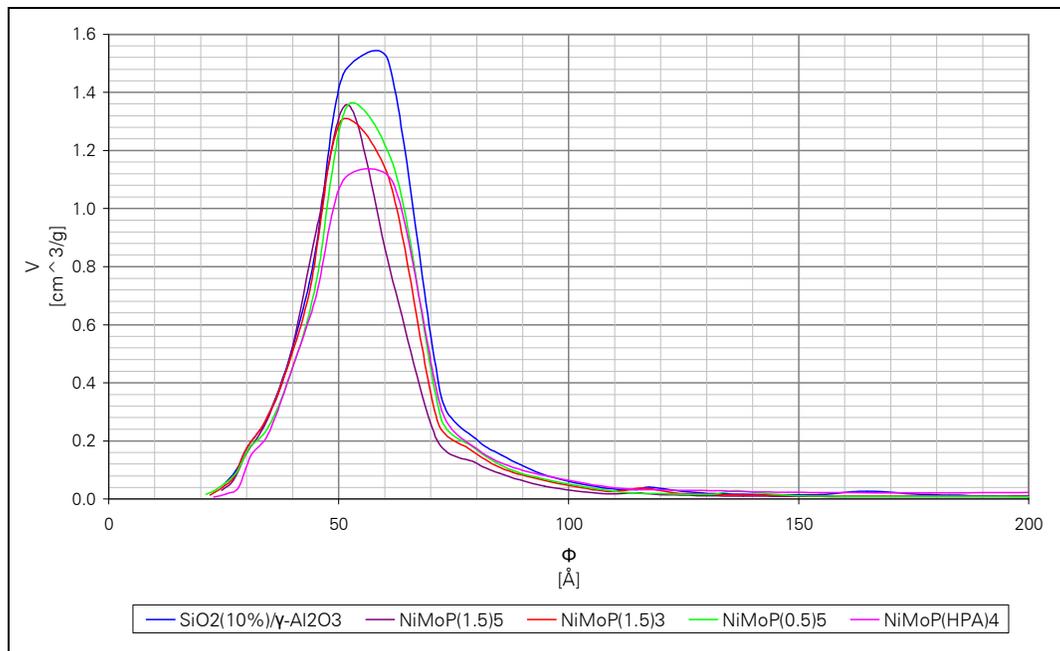


Figura 8.5. Distribución del tamaño de poro (Desorción)



La modificación superficial del soporte presenta un efecto a las impregnaciones posteriores: disminución del área específica, disminución del diámetro y volumen de poro. Esto se demuestra al analizar la distribución del tamaño de poro del soporte y catalizadores (Figura 8.5).

Haciendo un análisis de las curvas de desorción obtenidas para los materiales analizados se observa una disminución del volumen de poro del soporte de 1.5 a 1.1 cm³/g para el caso del catalizador preparado con heteropoliácido y aproximadamente 1.3 cm³/g para los demás catalizadores: ello indica que se taparon parte de los poros, principalmente los preparados con heteropolicompuestos, con un diámetro máximo en 55 Å. Para el caso de los catalizadores preparados por co-impregnación por volumen de poro se aprecia que las curvas además de disminuir en la meseta son desplazadas hacia la izquierda lo cual indica se obtuvo un recubrimiento uniforme dando con ello poros con un diámetro máximo de 51 Å.

La característica semejante entre los catalizadores y el soporte es el de ser materiales monomodales, implica el predominio de un máximo en el diámetro de poro, una distribución casi constante en la superficie del sólido.

8.2.2. Difracción de Rayos X (DRX).

Con el objeto de identificar las fases cristalográficas presentes en los catalizadores, se realizó el análisis de DRX para estos materiales.

En la Figura 8.6 se muestran los difractogramas obtenidos para los catalizadores. De acuerdo a la bibliografía (tarjetas ASTM) los picos característicos para γ -Al₂O₃ aparecen en $2\theta = 31.5^\circ$, 46° y 67° . No se observa la presencia de la fase cristalina SiO₂ ($2\theta = 26^\circ$). Tomando en cuenta que con esta técnica sólo se identifican cristales mayores de 40 Å, se establece que la SiO₂ está bien dispersa sobre la superficie de γ -Al₂O₃.

Para los catalizadores preparados por co-impregnación (NiMoP(0.5)5, NiMoP(1.5)5 y NiMoP(1.5)3) se observan pequeños picos de difracción asociados a la fase cristalográfica MoO₃ ($2\theta = 23.3^\circ$, 27° y 33.5°). En el catalizador preparado a partir de heteropoliácido (NiMoP(HPA)4), se observan picos correspondientes al HPA, ($2\theta = 26.7^\circ$ y 29°) y un pico asignado a MoO₃ (23.3°) de menor intensidad en comparación al observado en los catalizadores preparados por co-impregnación. La baja intensidad de los picos observados permite suponer que la formación de MoO₃ fue mínima.

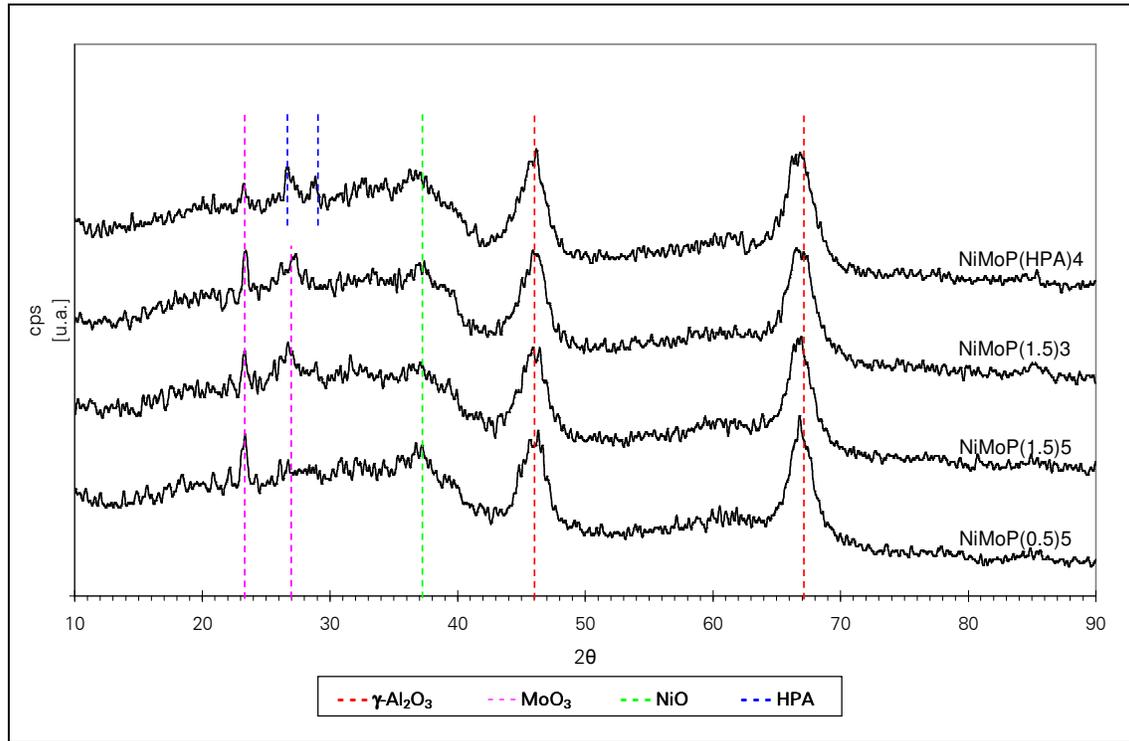


Figura 8.6. Difractograma de catalizadores

La presencia de la fase cristalográfica NiO ($2\theta = 37.2^\circ$) sólo se presentó en el catalizador NiMoP(0.5)5 y NiMoP(1.5)3.

Con lo que respecta a la fase P_2O_5 ($2\theta = 21^\circ, 26^\circ, 31^\circ$ y 32.5°) no se observan los picos característicos.

La formación de la fase cristalográfica MoO_3 observada en los catalizadores puede atribuirse al pH de la solución impregnante [13]. Se sabe que a un valor por encima del punto isoeléctrico del soporte (pH de impregnación por encima de $PIE_{SiO_2} \cong 2$) la cantidad de aniones PO_4^{3-} y MoO_4^{2-} adsorbidos disminuye debido a la débil interacción resultado de la carga negativa en la superficie del soporte. Por lo tanto, los aniones son expuestos en la superficie del catalizador sin formación de agregados MoO_3 . Cuando el pH de la solución está por debajo del punto isoeléctrico del soporte (pH de impregnación por debajo del $PIE_{Al_2O_3} \cong 8.2$) el soporte es positivamente cargado propiciando una fuerte interacción de los fosfatos con el soporte, lo que origina la formación de agregados de MoO_3 .

Tomando en cuenta que la superficie del soporte es principalmente de alúmina (90% en peso) se tiene que el pH de la solución impregnante está por debajo del punto



isoeléctrico del soporte lo que origino la precipitación de MoO_3 en el mismo, cuyos picos se observan en DRX.

De las caracterizaciones realizadas a los catalizadores se concluye que no hay cambios drásticos en las propiedades texturales y la formación de fases cristalinas en la superficie de los catalizadores es mínima, lo que permite suponer que los metales impregnados se encuentran con un buen grado de dispersión.

8.2.3. Evaluación catalítica. HDS de 4,6-Dimetildibenzotiofeno.

Después de la caracterización de los catalizadores y verificar que los metales impregnados se encuentran dispersos se procede a realizar la prueba de actividad catalítica. La reacción elegida fue la hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT).

Se trabajó con 0.1% en peso de S (1000ppm) a 325°C y 1200 psi durante 6 h. En la Figura 8.7 se muestran los resultados de conversión de 4,6-DMDBT después de 3 horas de reacción.

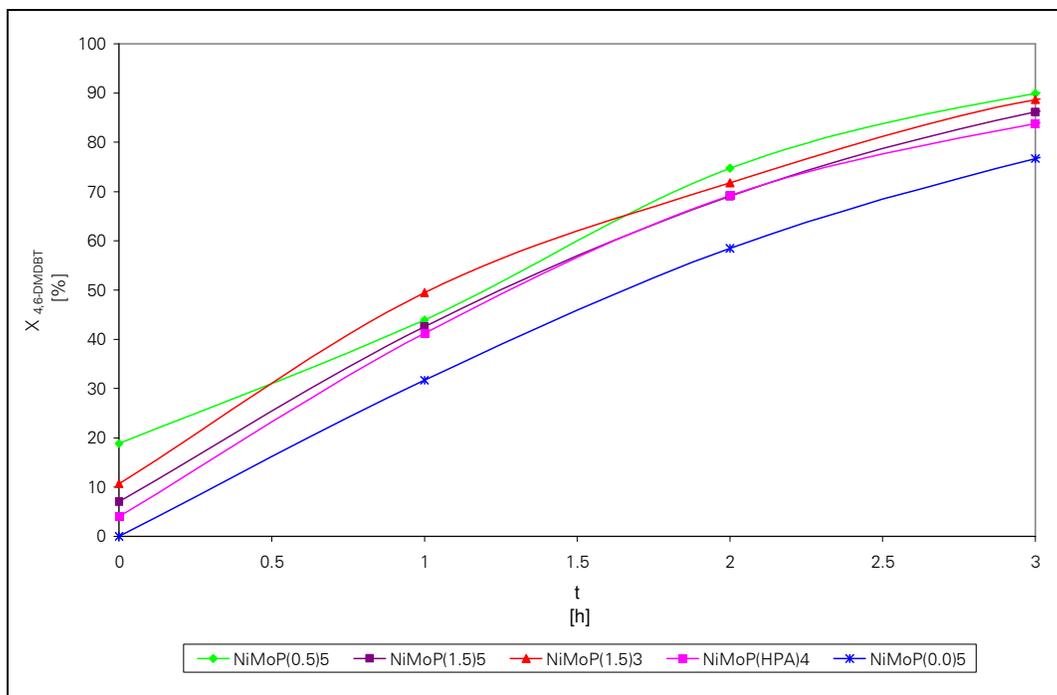


Figura 8.7. Conversión de 4,6-DMDBT a $T=325^\circ\text{C}$ y $P=1200$ psi.



Con el objetivo de comparar el efecto de la adición de fósforo se incluye un catalizador evaluado previamente NiMoP(0.0)5 a las mismas condiciones de reacción [34]. Es evidente, que la adición de P mejora la actividad catalítica, sin tener un efecto considerable el método de preparación del catalizador, como se observa en la Figura 8.7.

La Tabla 8.3 muestra las ppm de S después de 3 horas de reacción, observando que el catalizador de mejor actividad catalítica corresponde al de menor contenido de fósforo (NiMoP(0.5)5), seguido del que contiene 1.5% preparado a pH=3.

Tabla 8.3. ppm de S después de 3 h de reacción.

CATALIZADOR	S* [ppm]
NiMoP(0.0)5	233
NiMoP(0.5)5	101
NiMoP(1.5)5	138
NiMoP(1.5)3	113
NiMoP(HPA)4	162

* S inicial: 1000 ppm

Es evidente que la actividad de HDS de 4,6-DMDBT es inversamente proporcional al contenido de fósforo.

Se calculó la constante de rapidez de reacción para los diferentes catalizadores (Tabla 8.4) obteniendo una reacción de primer orden, $n \cong 1$ (ver cálculos, Apéndice 4)

Tabla 8.4. Constantes de rapidez de reacción promedio.

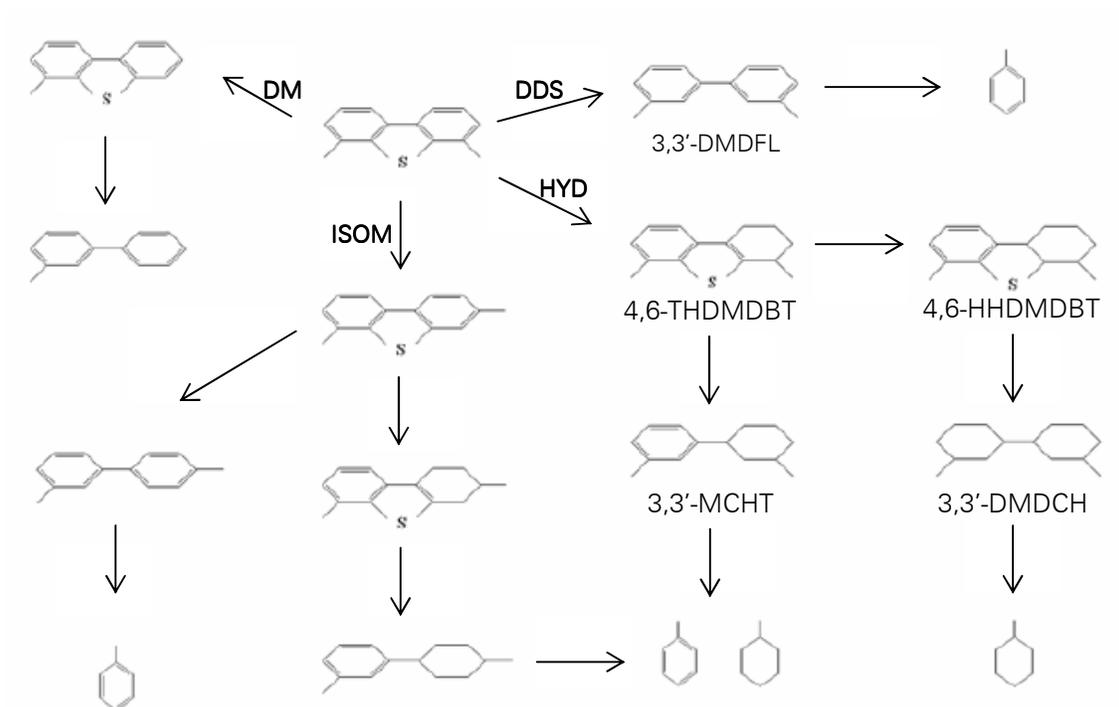
CATALIZADOR	k_{PROMEDIO} [h ⁻¹]
NiMoP(0.0)5	0.27
NiMoP(0.5)5	1.00
NiMoP(1.5)5	0.94
NiMoP(1.5)3	0.96
NiMoP(HPA)4	0.84



Los valores de las constantes de rapidez de reacción corroboran la conversión obtenida en la HDS de 4,6 DMDBT

8.2.3.1. Análisis de productos de reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Los productos principales de la hidrodeshulfuración del 4,6-DMDBT se establecen mediante dos esquemas de reacción: hidrogenación (HYD) y desulfuración directa (DDS).



