



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN EN EL
COMPORTAMIENTO DE LOS CATALIZADORES NiMo/SBA-15 EN
HDS PROFUNDA**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA

ÓSCAR PÉREZ ALCÁNTARA



MÉXICO, D.F.

2010



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: Prof. Rafael Herrera Nájera

VOCAL: Profa. Ma. Guadalupe Lemus Barajas

SECRETARIO: Profa. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

1er. SUPLENTE: Prof. Pedro Roquero Tejeda

2° SUPLENTE: Prof. Rodolfo Ruíz Trejo

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio 222, Edificio E de la Facultad de Química, UNAM

Paseo de la Investigación Científica S/N

Ciudad Universitaria, Coyoacán, México, D.F., C.P. 04510

ASESOR DEL TEMA:

Dra. Tatiana Eugenievna Klimova Berestneva

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en C. Diego Gerardo Valencia Mendoza

SUSTENTANTE:

Óscar Pérez Alcántara

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Tatiana Klimova por su dirección y apoyo en la realización de este trabajo. Gracias por todas sus contribuciones, que sumadas a las placenteras horas de café hacen del laboratorio un lugar especial.

Al M. en C. Diego G. Valencia Mendoza por su supervisión y apoyo a lo largo de este proceso; pero sobre todo agradezco el haber encontrado en él a un amigo con una infinita paciencia.

A mis amigos del laboratorio: Laura, Paty y Arturo, por las largas pláticas, ayuda y amistad, que hicieron más ameno el tiempo en el laboratorio.

Al H. Consejo Universitario por darme la oportunidad de formar parte de él, y ver la inmensidad de nuestra Universidad y todas las virtudes que ofrece a tantos jóvenes que entramos persiguiendo un sueño.

Al Programa Universitario México Nación Multicultural por su gran apoyo y valía, en especial al etnólogo José del Val Blanco, Director, a la Maestra Evangelina Mendizábal García, coordinadora; y a mi tutor Wilfrido Martínez Matías. Porque ahí encontré un lugar de convivencia con tantos estudiantes en igual situación, mostrándome la gran pluralidad de la UNAM y de México.

A los miembros del jurado por sus observaciones y valiosos comentarios en la revisión de este trabajo.

A la Q.I. Ma. Cecilia Salcedo Luna por el apoyo en el análisis de las muestras por DRX de polvos.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por los análisis de DRX de ángulos bajos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de microscopía TEM.

A las Q. Margarita Portilla Bauza y Q. Elvia Reynosa Herrera por su colaboración en la realización de los análisis de TGA y DTG.

Al proyecto PAPIIT IN-110609 por la beca otorgada para la realización de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México que me ha brindado la oportunidad de ser un gran profesionista, pero sobre todo una gran persona.

DEDICATORIAS

En primer plano a mis padres por ser las personas más especiales en mi vida. A mi papá por darme ese ejemplo de fuerza y de lucha, gracias por enseñarme a afrontar la vida. A mi mamá por ser tan cariñosa y consentidora, pero siempre guiándome de la mejor forma. A los dos por quererme y ayudarme a crecer día con día. No me alcanzaré la vida para agradecerles. Los quiero mucho.

A mis hermanas: Norma y Natiely por estar conmigo siempre, por apoyarnos mutuamente y formar la familia que tanto quiero.

A mi niña preciosa que me ha acompañado toda la carrera y ha sido el mejor apoyo que pude haber encontrado, te amo Polett.

A mis grandes amigos: Rafa, Kike y Jose Juan, por todas las experiencias compartidas, y llegar a ocupar un lugar muy especial; por ser los mejores amigos que pude haber conocido, gracias por su amistad.

A mis amigos de la carrera, especialmente: Yobas (homie), Tany (xochi), Cano, Josa (oso), Michelle, Isaac, Chava, Appo, Edgar, Dulce, Ale, Nelly, Pablo y demás que me hicieron reír y me brindaron su amistad durante estos años, espero nuestra amistad perdure.