De acuerdo a los esquemas anteriores, los productos para las dos rutas de reacción considerados son:

- DDS: dimetildifenilo (3,3'-DMDFL)
- HYD: tetrahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-THDMDBT), hexahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-HHDMDBT), metilciclohexiltolueno (3,3'-MCHT) y dimetildiciclohexilo (3,3'-DMDCH).

Los productos finales (metilciclohexano y tolueno) no se consideran, pues estos además de provenir de las rutas descritas anteriormente, pueden ser resultado de la isomerización por lo que es difícil adjudicar de qué ruta de reacción provienen.



Las gráficas de selectividad se muestran en las Figuras 8.8-8.11 en las cuales es apreciable que en general los intermediarios de la HYD presentan un máximo a la primera hora para así dar lugar al 3,3'-MCHT y 3,3'-DMDCH, con mayor rendimiento para el 3,3'-MCHT. En la hora cinco se tienen un decremento de los mismos (3,3'-MCHT y 3,3'-DMDCH) para dar lugar a los productos finales (MCH y T). Cabe mencionar que para NiMoP(HPA)4 a la hora seis no se llega aún a la formación de estos últimos productos.

Con lo que respecta a la DDS esta presenta su máximo a la segunda hora de reacción, lo que indica que la hidrogenación se favorece en primera instancia. Sin embargo, para el catalizador NiMoP(HPA)4 el máximo de la DDS se observa hasta la quinta hora de reacción, con mayor rendimiento comparado con los otros.

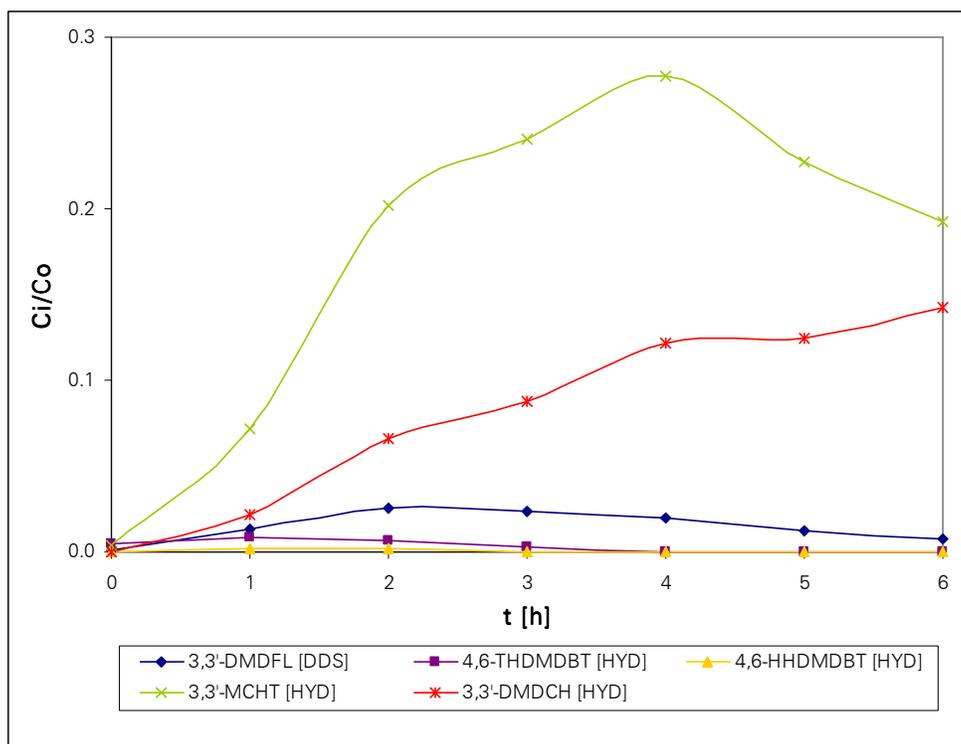


Figura 8.8. DDS e HYD de NiMoP(0.5)5.

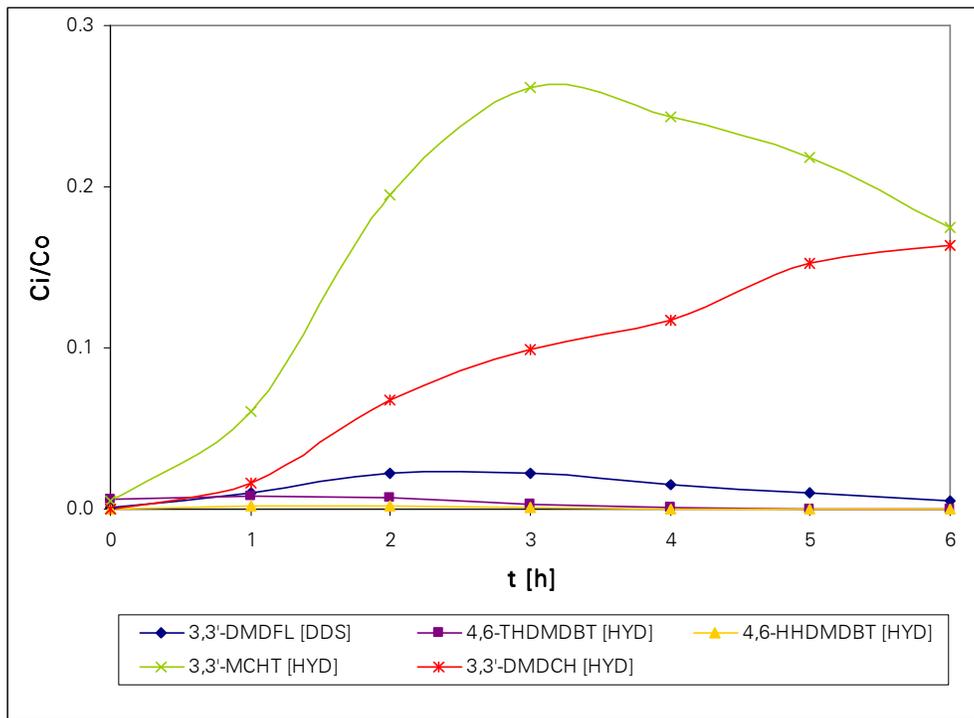


Figura 8.9. DDS e HYD de NiMoP(1.5)5.

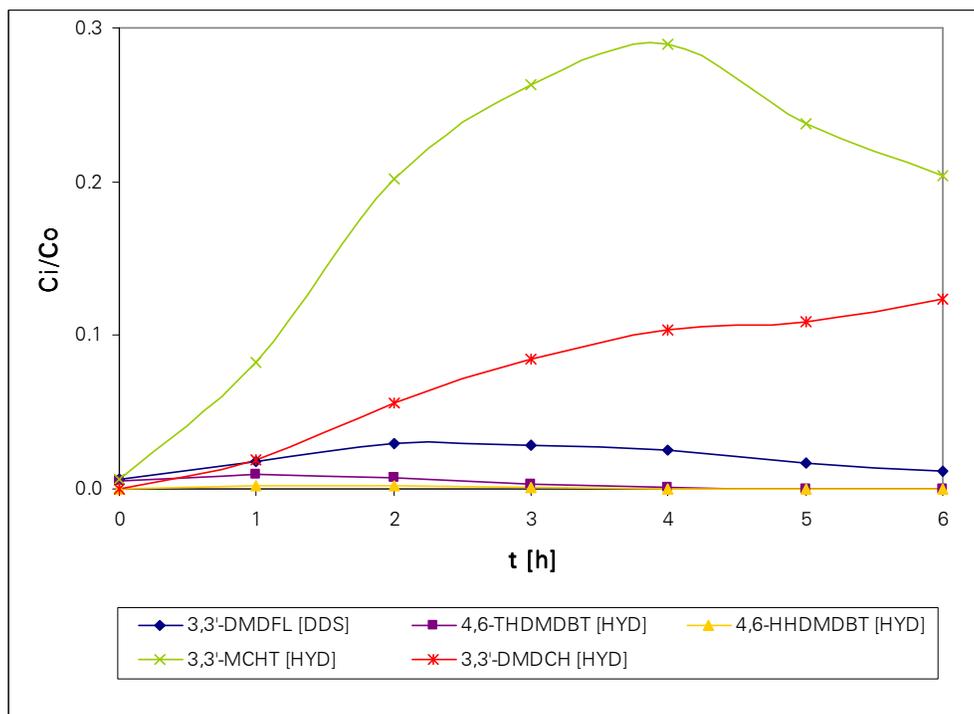


Figura 8.10. DDS e HYD de NiMoP(1.5)3.

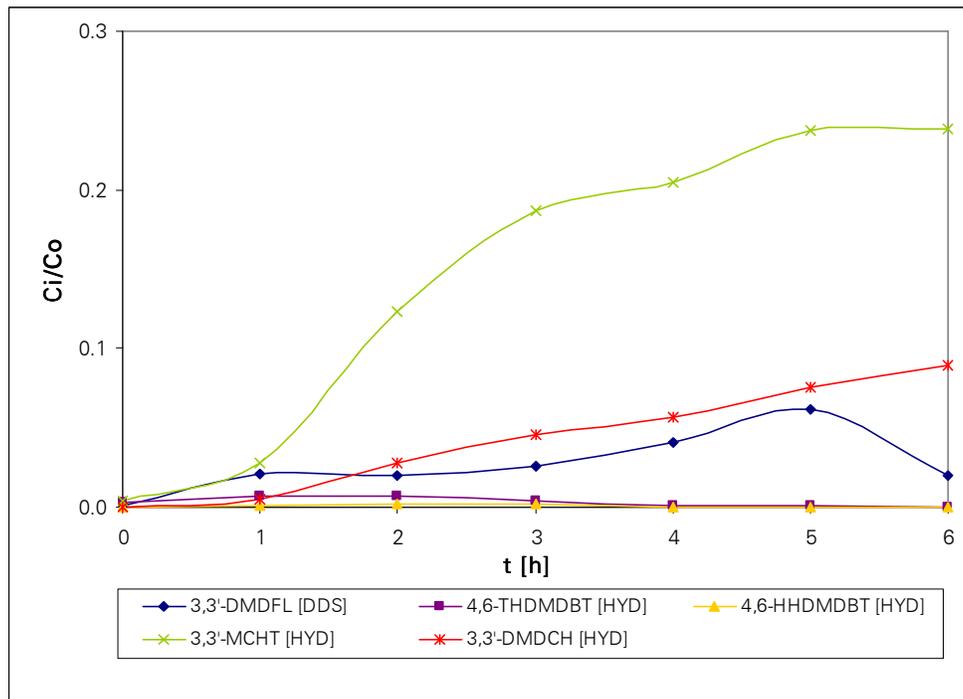


Figura 8.11. DDS e HYD de NiMoP(HPA)4.

Partiendo de lo anterior se obtiene el valor de θ (relación de productos de la ruta hidrogenación y la ruta de desulfuración directa) para una conversión del 40% de 4,6-DMDBT (Tabla. 8.5):

$$\theta_{40\%} = \frac{HYD_{40\%}}{DDS_{40\%}}$$

Tabla 8.5. Relación HYD/DDS para la HDS del 4,6-DMDBT.

CATALIZADOR	$\theta_{40\%}$
NiMoP(0.5)5	7.5
NiMoP(1.5)5	8.5
NiMoP(1.5)3	5.6
NiMoP(HPA)4	2.1

El catalizador que favorece la hidrogenación frente a la desulfuración directa corresponde al NiMoP(1.5)5.



8.2.4. Evaluación catalítica. HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

Se trabajó con 0.1% en peso de S (1000ppm) y 0.01% en peso de N (100ppm) para la HDS del 4,6-DMDBT (en presencia de carbazol) a 325°C y 1200 psi durante 6 h. De la prueba catalítica se analizó, la conversión del 4,6-DMDBT (Figura 8.12).

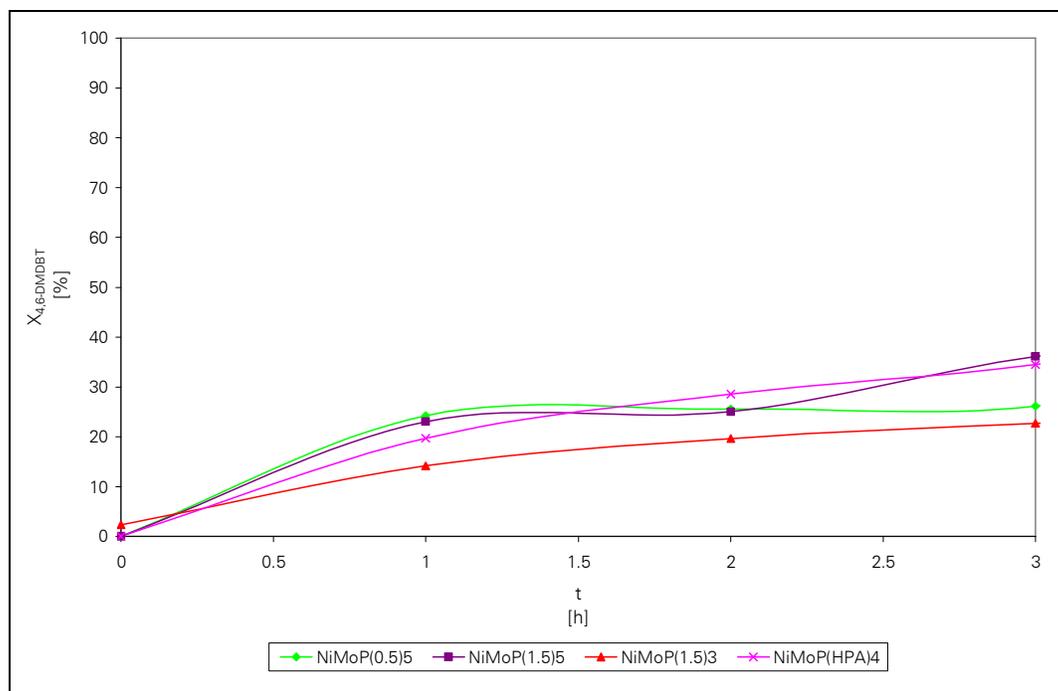


Figura 8.12. Conversión vs tiempo en la HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol. a T=325°C y P=1200 psi.