Las personas más felices no son aquellas que obtienen lo mejor de todo, sino aquellas que sacan lo mejor de lo que tienen.

El éxito en la vida no se mide por lo que has logrado, sino por los obstáculos que has tenido que enfrentar en el camino.

A. F. Sainz

ÍNDICE

ÍNDICE.....	i
GLOSARIO.....	iv
RESUMEN.....	v
1. INTRODUCCIÓN.....	1
2. ANTECEDENTES.....	5
2.1 Hidrotratamiento.....	5
2.2 Hidrodesulfuración.....	6
2.2.1 Reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración.....	7
2.2.2 Esquema de reacción de HDS de dibenzotiofeno.....	8
2.3 Catalizadores de hidrodesulfuración.....	9
2.3.1 Soporte.....	10
2.3.2 Promotor y fase activa.....	12
2.3.3 Modelos de fase activa promovida.....	13
2.3.4 Efecto de la temperatura de calcinación.....	17
2.3.5 Efecto del precursor catalítico.....	18
2.3.6 Efecto de la adición de ligantes.....	19
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS.....	23
3.1 Hipótesis.....	23
3.2 Objetivos.....	24
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	25
4.1 Síntesis del soporte y catalizadores.....	25
4.1.1 Síntesis de SBA-15.....	25

ÍNDICE

4.1.2	Preparación de catalizadores NiMo.....	25
4.2	Caracterización de los catalizadores.....	27
4.2.1.	Análisis termogravimétrico (TGA).....	27
4.2.2.	Fisorción de nitrógeno.....	28
4.2.3.	Difracción de rayos X (DRX) de polvos.....	34
4.2.4.	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-a.b.).....	34
4.2.5.	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).....	35
4.2.6.	Reducción a temperatura programada (TPR)	36
4.2.7.	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	37
4.3	Pruebas de actividad catalítica.....	38
4.3.1.	Activación de catalizadores.....	38
4.3.2.	Evaluación de la actividad catalítica.....	39
5	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	40
5.1	Caracterización del soporte y de los catalizadores.	40
5.1.1	Análisis termogravimétrico (TGA).....	40
5.1.2	Fisorción de nitrógeno.....	41
5.1.3	Difracción de rayos X (DRX) de polvos.....	44
5.1.4	Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-a.b.).....	46
5.1.5	Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis).....	48
5.1.6	Reducción a temperatura programada (TPR)	51
5.1.7	Microscopia electrónica de transmisión (TEM).....	54
5.2	Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en HDS de DBT.....	59
5.2.1	Actividad catalítica	59
5.2.2	Selectividad de los catalizadores	61

ÍNDICE

6	CONCLUSIONES.....	67
7	APÉNDICES.....	69
8	BIBLIOGRAFÍA.....	74

Glosario

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
AC	Ácido cítrico	
API	Instituto estadounidense del petróleo	American petroleum institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BF	Bifenilo	
BJH	Barret-Joyner-Halenda	
CHB	Ciclohexilbenceno	
DBT	Dibenzotiofeno	
DCH	Diciclohexilo	
DRS UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	Diffuse reflectance spectroscopy ultraviolet-visible
DRX	Difracción de rayos X de polvos	
DRX a.b.	Difracción de rayos X de áng. bajos	
DSD	Desulfuración directa	
HDS	Hidrodeshulfuración	Hydrodesulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
HID	Ruta de hidrogenación	
H ₂ S	Sulfuro de hidrógeno	
TEM	Microscopia electrónica de transmisión	Transmission electron microscopy
MoO ₃	Óxido de molibdeno (VI)	
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno (IV)	
NiO	Óxido de níquel (II)	
SBA-15	Material mesoporoso ordenado	Santa Barbara Amorphous 15
SO _x	Óxidos de azufre	
TEOS	Tetraetilortosilicato	
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno	
TPR	Reducción a temperatura programada	Temperature programmed reduction