El carbazol representa en el sistema una décima parte del azufre; no obstante, esta cantidad afecta considerablemente a la HDS del compuesto de azufre como lo es el 4,6-DMDBT. En la Tabla 8.6 se comparan los valores obtenidos de conversión de 4,6-DMDBT en ausencia y presencia de carbazol.

Es considerable la disminución de la conversión de 4,6-DMDBT por la presencia del compuesto nitrogenado; sin embargo, el catalizador NiMoP(1.5)5 es el que presenta menor efecto de envenenamiento. Este resultado está de acuerdo con lo obtenido del cálculo de $\theta = \text{HYD}/\text{DDS}$ donde fue el catalizador con mayor poder de hidrogenación.



Tabla 8.6. Conversión de HDS y HDN después de 3 h de reacción.

CATALIZADOR	S* [ppm]	S* [carbazol] [ppm]	N** [ppm]
NiMoP(0.0)5	233	N.D.	N.D.
NiMoP(0.5)5	101	739	22
NiMoP(1.5)5	138	639	16
NiMoP(1.5)3	113	773	27
NiMoP(HPA)4	162	656	17

*S inicial: 1000 ppm

**N inicial: 100 ppm

Los resultados concuerdan con lo reportado en la literatura ^[15] donde los catalizadores NiMoP/ γ -Al₂O₃ (3% en peso NiO, 16% en peso MoO₃, 2.4% en peso de fósforo) en presencia de acridina la HDS se ve disminuida en un 85%.

De la Tabla 8.6 se concluye que el contenido de fósforo (1.5% en peso) es favorable para mejorar la actividad catalítica de los catalizadores; aunado a ello el pH que favorece la reacción es de 5. Como puede verse en la Tabla 8.6 el catalizador que presenta mejor conversión de HDN de carbazol es el catalizador que mejor desempeño en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT observa en presencia de carbazol. Esto indica que para poder realizar la HDS de 4,6 DMDBT primero se debe realizar la HDN y una vez liberado el sitio catalítico entonces se procede a la HDS.

8.2.4.1. Análisis de productos de HDS de 4,6-DMDBT en presencia de carbazol.

Se desarrolló el mismo análisis de productos de reacción de HDS, que el descrito en el apartado 8.2.3.1.

Las gráficas de selectividad se muestran en las Figuras 8.13-8.16 en las cuales es apreciable que los intermediarios de la HYD presentan un máximo a la quinta hora de reacción para dar lugar al 3,3'-MCHT y 3,3'-DMDCH con mayor rendimiento para el 3,3'-MCHT (lo cual indica que no se llega a la última hidrogenación). Cabe mencionar que para NiMoP(1.5)5 a la quinta hora de reacción las especies 3,3'-MCHT y 3,3'-DMDCH presentan una disminución lo que da lugar a la formación de metilciclohexano y tolueno.



Partiendo de lo anterior se obtiene el valor de θ (relación de productos de la ruta de hidrogenación y la ruta de desulfuración directa) para el 25% de conversión de 4,6-DMDBT (Tabla. 8.7).

$$\theta_{25\%} = \frac{HYD_{25\%}}{DDS_{25\%}}$$

Tabla 8.7. Relación HYD/DDS para la HDS del 4,6-DMDBT, al 25% de conversión en presencia de carbazol.

CATALIZADOR	$\theta_{25\%}$
NiMoP(0.5)5	0.7
NiMoP(1.5)5	3.7
NiMoP(1.5)3	1.9
NiMoP(HPA)4	3.3

El catalizador que favorece la hidrogenación frente a la desulfuración directa corresponde al NiMoP(1.5)5.

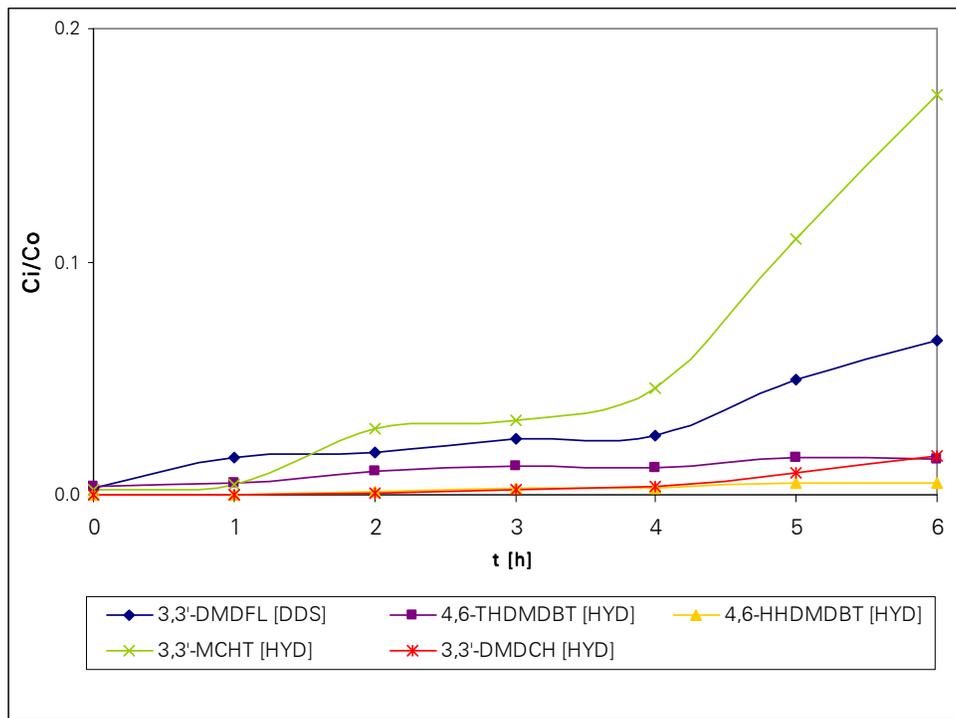


Figura 8.13. Selectividad de DDS e HYD de NiMoP(0.5)5.

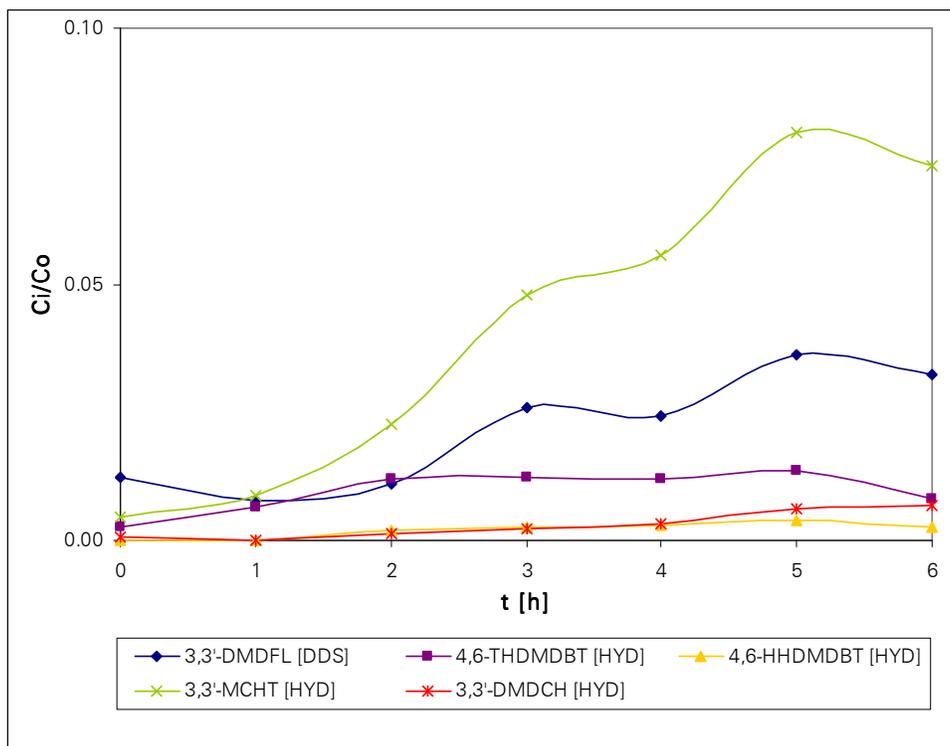


Figura 8.14. Selectividad de DDS e HYD de NiMoP(1.5)5.

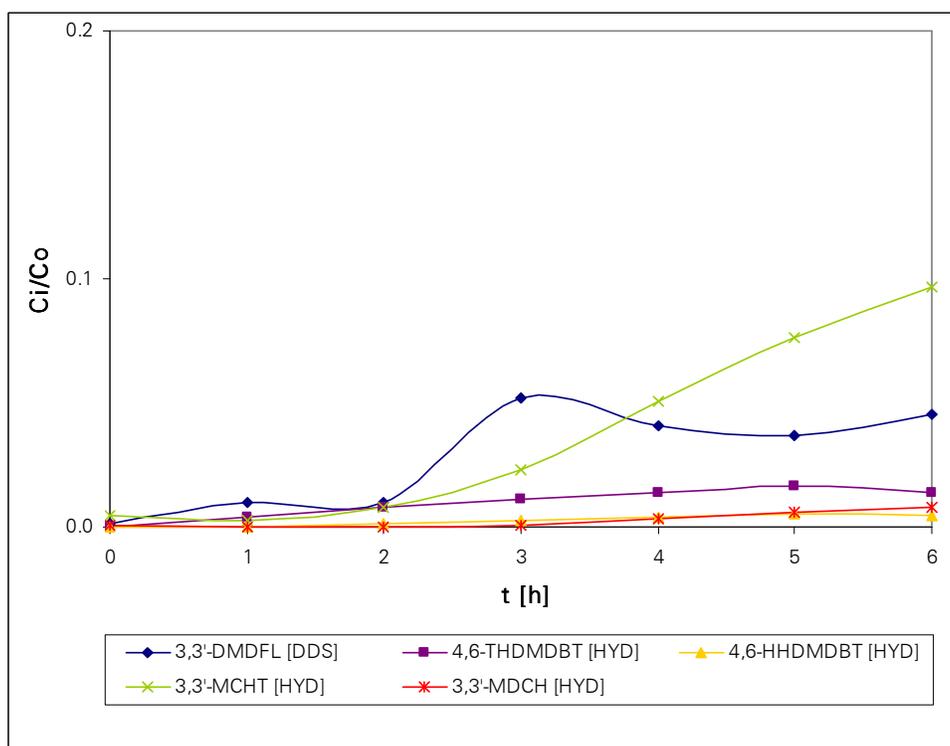


Figura 8.15. Selectividad de DDS e HYD de NiMoP(1.5)3.

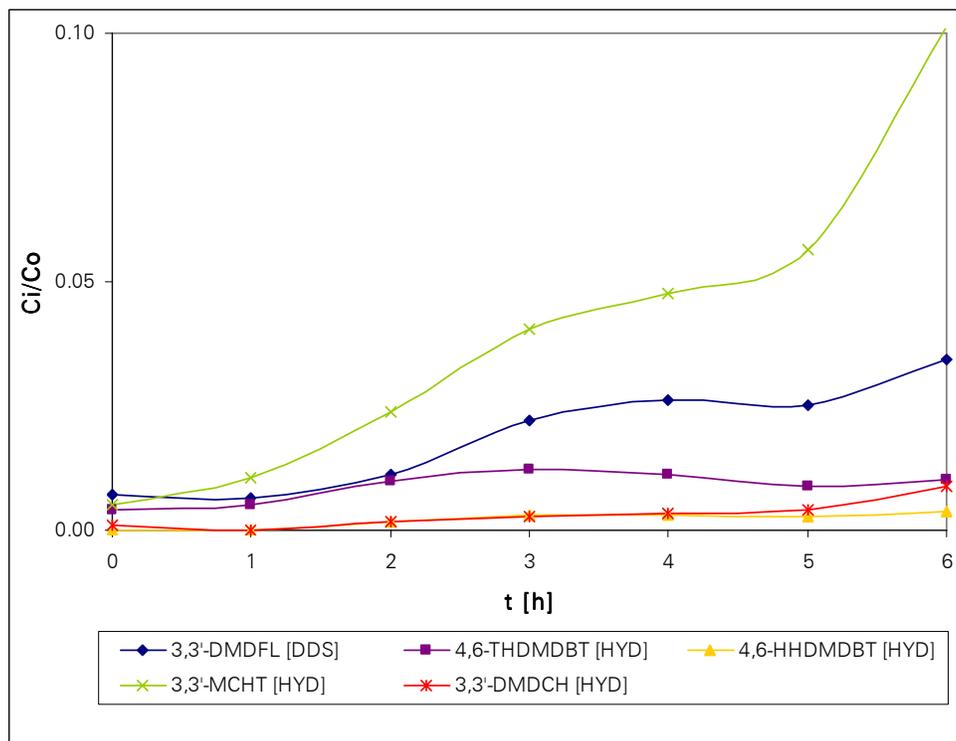
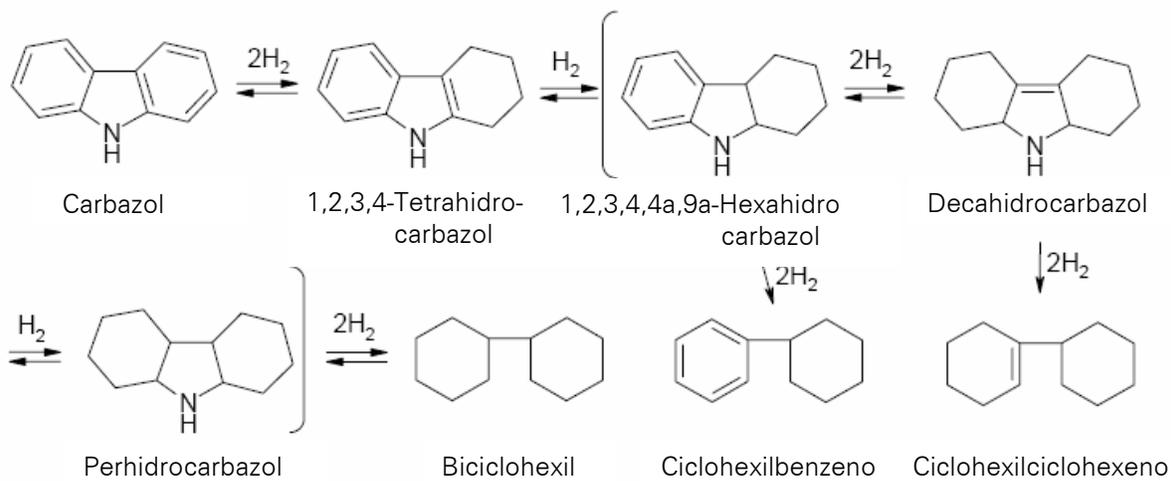


Figura 8.16. Selectividad de DDS e HYD de NiMoP(HPA)4.

8.2.4.2. Análisis de productos de HDN.

Los productos principales de la hidrogenación del carbazol se establecen mediante el siguiente esquema de reacción:





Los productos observados entre corchetes corresponden a intermediarios, los cuales son difícil de identificar mediante cromatografía; es por ello que los productos de análisis son: 1,2,3,4-tetrahydrocarbazol (1,2,3,4-THC), ciclohexilbenceno (CHB), ciclohexilciclohexeno (CHCH) y biciclohexil (BCH).

Los productos se muestran en las Figuras 8.17-8.20 en las cuales es apreciable que el mayor rendimiento se obtiene para el CHB lo cual implica que se esta llevando la hidrogenación de uno de los anillos aromáticos del carbazol. Cabe mencionar que para NiMoP(1.5)3 el máximo del primer producto se presenta en la tercer hora de reacción.

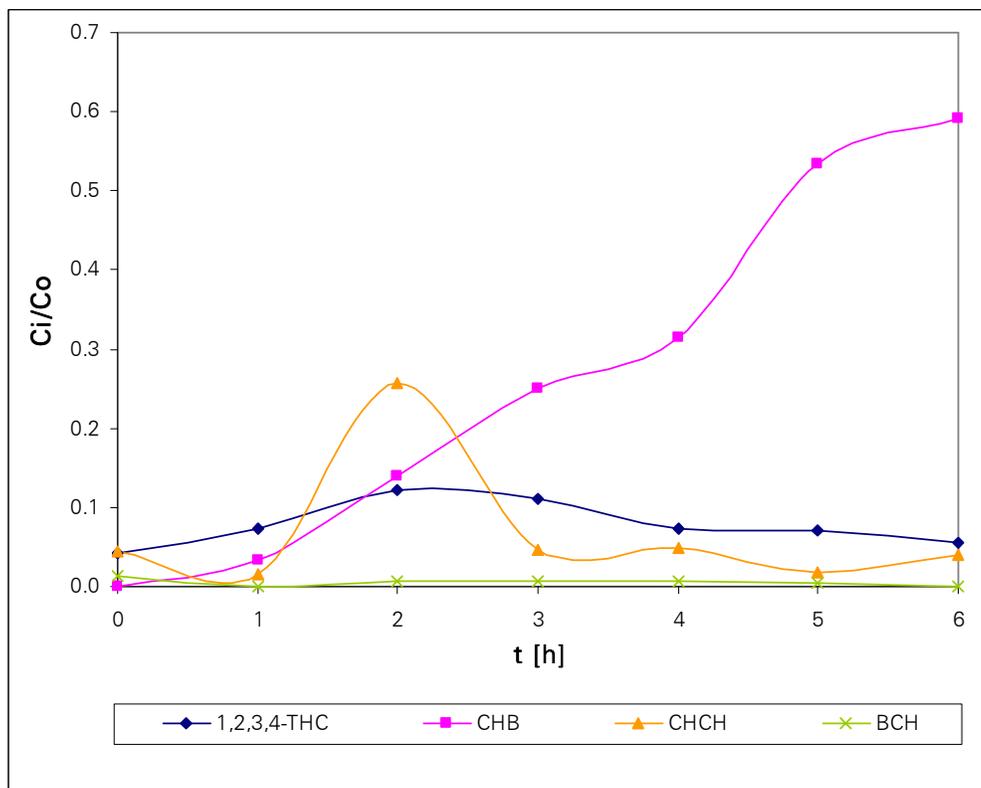


Figura 8.17. Selectividad de HDN de NiMoP(0.5)5.

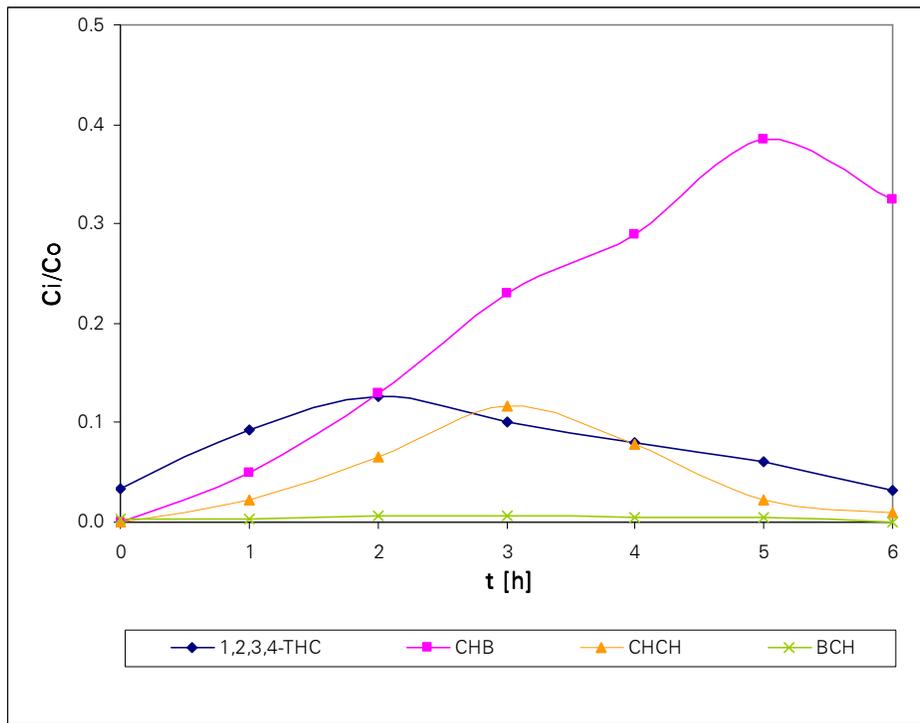


Figura 8.18. Selectividad de HDN de NiMoP(1.5)5.

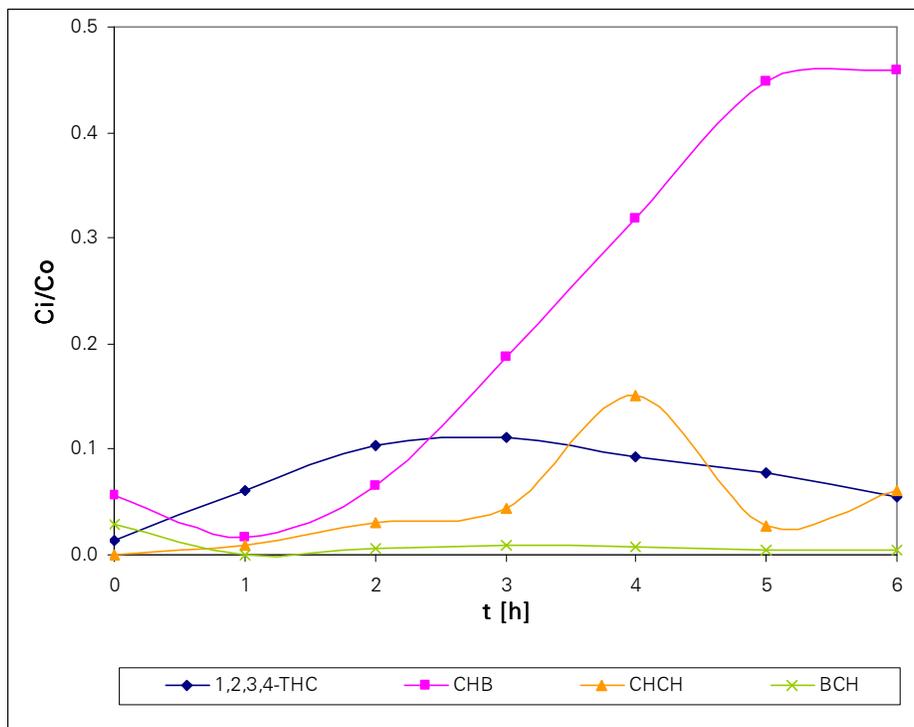


Figura 8.19. Selectividad de HDN de NiMoP(1.5)3.

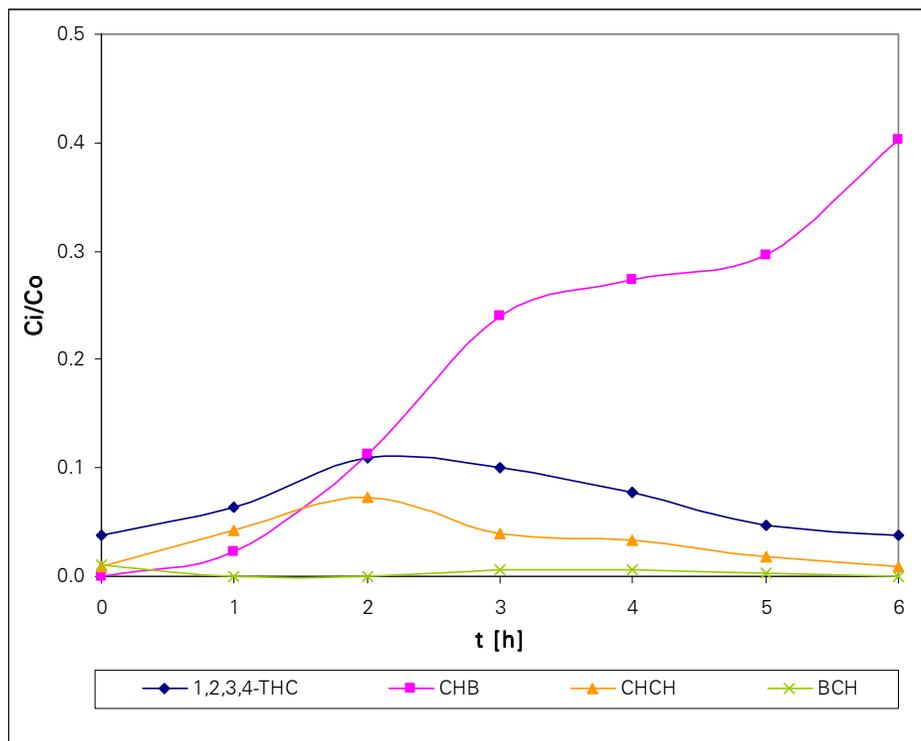


Figura 8.20. Selectividad de HDN de NiMoP(HPA)4.

De los resultados de actividad catalítica se calcula el % en peso de los productos obtenidos en las rutas de reacción analizadas. Los valores calculados se presentan en las Tablas 8.8-8.11.

Tabla 8.8. % en peso de productos para el catalizador NiMoP(0.5)5.

TIEMPO [h]	HDS		HDS y HDN		HDN
	DDS [%peso]	HYD [%peso]	DDS [%peso]	HYD [%peso]	HYD [%peso]
1	0.0180	0.1421	0.0165	0.0106	0.0132
2	0.0351	0.3300	0.0183	0.0452	0.0564
3	0.0325	0.3794	0.0240	0.0545	0.0444
4	0.0267	0.4402	0.0258	0.0681	0.0468
5	0.0172	0.4048	0.0485	0.1409	0.0642
6	0.0110	0.3940	0.0640	0.1981	0.0700



El catalizador NiMoP(0.5)5 en HDS de 4,6-DMDBT favorece la ruta de HYD. En presencia de carbazol es evidente una competencia del S y N por los sitios activos del catalizador, pues los máximos de sus reacciones se presentan a la misma hora.

Tabla 8.9. % en peso de productos para el catalizador NiMoP(1.5)5.

TIEMPO [h]	HDS		HDS y HDN		HDN
	DDS [%peso]	HYD [%peso]	DDS [%peso]	HYD [%peso]	HYD [%peso]
1	0.0141	0.1216	0.0080	0.0170	0.0205
2	0.0307	0.3281	0.0111	0.0415	0.0392
3	0.0301	0.4119	0.0259	0.0687	0.0537
4	0.0206	0.4121	0.0243	0.0772	0.0529
5	0.0134	0.4257	0.0358	0.1053	0.0543
6	0.0075	0.3986	0.0320	0.0920	0.0420

Para el catalizador NiMoP(1.5)5 en HDS del 4,6-DMDBT se favorece, también, DDS y en presencia de carbazol tanto HDS como HDN presentan su máximo una hora antes que NiMoP(0.5)5. Este resultado puede atribuirse al incremento en la cantidad de fósforo (1.5% en peso).

Tabla 8.10. % en peso de productos para el catalizador NiMoP(1.5)3.

TIEMPO [h]	HDS		HDS y HDN		HDN
	DDS [%peso]	HYD [%peso]	DDS [%peso]	HYD [%peso]	HYD [%peso]
1	0.0248	0.1517	0.0098	0.0075	0.0098
2	0.0401	0.3202	0.0102	0.0193	0.0226
3	0.0386	0.3956	0.0510	0.0419	0.0378
4	0.0345	0.4314	0.0405	0.0759	0.0605
5	0.0230	0.3956	0.0367	0.1079	0.0581
6	0.0159	0.3837	0.0447	0.1246	0.0600

Para el catalizador NiMoP(1.5)3 en HDS de 4,6-DMDBT, éste favorece la ruta de DDS igual que los catalizadores antes descritos. En presencia de carbazol, a diferencia de



los anteriores, se completa primero la DDS de 4,6-DMDBT antes que la HYD de carbazol.

Tabla 8.11. % en peso de productos para el catalizador NiMoP(HPA)4.

TIEMPO [h]	HDS		HDS y HDN		HDN
	DDS [%peso]	HYD [%peso]	DDS [%peso]	HYD [%peso]	HYD [%peso]
1	0.0283	0.0602	0.0065	0.0173	0.0156
2	0.0269	0.2095	0.0115	0.0406	0.0355
3	0.0357	0.2904	0.0221	0.0623	0.0455
4	0.0550	0.3128	0.0261	0.0687	0.0454
5	0.0808	0.3632	0.0252	0.0749	0.0424
6	0.0271	0.3791	0.0341	0.1235	0.0511

Para el catalizador NiMoP(HPA)4 en la HDS del 4,6-DMDBT se favorece la HYD al igual que con NiMoP(0.5)5 sólo que ésta es más lenta.

8.2.5. Caracterización de catalizadores.

Con el objeto de explicar los cambios de actividad catalítica observados, se procedió a la caracterización de los catalizadores en estado sulfurado. Para evaluar la acidez (tipo y fuerza de sitios) superficial se realizó la adsorción de piridina y su análisis por FTIR. La evaluación de la dispersión de los cristalitas de MoS₂ se realizó por HRTEM.

8.2.5.1. FTIR de piridina adsorbida. Acidez de catalizadores

En la Figura 8.21 se muestran los espectros resultantes después de la adsorción de piridina.