Actualmente, la contaminación es un tema recurrente y de gran preocupación. Los efectos nocivos de los gases de combustión que se originan a partir del uso de combustibles fósiles han traído como consecuencia el deterioro de la salud pública y del medio ambiente. Por este motivo las nuevas leyes ambientales van encaminadas a disminuir el contenido de azufre permitido en gasolina y diesel. El proceso más utilizado para la eliminación de azufre de los combustibles es la hidrodesulfuración (HDS). Para cumplir con las normas ambientales actuales, muchos esfuerzos están dirigidos al diseño de nuevos catalizadores más activos o más selectivos que permitan realizar la HDS profunda más eficientemente. Recientemente, diversos materiales nanoestructurados han llamado la atención para su uso como soportes de catalizadores de HDS profunda. Entre ellos, estructuras ordenadas de sílice mesoporosa del tipo SBA-15 han sido empleados como soportes de catalizadores de HDS.

En el presente trabajo, se realizó un estudio comparativo entre catalizadores NiMo soportados en SBA-15, preparados por co-impregnación de Ni y Mo como fase activa; con y sin la adición de un aditivo. Este estudio se realizó con la finalidad de determinar el efecto de la temperatura de calcinación en las dos series de catalizadores NiMo/SBA-15 y la repercusión en su estructura y comportamiento (actividad y selectividad) en HDS de dibenzotiofeno (DBT). Los resultados mostraron que los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados con el aditivo ofrecen ciertas ventajas con respecto a los sintetizados sin el mismo. La caracterización por DRX muestra que los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados sin el aditivo presentan baja dispersión de las especies de Ni y Mo. Así el catalizador tratado a 100 °C, NiMo(100), presenta señales de un heteropolimolibdato de Anderson, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que después de su calcinación a 500 °C se transformó en NiMoO_4 .

La formación de fases cristalinas de Ni y Mo fue evitada mediante la adición del aditivo a la solución de impregnación. Con el aditivo fue preparada una serie de 5 catalizadores calcinados a diferentes temperaturas. La caracterización por DRS y TPR de los catalizadores mostró que el aditivo incrementó significativamente la dispersión y capacidad de reducción de las especies de Mo en coordinación octaédrica. El análisis por TEM de los catalizadores una vez sulfurados mostró que la adición del aditivo durante la síntesis del catalizador resulta en la formación de sulfuros de molibdeno más pequeños y menos apilados.

Respecto a la actividad de los catalizadores NiMoAC/SBA-15, ésta fue mayor que la de los catalizadores NiMo/SBA-15, y se incrementó en ambos casos al aumentar la temperatura de calcinación. Una interesante y sorprendente tendencia fue observada en la selectividad de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 con la variación de la temperatura de calcinación. Los catalizadores calcinados a bajas temperaturas (100 y 200 °C) mostraron una selectividad elevada hacia la ruta de desulfuración directa de DBT, mientras los catalizadores calcinados a temperaturas mayores fueron más selectivos hacia la ruta de hidrogenación. De acuerdo con los resultados de TGA, la inversión en la selectividad de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 ocurre dentro del mismo intervalo de temperatura (200-300 °C) que la eliminación del aditivo orgánico. Los catalizadores preparados sin el aditivo, no sufrieron cambios significativos en actividad y selectividad por efecto de la temperatura de calcinación.

1. INTRODUCCIÓN

La formación del petróleo está asociada al desarrollo de rocas sedimentarias depositadas en ambientes marinos o próximos al mar, y es el resultado de procesos de descomposición de organismos de origen vegetal y animal, que en tiempos remotos quedaron incorporados en esos depósitos. Al petróleo en su estado natural se le atribuye un valor mineral, que es susceptible de ser modificado a través de procesos de transformación industrial; para obtener productos de alto valor, derivados de procesos físicos y químicos; como son los combustibles, lubricantes, ceras, disolventes y derivados petroquímicos.

Del crudo se obtiene gasolina y diesel para autos y autobuses, combustible para barcos y aviones. Dependiendo del número de átomos de carbono y de la estructura de los hidrocarburos que integran el petróleo, se tienen diferentes propiedades que los caracterizan y determinan su comportamiento como combustibles, lubricantes, ceras o disolventes. La industria petroquímica usa productos derivados del petróleo para hacer plásticos, fibras sintéticas, detergentes, medicinas, conservadores de alimentos, hules y agroquímicos.

Actualmente existen varios tipos de crudo, encontrados en diferentes partes del mundo y clasificados por su densidad API que es un parámetro para definir la calidad del mismo [1].

Para su exportación, México cuenta con tres tipos de petróleo crudo:

- *Maya*: Pesado con densidad de 22 grados API y 3.3% de azufre en peso.
- *Itsmo*: Ligero con densidad de 33.6 grados API y 1.3% de azufre en peso.
- *Olmeca*: Superligero con densidad de 39.3 grados API y 0.8% de azufre en peso.

1. INTRODUCCIÓN

Tabla 1.1. Clasificación del petróleo por sus características [1].

Crudo	Densidad (g/ cm³)	Densidad grados API
Extrapesado	>1.0	10.0
Pesado	1.0 - 0.92	10.0 - 22.3
Mediano	0.92 - 0.87	22.3 - 31.1
Ligero	0.87 - 0.83	31.1 - 39
Superligero	< 0.83	> 39

La industria del petróleo se encuentra cada vez bajo mayor presión de la legislación ambiental para mejorar la calidad del diesel con objeto de reducir la cantidad de emisiones nocivas tales como los SO_x. Las especificaciones ambientales van encaminadas a mejorar la calidad del aire, lo cual ha repercutido en el mejoramiento de diversos procesos para la producción de Diesel de Ultra Bajo Azufre (DUBA).

En Estados Unidos la Agencia de Protección Ambiental (EPA) ha establecido un contenido máximo de azufre de 15 ppm a partir de junio de 2006 [2]. Por su parte la Unión Europea ha fijado el límite de contenido de azufre en 10 ppm para combustibles de uso vehicular a partir del 2009 [3]. En México, la Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece que a partir de septiembre del 2005 el diesel deberá contener un máximo de 15 ppm en combustibles de uso vehicular [4].

Para bajar el nivel de azufre en el diesel y cumplir así con la legislación actual, es necesario retirar el azufre de compuestos de peso molecular más alto y difíciles de desulfurar; tales como los dibenzotiofenos, los cuales se encuentran en cantidades considerables en el petróleo y particularmente en el diesel. Es por tal motivo que en el presente trabajo se usa como modelo el dibenzotiofeno para medir la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de hidrodesulfuración (HDS).

1. INTRODUCCIÓN

La producción de diesel limpio mediante la hidrodesulfuración profunda ha conllevado a un creciente interés en el desarrollo de catalizadores cada vez más activos y selectivos que permitan cumplir con las nuevas especificaciones en la legislación ambiental con respecto al contenido de azufre en dicho combustible. [5]

El mejoramiento de los procesos de hidrotreatmento (HDT) y en particular de hidrodesulfuración ha sido constante, motivo por el cual es un reto permanente la preparación de nuevos catalizadores que permitan optimizar este proceso. Las variables que pueden mejorar el proceso de HDS son de dos tipos: variables de operación, que generalmente acarrearán costos elevados ya que algunos implican el diseño de nuevos equipos o la modificación de los ya existentes; alterando la estructura física de la sección de hidrotreatmento. Y por otro lado se tiene la parte más prometedora y viable; el mejoramiento de los catalizadores empleados para desulfurar.

La reacción de HDS ocurre por medio de dos rutas principales; desulfuración directa (DSD) donde se obtienen los compuestos desulfurados aromáticos (sin hidrogenación de los anillos bencénicos) y la desulfuración después de la previa hidrogenación de los anillos aromáticos de la molécula azufrada (ruta HID) [6]. Se ha observado que la habilidad del catalizador hacia la ruta de DSD o la ruta de HID depende de una serie de factores; entre los cuales están la naturaleza de la fase activa (Mo/W), el promotor (Ni/Co), el soporte catalítico utilizado, las condiciones de impregnación de la fase activa y del tratamiento térmico posterior.