Después de analizar los espectros IR se observa la presencia de varios máximos correspondientes a sitios diferentes de adsorción para piridina (1610, 1545, 1490 y 1450 cm⁻¹). La banda en 1450 cm⁻¹ se asigna a piridina coordinada en sitio ácido tipo Lewis (P_{YL}), la banda en 1545 cm⁻¹ se asigna a piridina adsorbida en un sitio ácido tipo Brønsted (P_{yB}), y las bandas a 1490 y 1610 cm⁻¹ se asignan a sitios ácidos conjugados: Brønsted y Lewis^[32]. Asimismo, según lo reportado en la literatura, los sitios ácidos de Brønsted (P_{yB}), también, se presentan en 1643cm⁻¹ (ν_{8a}).^[31]

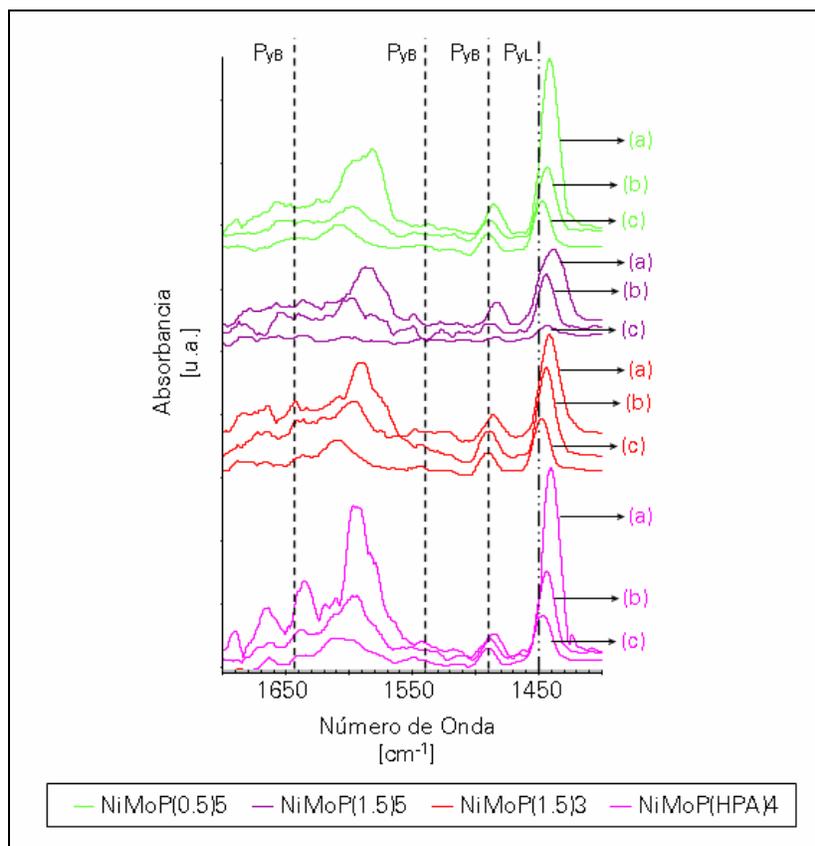


Figura 8.21. Espectros IR con piridina adsorbida en catalizadores NiMoP. (a) Tamb sin evacuar, (b) Tamb evacuado (c) T=100 °C evacuado

La fuerza de los sitios ácidos se relaciona con la temperatura de evacuación de piridina. Al realizarse la evacuación a temperatura ambiente se observa que en los catalizadores NiMoP(0.5)5 y NiMoP(HPA)4 la adsorción de piridina es débil pues la disminución en la intensidad de la banda correspondiente a sitios ácidos de Lewis ($P_{\gamma L}$) es notable, comparada con los otros catalizadores.

Al aumentar la temperatura de desorción de piridina de temperatura ambiente a 100°C se observa:

1. Una disminución en la misma intensidad de la banda 1450 cm^{-1} (disminuye el número de sitios ácidos de Lewis).
2. El catalizador NiMoP(1.5)3 presenta una menor variación en la intensidad de la banda en 1450 cm^{-1} , indicando que los sitios superficiales de Lewis presentes son más estables.
3. El mayor número de sitios ácidos de Brønsted (1545 cm^{-1}), se tiene en el catalizador NiMoP(HPA)4.

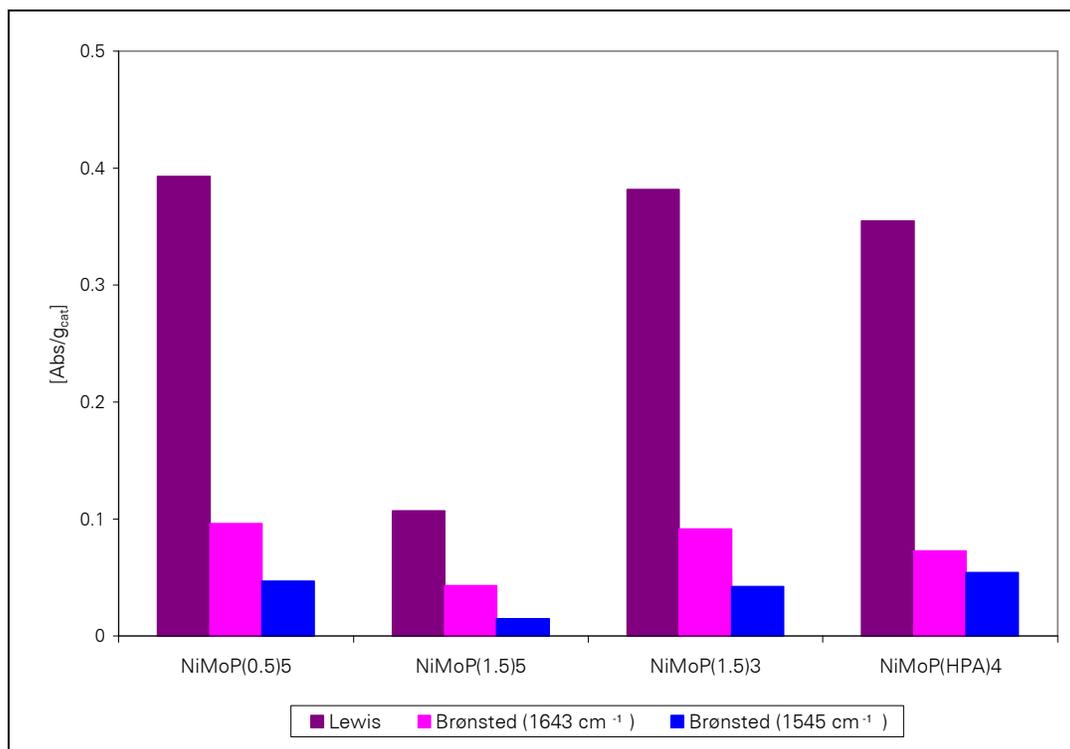


Figura 8.22. Sitios ácidos de catalizadores a 100°C (piridina evacuada).

En la Figura 8.22 se muestran los sitios ácidos después de haber evacuado la piridina a 100°C, a esta temperatura se logra la eliminación de moléculas fisisorbidas de piridina (1578cm⁻¹), con su eliminación se asegura la confiabilidad del espectro en frecuencias de 1700 a 1400 cm⁻¹ de especies quimisorbidas de piridina.

El número de sitios ácidos de Lewis es mayor que el número de sitios ácidos de Brønsted [Figura 8.22]. Además, al comparar NiMoP(0.5)5 y NiMoP(1.5)5 se observa que la adición de fósforo aumenta la acidez del catalizador. Mientras que a mayor pH disminuyen los sitios ácidos del catalizador, comparando NiMoP(1.5)5 con NiMoP(1.5)3.

8.2.5.2. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.

Por medio de esta técnica se puede identificar los cristalitas de sulfuro de molibdeno presentes en los catalizadores y analizar el apilamiento para determinar la dispersión de los mismos.



En la Figura 8.23 se tiene una representación esquemática de varias especies catalíticas presentes en un catalizador convencional de CoMo-sulfurado soportado en γ - Al_2O_3 .

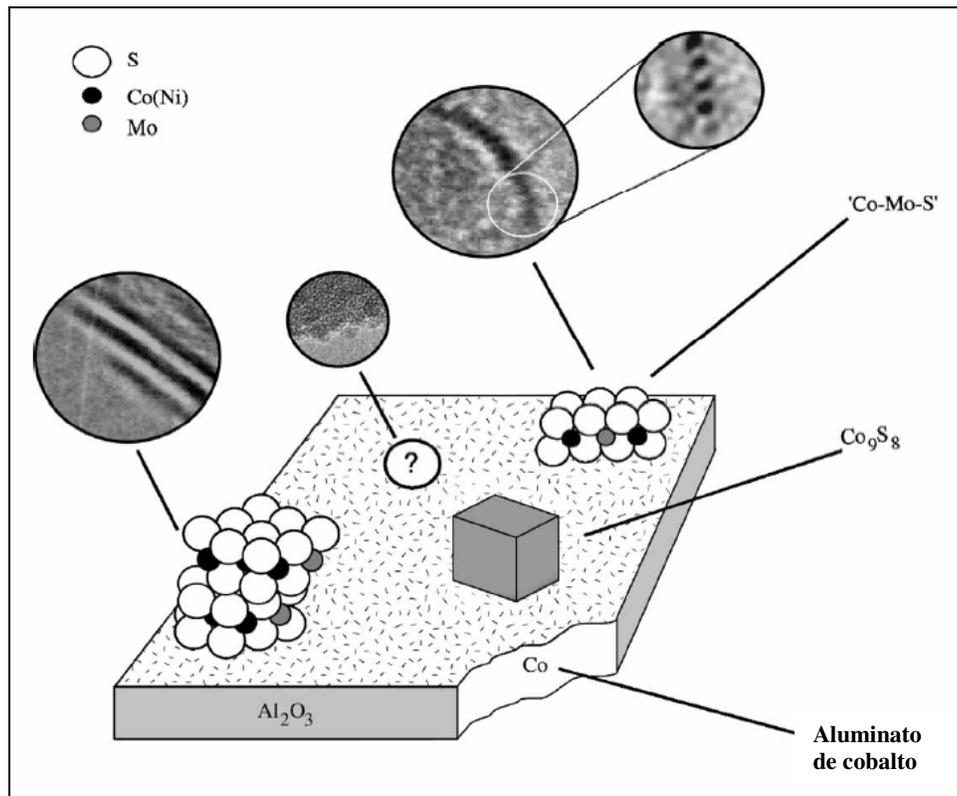


Figura 8.23. Representación de fase active en γ - Al_2O_3 [36].

Las Figuras 8.24(a), 8.24(b), 8.25(a), 8.25(b), 8.26(a), 8.26(b), 8.27(a) y 8.27(b)) muestran los cristalitas de MoS_2 presentes en los catalizadores sintetizados.

De acuerdo con lo reportado por Hensen y col. [36] se han identificado 2 tipos de fases activas. En las micrografías se presentan los dos tipos de cristalitas MoS_2 : Tipo I (formación de monocapas) y tipo II (alto grado de apilamiento con baja dispersión).

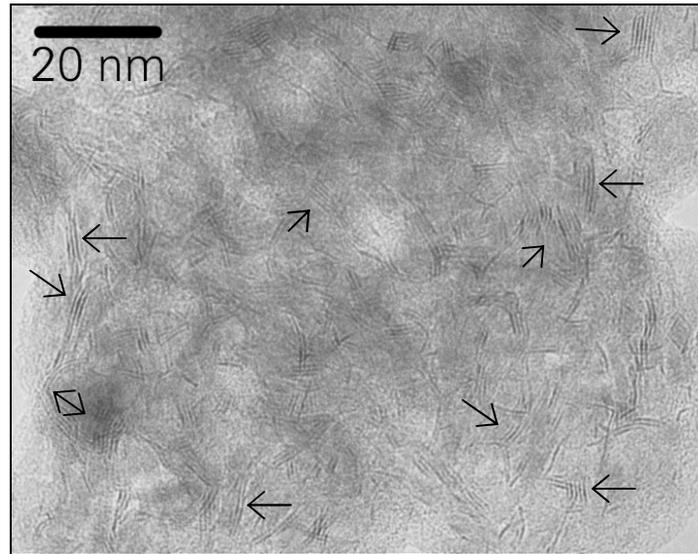


Figura 8.24 (a) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(0.5)5

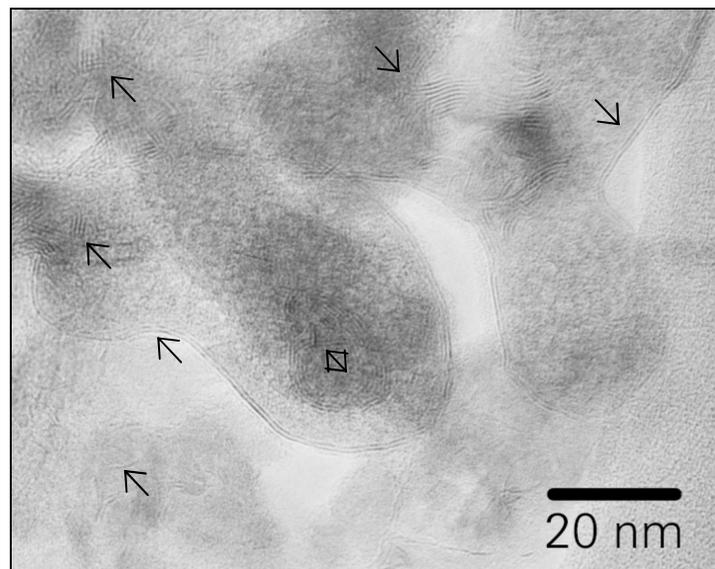


Figura 8.24 (b) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(0.5)5

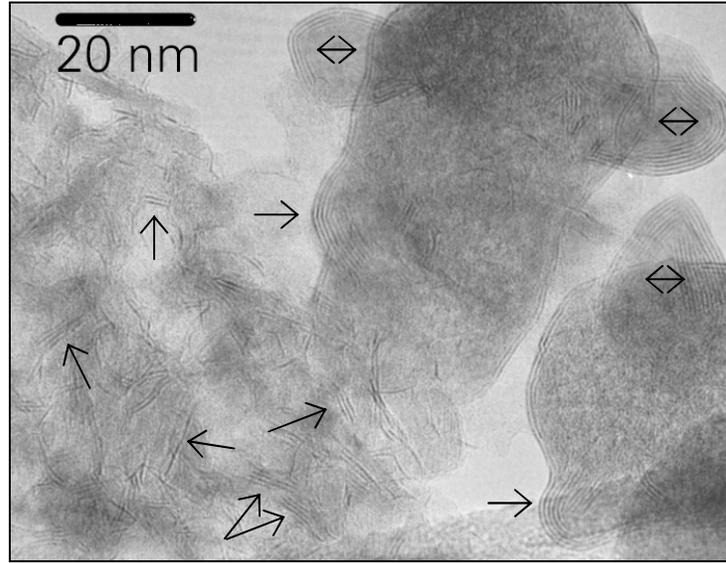


Figura 8.25(a) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(1.5)5

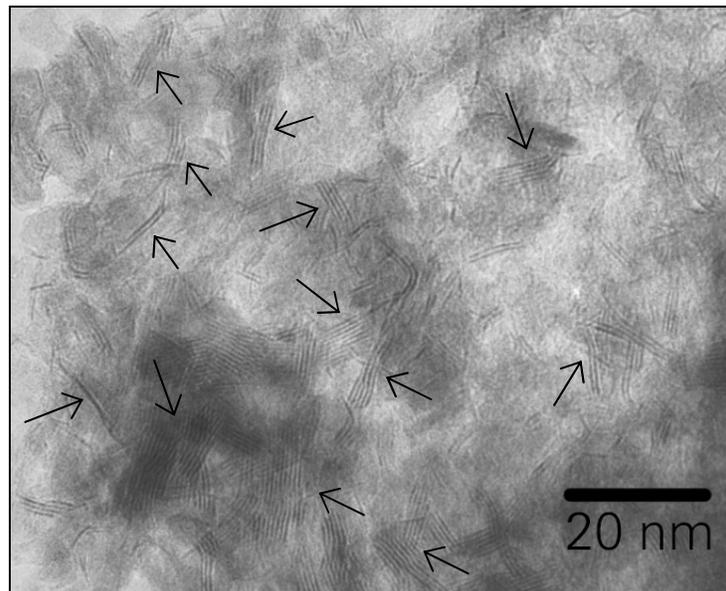


Figura 8.25 (b) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(1.5)5

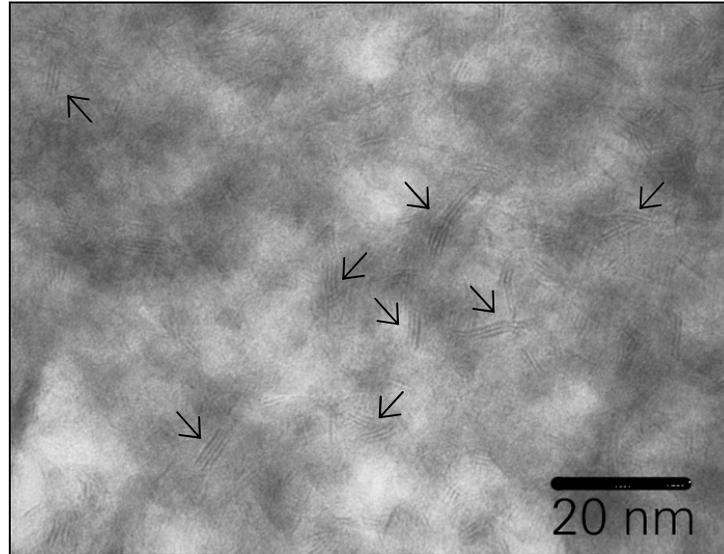


Figura 8.26(a) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(1.5)3

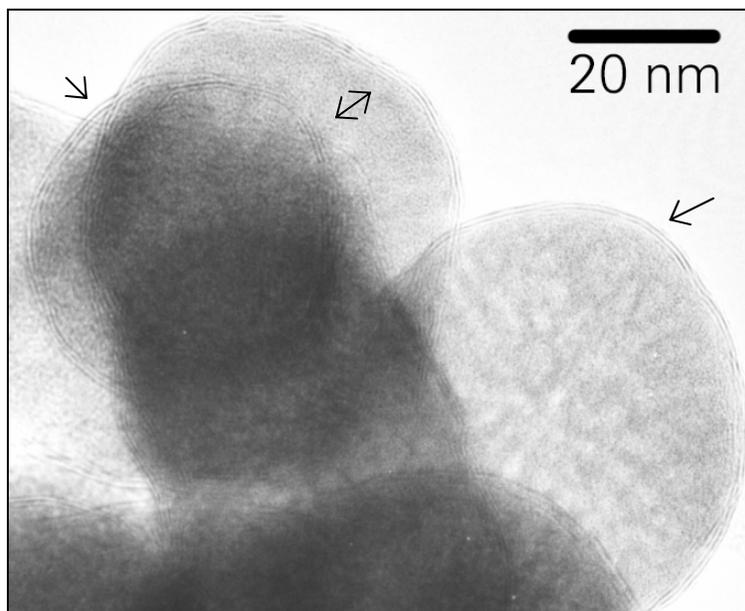


Figura 8.26(b) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(1.5)3

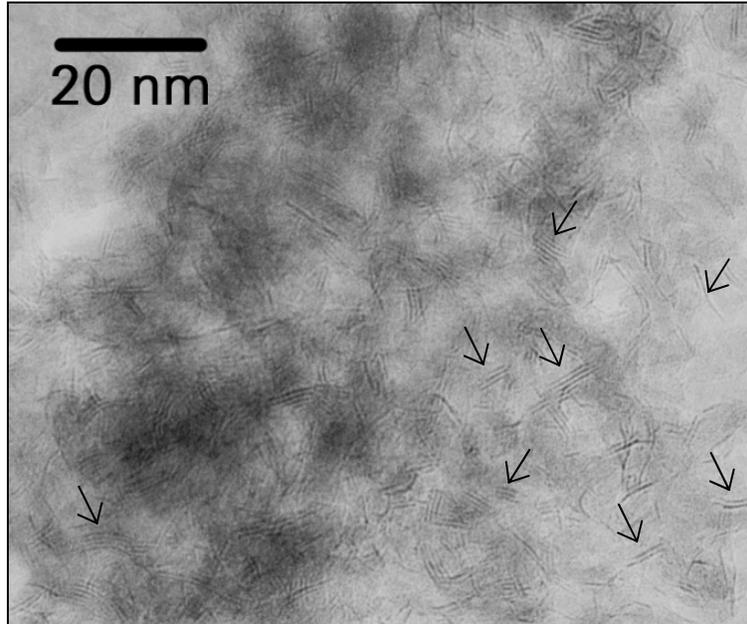


Figura 8.27(a) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(HPA)4

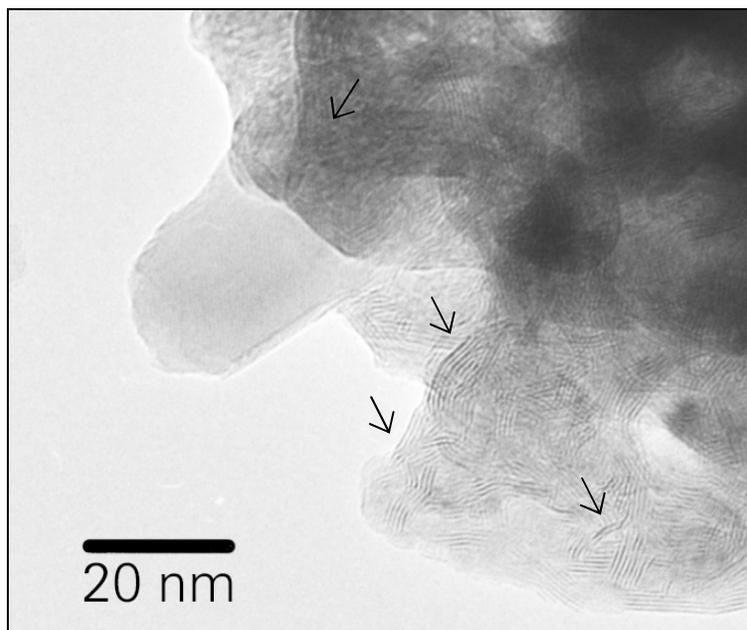


Figura 8.27(b) Micrografía del catalizador sulfurado NiMoP(HPA)4

De acuerdo a lo reportado en la literatura, la fuerte interacción metal-soporte en catalizadores $\text{MoO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ da lugar a cristalitas rectas no apiladas (una capa). Por el contrario cuando el molibdeno se soporta en sílice, el grado de apilamiento es más



alto, debido a la baja interacción del metal-soporte dando lugar a cristalitas con geometría circulares y de más de una capa ^[36]. En las micrografías, las geometrías de los cristalitas de MoS₂ son el resultado de la modificación de alúmina con sílice trayendo consigo dos fases presentes.

Asimismo, estudios reportados ^[13,21,37] muestran que el fósforo incrementa el apilamiento de cristalitas MoS₂, el cual se atribuye a la fuerte interacción de γ -Al₂O₃ con el fósforo formando AlPO₄ y con ello disminuye la adsorción de molibdeno debilitando la interacción entre molibdeno, el oxido de níquel y el soporte, favoreciendo la formación de la fase activa Ni-Mo-S. Como resultado de la débil interacción de Ni²⁺ con la alúmina se logra una sulfuración más eficiente formando más fases promovidas de MoS₂ con Ni.

Tabla 8.12. Grado de apilamiento promedio de cristalitas de MoS₂.

CATALIZADOR	N
NiMoP(0.5)5	3.1
NiMoP(1.5)5	3.2
NiMoP(1.5)3	2.3
NiMoP(HPA)4	2.2

La Tabla 8.12 muestra el grado de apilamiento obtenido para los catalizadores sintetizados. De los estudios reportados ^[13,21,37] se sabe que el incremento en el grado de apilamiento favorece la hidrogenación de anillos aromáticos. Por lo que, el resultado de una buena hidrogenación de 4,6-DMDBT y del carbazol es debida al apilamiento presente producto de la incorporación de fósforo, y de la modificación de γ -Al₂O₃ con SiO₂. Lo cual concuerda con lo obtenido, pues los catalizadores NiMoP(0.5)5 y NiMoP(1.5)5 presentan mayor grado de apilamiento, los cuales presentaron mayor actividad catalítica en hidrogenación en HDS de 4,6-DMDBT y HDS 4,6-DMDBT en presencia de carbazol (HDN), respectivamente.

En la Figura 8.28 se muestra el análisis del grado de apilamiento (número de capas) para los diferentes catalizadores. En un trabajo realizado por Payen y col. ^[38] para NiMoP/ γ -Al₂O₃ (preparado por impregnación sucesiva con 14% en peso MoO₃, 2.1% en peso NiO y 6% en peso de P₂O₅) obtuvo un número promedio (N) de capas de 2.3, similar al obtenido en el presente estudio. Sin embargo, en estos trabajos no se reporta la presencia de cristalitas con geometría "curva" lo que indica que ésta es posible se origine por el soporte utilizado (alúmina recubierta con sílice).

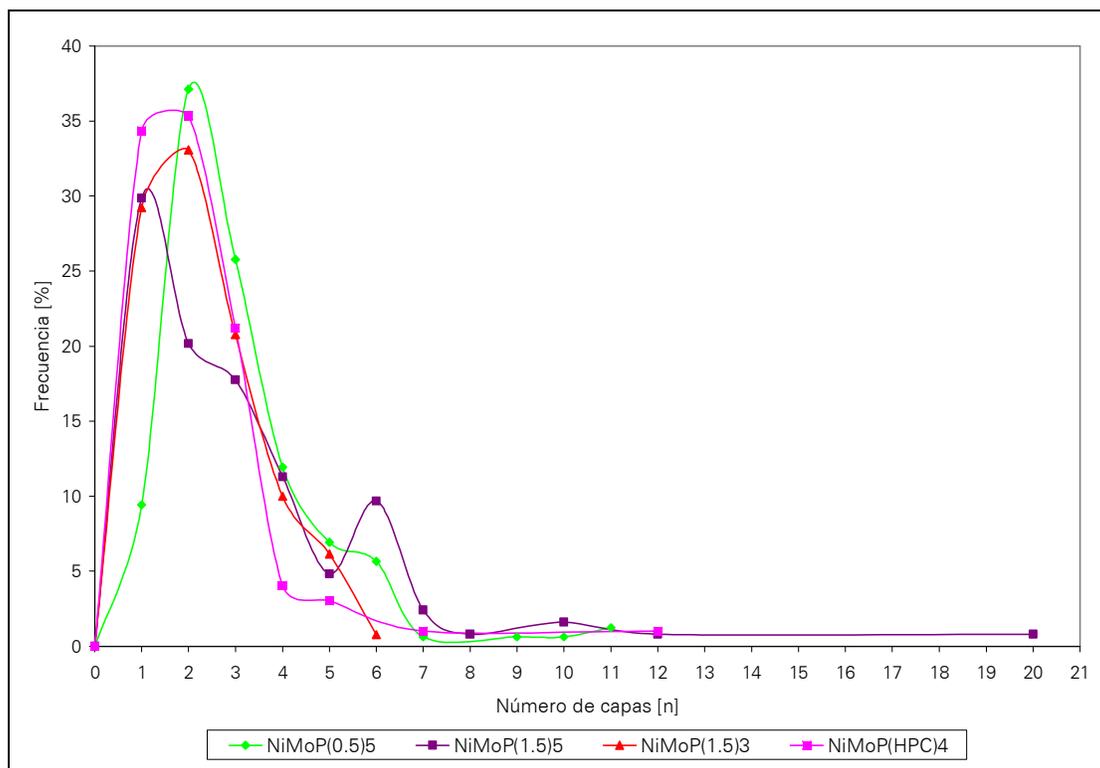


Figura 8.28. Frecuencia del número de capas en cristalitas MoS₂.

La frecuencia de aparición de geometría circular para los cristalitas de MoS₂ presente en los catalizadores sintetizados es:

$$\text{NiMoP(HPA)4} < \text{NiMoP(1.5)3} < \text{NiMoP(0.5)5} < \text{NiMoP(1.5)5}$$

Este resultado coincide con el máximo observado en la prueba de actividad catalítica, donde el catalizador NiMoP(1.5)5 presentó la mayor actividad hidrogenante en presencia de carbazol.

También se observa otra zona en la cual existen cristalitas tipo II, pero de geometría recta. Debido a la forma de los cristalitas de MoS₂ fue difícil el análisis estadístico correspondiente a la longitud de los mismos.



9. CONCLUSIONES

- La eliminación de los grupos hidróxilos más reactivos en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se obtuvo con la adición del 10% en peso de sílice al unirse ésta a los grupos hidroxilo ligados a Al^{3+} en coordinación tetraédrica.
- Las propiedades texturales de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no se afectan considerablemente con la adición de sílice, pues se tiene un decremento del 17% en el área específica, 9% en el tamaño de poro y 24% para el volumen de poro. Lo cual podría interpretarse como una dispersión favorable de SiO_2 en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.
- En general, la adición de fósforo a catalizadores NiMo mejora en un 10% la actividad catalítica de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, presentándose un máximo para el catalizador con 0.5% en peso P_2O_5 a pH=5 (NiMoP(0.5)5).
- Los catalizadores sintetizados mostraron una buena actividad catalítica en HDS del 4,6-DMDBT a 325°C y 1200 psi, durante seis horas de reacción.

CATALIZADOR 6 h.	S* [ppm]
NiMoP(0.5)5	4
NiMoP(1.5)5	8
NiMoP(1.5)3	6
NiMoP(HPA)4	15

* S inicial: 1000 ppm

- La presencia de carbazol disminuyó un 30% la HDS de 4,6-DMDBT, al adsorbe fuertemente sobre los sitios activos del catalizador, impidiendo la adsorción de otros compuestos. De los catalizadores sintetizados el catalizador con 1.5% en peso P_2O_5 a pH=5 (NiMoP(1.5)5) resulta ser el de mayor actividad catalítica seguido del catalizador con 0.87% en peso P_2O_5 a pH=4 (NiMoP(HPA)4).
- El catalizador con 1.5% en peso P_2O_5 a pH=5 (NiMoP(1.5)5) presenta la mejor selectividad en la HDS de 4,6-DMDBT en ausencia y presencia de carbazol. Este comportamiento se atribuye al mayor poder hidrogenante como se comprobó al obtener la relación HYD/DDS de 8.5 y 3.7, respectivamente.



- El control en el pH de la solución impregnante disminuye la acidez del catalizador (resultado de la adición de fósforo) favoreciendo, con ello, la ruta de hidrogenación.
- De las micrografías de HTREM para los catalizadores se observan cristalitas MoS_2 predominantemente del Tipo II, con geometría recta y circular.
- El mayor grado de apilamiento ($N=3.2$) de MoS_2 corresponde al catalizador NiMoP(1.5)5 con geometría, predominantemente, circular.

En resumen, la presencia de fósforo en catalizadores de hidrotratamiento incrementa la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT. Con la eliminación de los grupos hidroxilos ligados al Al^{3+} en coordinación tetraédrica, en conjunto con el control de la acidez y carga de fósforo se favoreció el apilamiento de la fase activa logrando con ello la selectividad de hidrogenación frente a desulfuración del compuesto refractario. Para disminuir el retardo en la HDS de 4,6-DMDBT debido a la presencia del carbazol es conveniente usar un catalizador con alta selectividad HYD/DDS. De los catalizadores sintetizados NiMoP(1.5)5 y NiMoP(HPA)4 resultan ser los de mayor actividad catalítica.



10. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- [1] del ROSAL D., R. "Estudio de Factibilidad Técnico – Económico de la Ampliación del Sistema Nacional de Refinación" *Academia de Ingeniería, A.C.* 2002.
http://www.ai.org.mx/revista/numero_seis/Ing_rodolfo_del_rosal_diaz.html
- [2] NOM-086-ECOL-1994. Contaminación atmosférica. Especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles fósiles líquidos y gaseosos que se usan en fuentes fijas y móviles.
- [3] EP directive 2003/17/EC "Off. J. Eur. Union L" **76**, 46 (2003) 10.
- [4] PEROT, G. y BATAILLE, F. "Alkyldibenzothiophenes hydrodesulfurization-promoter effect, reactivity, and reaction mechanism". *Journal of Catalysis*. **191** (2000) 409.
- [5] PRINS R. y EGOROVA M. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMo/ γ -Al₂O₃, CoMo/ γ -Al₂O₃, and Mo/ γ -Al₂O₃, catalysts". *Journal of Catalysis*. **225** (2004) 417.
- [6] KRAUS, R. S. "Industrias Químicas. Petróleo y gas natural". 1996.
<http://www.mtas.es/insht/EncOIT/pdf/tomo3/78.pdf>
- [7] LEMBERTON, J. L. y PEROT, G. "Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: effect of an component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst". *Catalysis Today*. **43** (1998) 54.
- [8] RICHARD, F. BOITA, T y PÉROT, G. "Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/Al₂O₃-zeolite catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **320** (2007) 69.
- [9] LAREDO, G. C.; MONTESINOS, A. y De los REYES, J.A. "Inhibition effects observed between dibenzothiophene and carbazole during the hydrotreating process" *Applied Catalysis*. **265** (2004) 171.
- [10] LAREDO, G. y CANO, J. L. "Inhibition of nitrogen compounds on the HDS of dibenzothiophene". *Applied Catalysis A*. **207** (2001) 103.
- [11] GITZEN, W. H. "Alumina as a ceramic material". *The American Ceramic Society Inc.* USA 1987 pág. 5.



- [12] LAMBERT, J.-F. y CHE, M. "The molecular approach to supported catalysts synthesis : state of the art and future challenges". *Journal of molecular catalysis*. **162** (2000) 5.
- [13] IWAMOTO, R. y GRIMBLOT, J. "Influence of phosphorus on the properties of alumina-based hydrotreating catalysts". *Advances in Catalysis* por HAAG, W.; GATES, B. y Knözinger, H. **44** (2000) 417.
- [14] RANA, M.S.; RAMÍREZ, J.; GUTIÉRREZ, A.; ANCHEYTA, J.; CEDEÑO, L.; y MAITY, S.K. "Support effects in CoMo hydrodesulfurization catalysts prepared with EDTA as a chelating agent" *Journal of Catalysis*. **246** (2007) 100.
- [15] LECLoux, A. J. "Texture of catalysts". *Catalysis. Science and Technology* por ANDERSON, J. R. y BOUDART, M. Vol. 2. Editorial Springer-Verlag. Berlin Heidelberg New York 1981. pág. 171.
- [16] LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; y VENTURELLI, B. "Surface area and pore texture of catalysts". *Catalysis Today*. **41** (1998) 207.
- [17] SMITH. J. M. *Ingeniería de la Cinética Química*. Editorial CECSA. México 1992. pág. 528.
- [18] RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V.; BRUNET, S.; BERHAULT, G.; PEROT, G.; DIEHL, F. "Effect of acridine and of octahydroacridine on the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene catalyzed by sulfided NiMoP/Al₂O₃". *Applied Catalysis A: General*. **267** (2004) 17.
- [19] NAGAI, M.; SATO, T. y AIBA, A. "Poisoning effect of nitrogen compounds on dibenzothiophene hydrodesulfurization on sulfided NiMo/Al₂O₃ catalysts and relation to gas-phase basicity". *Journal of catalysis*. **97** (1986) 52.
- [20] RABARIHOELA-RAKOTOVAO, V., BRUNET, S., PEROT, G. y DIEHL, F. "Effect of H₂S partial pressure on the HDS of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene over sulfided NiMoP/Al₂O₃ and CoMoP/Al₂O₃ catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **306** (2006) 34.
- [21] FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. "X-ray absorption near edge structure and X-ray photo electron spectroscopy analyses of NiMo/Al₂O₃ catalysts containing boron and phosphorus". *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. **234** (2005) 169.
- [22] FERDOUS, D.; DALAI, A.K.; ADJAYE, J. y KOTLYAR, L. "Surface morphology of NiMo/Al₂O₃ catalysts incorporated with boron and phosphorus: experimental and simulation". *Applied Catalysis A: General*. **294** (2005) 80.



- [23] MURALIDHAR, G.; MASSOTH, F. E.; SHABTAI, J. *Am. Chem. Soc. Div. Pet. Chem.* **27** (3) (1982) 722.
- [24] GISHTI, K., IANNIBELLO, A., MARENGO, S., MORELLI, G., y TITTARELLI, P. "On the role of phosphate anion in the $\text{MoO}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ based catalysts" *Applied Catalysis*. **12** (1984) 381.
- [25] EIJSBOUITS, S., HEINERMAN, J. J. L. y ELZERMAN, H. J. W. "MoS₂ structures in high-activity hydrotreating catalysts: I. Semi-quantitative method for evaluation of transmission electron microscopy results. Correlations between hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation activities and MoS₂ dispersion" *Applied Catalysis A: General*. **105** (1993) 53.
- [26] RICHARD, F., BOITA, T. y P'EROT, G. "Reaction mechanism of 4,6-dimethyldibenzothiophene desulfurization over sulfided NiMoP/ Al_2O_3 -zeolite catalysts" *Applied Catalysis A: General*. **320** (2007) 69.
- [27] SUNDARAMURTHY, V., DALAI, A. K. y ADJAYE, J. "Effect of phosphorus addition on the hydrotreating activity of NiMo/ Al_2O_3 carbide catalyst". *Catalysis today*. (2007) Article in press.
- [28] GRIBOVAL, A., BLANCHARD, P., PAYEN, E., FOURNIER, M. y DUBOIS, J. L. "Preparation of hydrodesulfurization catalysts by impregnation of alumina with new heteropolycompounds". *The Chemical Society of Japan* (1997) 1259.
- [29] GRIBOVAL, A., BLANCHARD, P., GENGEMBRE, L., FOURNIER, M., DUBOIS, J. L. y BERNARD, J. R. "Hydrotreatment catalysts prepared with heteropolycompound: characterisation of the oxidic precursors". *Journal of Catalysis*. **188** (1999) 102.
- [30] GRIBOVAL, A., A., BLANCHARD, P., PAYEN, E., FOURNIER, M., DUBOIS, J. L. y BERNARD, J. R. "Characterization and catalytic performances of hydrotreatment catalysts prepared with silicium heteropolymolybdates: comparison with phosphorus doped catalysts". *Applied Catalysis A: General*. **217** (2001) 173.
- [31] ZAKI, M. I.; MUHAMMAD, A. H.; FAKHRYIA, A.; AL-SAGHEER, PASUPULETY, L. "In situ FTIR spectra of pyridine adsorbed on $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, TiO_2 , ZrO_2 and CeO_2 : general considerations for the identification of acid sites on surfaces of finely divided metal oxides". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. **190** (2001) 261.
- [32] RAJAGOPAL, S.; MARZARI, J A. Y MIRANDA, R. "Silica-alumina-supported Mo oxide catalysts: genesis and demise of Brønsted-Lewis Acidity". *Journal of catalysis*. **151** (1995) 192.



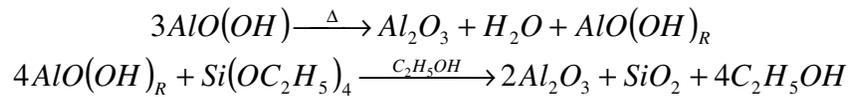
- [33] ROUQUEROL, F.J., et al. "Adsorption by powders and porous solids. Principles, methodology and applications". Ed. Sing Academia Press. 1999 pág. 165-170.
- [34] SÁNCHEZ, J. F. "Análisis de la hidrosulfuración de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol, utilizando catalizadores de NiMo soportados sobre $Al_2O_3-SiO_2$ ". Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM. 2006 México pág. 71.
- [35] HENSEN, E. J. M. y van VEEN, J. A. R. "Encapsulation of transition metal sulfides in faujasite zeolite for hydroprocessing applications". *Catalysis Today*. **86** (2003) 87.
- [36] HENSEN, E. J. M.; KOOYMAN, P. J.; van der MEER, Y.; van der KRAAN, A.M.; de BEER, V.H.J.; van VEEN, J.A.R. y van SANTEN, R.A. "The relation between morphology and hydrotreating activity for supported MoS_2 particles" *Journal of Catalysis*. **199** (2001) 224.
- [37] SUN, M.; NICOSIA, D. y PRINS, R. "The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis". *Catalysis Today*. **86** (2003) 173.
- [38] PAYEN, E., HUBAUT, R., KASZTELAN, S., POULET, O. y GRIMBLOT, J. "Morphology study of MoS_2 - and WS_2 -based hydrotreating catalysts by high-resolution electron microscopy". *Journal of Catalysis*. **147** (1994) 123.



APÉNDICE
PREPARACIÓN DEL SOPORTE

1

De la reacción estequiométrica:



Partiendo de:

$$PM_{Al_2O_3} = 101.96 \text{ g/mol}$$

$$PM_{SiO_2} = 60.08 \text{ g/mol}$$

$$PM_{Si(OC_2H_5)_4} = 208.33 \text{ g/mol}$$

$$\rho_{Si(OC_2H_5)_4} = 0.934 \text{ g/ml}$$

$$RMSi(OC_2H_5)_4 : SiO_2 = 1 : 1$$

Siendo:

$V_{Si(OC_2H_5)_4}$ = volumen de tetraetilortosilicato.

$W_{Al_2O_3}$ = peso de γ -alúmina.

Secuencia de cálculo:

1. Se fija en por ciento en peso la cantidad de sílice a impregnar.
2. Determinar el volumen de la sal precursora de sílice.

$$V_{Si(OC_2H_5)_4} = W_{Al_2O_3} \times \frac{\% \text{ peso } SiO_2}{\% \text{ peso } Al_2O_3} \times \frac{PM_{Si(OC_2H_5)_4}}{PM_{SiO_2}} \times \frac{1}{\rho_{Si(OC_2H_5)_4}}$$

$$V_{Si(OC_2H_5)_4} = g \times \frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{g}} \times \frac{\frac{g}{mol}}{\frac{g}{mol}} \times \frac{ml}{g}$$

$$V_{Si(OC_2H_5)_4} [=] ml$$



APÉNDICE

2

PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR NiMoP-SiO₂/γ-Al₂O₃

Siendo:

$$W_{SiO_2/Al_2O_3} = \text{peso del soporte}$$

I. Determinación del volumen de la solución:

$$V_s = W_{SiO_2/Al_2O_3} \times V_{PORO}$$

$$V_s = g \times \frac{ml}{g}$$

$$V_s [=] ml$$

Nota.- Peso del catalizador real = soporte + metal

II. Cálculo de Mo

Se utiliza heptamolibdato de amonio tetrahidratado (HMA) (NH₄)₆Mo₇O₂₄·4H₂O

$$PM_{HMA} = 1235.86 \text{ g/mol}$$

$$PM_{MoO_3} = 143.937 \text{ g/mol}$$

1. Moles necesarios de Mo

$$\eta_{Mo} = W_{SiO_2/Al_2O_3} \times \frac{\% \text{ peso}_{MoO_3}}{\% \text{ peso}_{SiO_2/Al_2O_3}} \times \frac{1}{PM_{MoO_3}} \times \frac{1 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol MoO}_3}$$

$$\eta_{Mo} [=] g \times \frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{g}} \times \frac{mol}{g} \times \frac{mol}{mol}$$

$$\eta_{Mo} [=] mol Mo$$

$$\frac{\eta_{Mo}}{V_s} = \frac{\eta}{V_{aforo}}$$

$$\frac{mol Mo}{ml} [=] \frac{\eta}{ml}$$

$$\eta [=] mol Mo$$



2. Peso de HMA

$$W_{HMA} = \eta \times \frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ mol Mo}} \times PM_{HMA}$$

$$W_{HMA} [=] \text{ mol Mo} \times \frac{\text{mol HMA}}{\text{mol Mo}} \times \frac{\text{g}}{\text{mol HMA}}$$

$$W_{HMA} [=] \text{ g}$$

3. Peso de MoO₃

$$W_{MoO_3} = V \times \frac{W_{HMA}}{V_{aforo}} \times \frac{1}{PM_{HMA}} \times \frac{7 \text{ mol Mo}}{1 \text{ mol HMA}} \times \frac{1 \text{ mol MoO}_3}{1 \text{ mol Mo}} \times PM_{MoO_3}$$

$$W_{MoO_3} [=] \text{ ml} \times \frac{\text{g HMA}}{\text{ml}} \times \frac{\text{mol HMA}}{\text{g HMA}} \times \frac{\text{mol Mo}}{\text{mol HMA}} \times \frac{\text{mol MoO}_3}{\text{mol Mo}} \times \frac{\text{g MoO}_3}{\text{mol MoO}_3}$$

$$W_{MoO_3} [=] \text{ g}$$

4. Relación en peso

$$\% \text{ peso}_{MoO_3} = \frac{W_{MoO_3}}{W_{SiO_2/Al_2O_3}} \times 100$$

$$\% \text{ peso}_{MoO_3} [=] \frac{\text{g MoO}_3}{\text{g SiO}_2/Al_2O_3}$$

III. Cálculo de Ni

Se utilizará nitrato de níquel hexahidratado (NN) Ni(NO₃)₂·6H₂O

$$PM_{NN} = 291 \text{ g/mol} \quad \text{y} \quad PM_{NiO} = 74.71 \text{ g/mol}$$

1. Moles necesarios de Ni

$$\eta_{Ni} = W_{SiO_2/Al_2O_3} \times \frac{\% \text{ peso}_{NiO}}{\% \text{ peso}_{SiO_2/Al_2O_3}} \times \frac{1}{PM_{NiO}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NiO}}$$

$$\eta_{Ni} [=] \text{ g} \times \frac{\text{g/g}}{\text{g/g}} \times \frac{\text{mol NiO}}{\text{g NiO}} \times \frac{\text{mol Ni}}{\text{mol NiO}}$$

$$\eta_{Ni} [=] \text{ mol Ni}$$



$$\frac{\eta_{Ni}}{V_s} = \frac{\eta}{V_{aforo}}$$

$$\frac{molNi}{ml} [=] \frac{\eta}{ml}$$

$$\eta [=] molNi$$

2. Peso de NN

$$W_{NN} = \eta \times \frac{1molNN}{1molNi} \times PM_{NN}$$

$$W_{NN} [=] molNi \times \frac{molNN}{molNi} \times \frac{gNN}{molNN}$$

$$W_{NN} [=] g$$

3. Peso de NiO

$$W_{NiO} = V_s \times \frac{W_{NN}}{V_{aforo}} \times \frac{1}{PM_{NN}} \times \frac{1molNi}{1molNN} \times \frac{1molNiO}{1molNi} \times PM_{NiO}$$

$$W_{NiO} [=] ml \times \frac{gNN}{ml} \times \frac{molNN}{gNN} \times \frac{molNi}{molNN} \times \frac{molNiO}{molNi} \times \frac{gNiO}{molNiO}$$

$$W_{NiO} [=] g$$

4. Relación en peso

$$\% peso_{NiO} = \frac{W_{NiO}}{W_{SiO_2 / Al_2O_3}} \times 100$$

$$\% peso_{NiO} = \frac{gNiO}{gSiO_2 / Al_2O_3}$$

5. Relación molar Ni/Mo

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = \frac{\eta_{Ni}}{\eta_{Ni} + \eta_{Mo}}$$

IV. Cálculo de P

Se utiliza ácido fosfórico $[H_3PO_4]$ $PM_{H_3PO_4} = 97.99g/mol$, 85.4% pureza,
 $\rho_{H_3PO_4} = 1.7g/ml$



1. Moles necesarios P

$$\eta_P = W_{SiO_2 / Al_2O_3} \times \frac{\% \text{ peso } P_2O_5}{\% \text{ peso } SiO_2 / Al_2O_3} \times \frac{1}{PM_{P_2O_5}} \times \frac{2 \text{ mol } P}{1 \text{ mol } P_2O_5}$$

$$\eta_P [=] g \times \frac{\frac{g}{g}}{\frac{g}{g}} \times \frac{\text{mol}}{g} \times \frac{\text{mol } P}{\text{mol } P_2O_5}$$

$$\eta_P [=] \text{mol}$$

$$\frac{\eta_P}{V_s} = \frac{\eta}{V_{aforo}}$$

$$\frac{\text{mol } P}{\text{ml}} [=] \frac{\eta}{\text{ml}}$$

$$\eta [=] \text{mol } P$$

2. Volumen de H_3PO_4

$$V_{H_3PO_4} = \eta \times \frac{1 \text{ mol } H_3PO_4}{1 \text{ mol } P} \times PM_{H_3PO_4} \times \frac{1}{\rho_{H_3PO_4}} \times \frac{1}{\text{pureza}}$$

$$V_{H_3PO_4} [=] \text{mol} \times \frac{\text{mol } H_3PO_4}{\text{mol } P} \times \frac{g}{\text{mol}} \times \frac{\text{ml}}{g}$$

$$V_{H_3PO_4} [=] \text{ml}$$

3. Peso de P_2O_5

$$W_{P_2O_5} = V_s \times \frac{V_{H_3PO_4}}{V_{aforo}} \times \rho_{H_3PO_4} \times \frac{1}{PM_{H_3PO_4}} \times \frac{1 \text{ mol } P}{1 \text{ mol } H_3PO_4} \times \frac{1 \text{ mol } P_2O_5}{2 \text{ mol } P} \times PM_{P_2O_5}$$

$$W_{P_2O_5} [=] \text{ml} \times \frac{\text{ml}}{\text{ml}} \times \frac{g H_3PO_4}{\text{ml}} \times \frac{\text{mol } H_3PO_4}{g H_3PO_4} \times \frac{\text{mol } P}{\text{mol } H_3PO_4} \times \frac{\text{mol } P_2O_5}{\text{mol } P} \times \frac{g P_2O_5}{\text{mol } P_2O_5}$$

$$W_{P_2O_5} [=] g$$

4. Relación en peso

$$\% \text{ peso } P_2O_5 = \frac{W_{P_2O_5}}{W_{SiO_2 / Al_2O_3}} \times 100$$

$$\% \text{ peso } P_2O_5 = \frac{g P_2O_5}{g SiO_2 / Al_2O_3}$$



APÉNDICE

3

HETEROPOLIÁCIDOS
PREPARACIÓN DEL CATALIZADOR NiMoP(HPA)4

Siendo:

W_{SiO_2/Al_2O_3} = peso del soporte.

A_{SiO_2/Al_2O_3} = área del soporte.

No.Av. = número de Avogadro.

I. Determinación del volumen de la solución:

$$V_s = W_{SiO_2/Al_2O_3} \times V_{PORO}$$

$$V_s = g \times \frac{ml}{g}$$

$$V_s [=] ml$$

Nota.- Peso del catalizador real = soporte + metal

II. Cálculo de HPA

Para la deposición de la monocapa, se considera 2.8 átomos Mo/nm²

$$PM_{HPA} = 1825.24 \text{ g/mol}$$

$$W_{HPA} = \frac{2.8 \text{ at.Mo}}{nm^2} \times A_{SiO_2/Al_2O_3} \times \frac{1}{No.Av.} \times \frac{1 \text{ molHPA}}{12 \text{ molMo}} \times PM_{HPA} \times \frac{1}{V_{PORO}} \times V_{AFORO}$$

$$W_{HPA} [=] \frac{at.Mo}{nm^2} \times \frac{nm^2}{g_{SiO_2/Al_2O_3}} \times \frac{molMo}{at.Mo} \times \frac{molHPA}{molMo} \times \frac{g}{molHPA} \times \frac{g_{SiO_2/Al_2O_3}}{ml} \times ml$$

$$W_{HPA} [=] g$$

1. Relación en peso

$$\% \text{ peso}_{HPA} = \frac{W_{Metal}}{W_{SiO_2/Al_2O_3} + W_{metal}} \times 100$$

$$\% \text{ peso}_{HPA} [=] \frac{g_{metal}}{g_{SiO_2/Al_2O_3}}$$



III. Cálculo de Ni

Se utilizará nitrato de níquel hexahidratado (NN) $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$$PM_{NN} = 291 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \quad \text{y} \quad PM_{\text{NiO}} = 74.71 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

1. Moles necesarios de Ni

$$\eta_{\text{Ni}} = W_{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3} \times \frac{\% \text{ peso}_{\text{NiO}}}{\% \text{ peso}_{\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3}} \times \frac{1}{PM_{\text{NiO}}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NiO}}$$

$$\eta_{\text{Ni}} [=] \text{g} \times \frac{\frac{\text{g}}{\text{g}}}{\frac{\text{g}}{\text{g}}} \times \frac{\text{mol NiO}}{\text{g NiO}} \times \frac{\text{mol Ni}}{\text{mol NiO}}$$

$$\eta_{\text{Ni}} [=] \text{mol Ni}$$

$$\frac{\eta_{\text{Ni}}}{V_s} = \frac{\eta}{V_{\text{aforo}}}$$

$$\frac{\text{mol Ni}}{\text{ml}} [=] \frac{\eta}{\text{ml}}$$

$$\eta [=] \text{mol Ni}$$

2. Peso de NN

$$W_{NN} = \eta \times \frac{1 \text{ mol NN}}{1 \text{ mol Ni}} \times PM_{NN}$$

$$W_{NN} [=] \text{mol Ni} \times \frac{\text{mol NN}}{\text{mol Ni}} \times \frac{\text{g NN}}{\text{mol NN}}$$

$$W_{NN} [=] \text{g}$$

3. Peso de NiO

$$W_{\text{NiO}} = V_s \times \frac{W_{NN}}{V_{\text{aforo}}} \times \frac{1}{PM_{NN}} \times \frac{1 \text{ mol Ni}}{1 \text{ mol NN}} \times \frac{1 \text{ mol NiO}}{1 \text{ mol Ni}} \times PM_{\text{NiO}}$$

$$W_{\text{NiO}} [=] \text{ml} \times \frac{\text{g NN}}{\text{ml}} \times \frac{\text{mol NN}}{\text{g NN}} \times \frac{\text{mol Ni}}{\text{mol NN}} \times \frac{\text{mol NiO}}{\text{mol Ni}} \times \frac{\text{g NiO}}{\text{mol NiO}}$$

$$W_{\text{NiO}} [=] \text{g}$$



4. Relación en peso

$$\% \text{ peso}_{NiO} = \frac{W_{NiO}}{W_{SiO_2 / Al_2O_3}} \times 100$$

$$\% \text{ peso}_{NiO} = \frac{gNiO}{gSiO_2 / Al_2O_3}$$



APÉNDICE
ORDEN DE REACCIÓN DE HDS 4,6-DMDBT

4

A partir de la Ley de Potencia, puede estimarse el orden de la reacción:

$$\begin{aligned} -r_A &= -\frac{dC_A}{dt} \\ -r_A &= kC_A^n \end{aligned}$$

$$\text{Log}(-r_A) = \text{Log}k + n\text{Log}C_A$$

Siendo

$$b = \text{Log}k \text{ y } m = n$$

Resultando que la reacción puede considerarse de pseudo primer orden ($n \cong 1$) (Figura A.1– A.4)

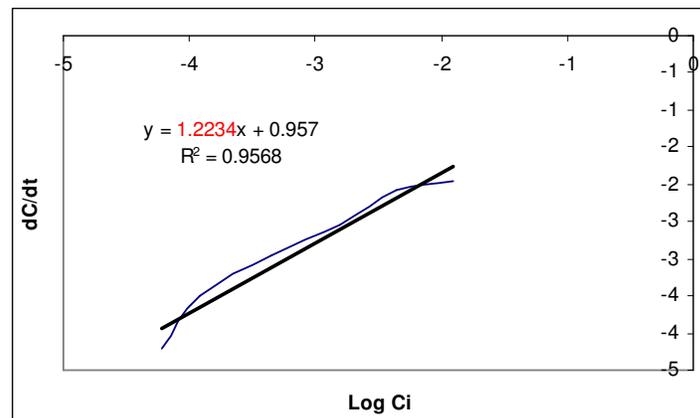


Figura A.1. Orden de reacción para NiMoP(0.5)5

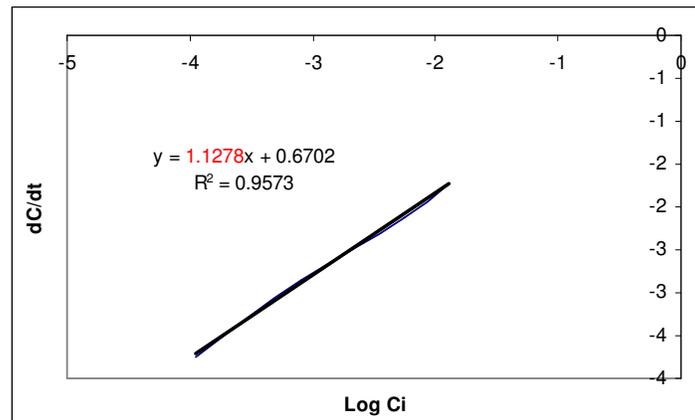


Figura A.2. Orden de reacción para NiMoP(1.5)5

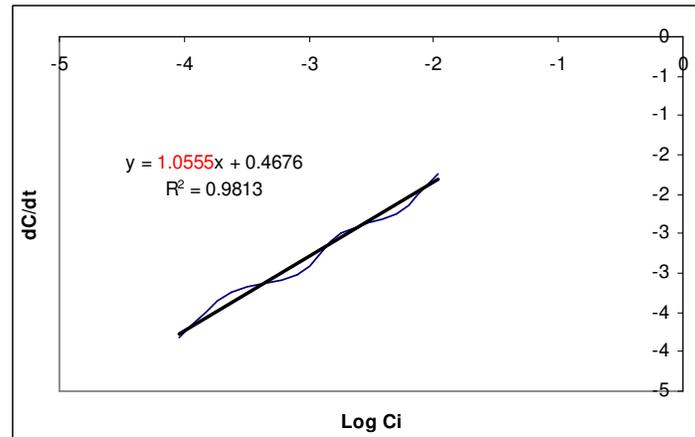


Figura A.3. Orden de reacción para NiMoP(1.5)3

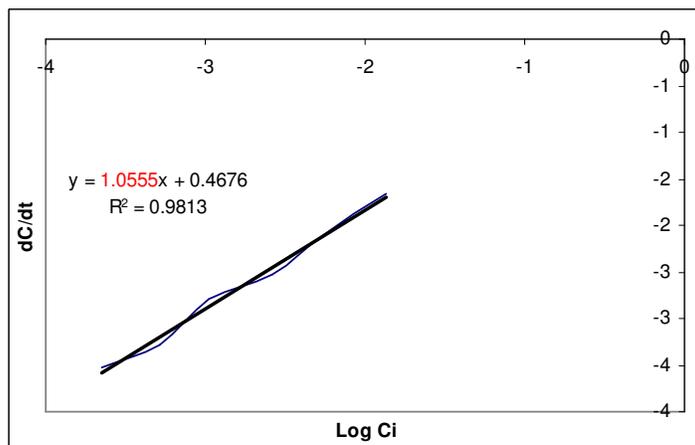


Figura A.4. Orden de reacción para NiMoP(HPA)4



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

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

Puesto que el hidrogeno (H_2) se encuentra en exceso, la constante de rapidez se agrupa como un valor constante de la siguiente manera:

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

Sustituyendo (2) en (1):

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

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

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

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

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

Resolviendo la ecuación:

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

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

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

$$\ln C_{4,6-DMDBT}^o - \ln C_{4,6-DMDBT} = k_{4,6-DMDBT} t \quad (9)$$

$$\ln \left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^o}{C_{4,6-DMDBT}} \right) = k_{4,6-DMDBT} t \quad (10)$$



Despejando la constante de rapidez de reacción:

$$k_{4,6-DMDBT} = \frac{\ln\left(\frac{C_{4,6-DMDBT}^o}{C_{4,6-DMDBT}}\right)}{t} \quad (11)$$

A partir de la ecuación (11) se calculó la constante de rapidez a cada hora de reacción (Tabla A.1).

Tabla A.1. Constante de rapidez de reacción a través del tiempo.

CATALIZADOR	k [h ⁻¹]					
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.
NiMoP(0.5)5	0.6444	1.0541	1.0244	1.2596	1.3020	0.7075
NiMoP(1.5)5	0.9031	0.8443	0.9292	0.9979	1.0240	0.9630
NiMoP(1.5)3	1.0016	0.7673	1.0333	0.7875	1.2086	0.9705
NiMoP(HPA)4	0.9486	0.8910	0.7505	0.9281	0.6903	0.8527