La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende también del soporte utilizado (su naturaleza química, propiedades texturales, capacidad del soporte para dispersar las fases activas en HDS, presencia de sitios ácidos y/o básicos de diferentes tipos y fuerzas, etc.) y puede ser mejorada mediante el reemplazo de la alúmina (soporte convencional) por otros soportes [7].

1. INTRODUCCIÓN

El SBA-15 se ha usado como material nanoestructurado para procesos catalíticos diversos debido a su elevada área superficial, uniformidad de diámetro de poro, espesor de pared y reactividad química [8]. Referente a la fase activa y al promotor, se ha observado que catalizadores de W (tungsteno) hidrogenan más que catalizadores de Mo. La misma tendencia se observa para los promotores, catalizadores promovidos con Ni hidrogenan más que los promovidos con Co [9,10].

A la fecha es bien conocido que la temperatura de calcinación influye sobre las características del precursor oxidado del catalizador de HDS, en especial sobre la aglomeración y estado de coordinación de éste, lo que a su turno modifica características de la fase sulfurada. Por lo tanto es de importancia evaluar los cambios en la actividad y selectividad de catalizadores de HDS calcinados a diferentes temperaturas para definir las condiciones óptimas del tratamiento térmico para cada catalizador y predecir su comportamiento al tratar el crudo real.

2. ANTECEDENTES

2.1 Hidrotratamiento

El término hidrotratamiento (HDT) es utilizado para denominar a procesos de tratamiento con hidrógeno (H_2) a temperatura y presión elevadas que permiten la remoción de determinados compuestos. El hidrotratamiento se puede entender como un medio para la reducción del contenido de azufre, nitrógeno, oxígeno, aromáticos y metales en combustibles; siendo uno de los procesos catalíticos indispensables en la industria de refinación del petróleo. El desarrollo de procesos catalíticos incluyendo el sistema catalítico como tal, sigue siendo el tema de estudio dentro del hidrotratamiento, motivo por el cual se busca mejorar cada una de las partes que conforman este proceso. Información empírica acerca de los efectos de las variables de proceso y las características del catalizador: su actividad y selectividad constituyen las bases de diseño.

A principio de los años 80, el trabajo experimental realizado permitió eliminar el azufre en el crudo de destilados medios hasta en un 90%. Más tarde los avances en la separación y análisis cuantitativo de heterocompuestos individuales en los hidrocarburos permitieron aclarar sus transformaciones químicas en procesos del hidrotratamiento. Esto es de particular interés para los heterocompuestos menos reactivos puesto que pertenecen a los grupos de compuestos poliaromáticos que son difíciles de desulfurar.

La constante actualización de las normas para la emisión de contaminantes provenientes de combustibles fósiles y el ajuste correspondiente a los requisitos de la relación combustible-calidad en la última década han proporcionado el empuje para intensificar el desarrollo de procesos de hidrotratamiento para reducir más el contenido de heteroátomos, siendo necesario el desarrollo de la "hidrodesulfuración profunda", que permitiera cumplir con los niveles establecidos por la ley [11].

2. ANTECEDENTES

2.2 Hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es el proceso que se usa comúnmente en las refinerías para eliminar los compuestos de azufre de diferentes fracciones del petróleo. La HDS se realiza a temperatura y presión altas, en atmósfera de hidrógeno y en presencia de un catalizador heterogéneo. Con la incesante actualización tecnológica y el avance en el conocimiento detallado del proceso se tiene una modificación constante del proceso de HDS. Un ejemplo de la unidad industrial de HDS se muestra en la figura 2.1.

La reacción de HDS se lleva a cabo a una temperatura de 300 a 350 °C y 1000 psias de presión, en presencia de un catalizador heterogéneo. La reacción de HDS es altamente exotérmica y termodinámicamente no se encuentra limitada. Sin embargo, la reacción sí se ve afectada a bajas presiones de hidrógeno. Un problema más que sumar es la desactivación del catalizador con el tiempo de uso, motivo por el cual se eleva la temperatura de reacción, buscando compensar dicho factor y mantener la conversión [12].

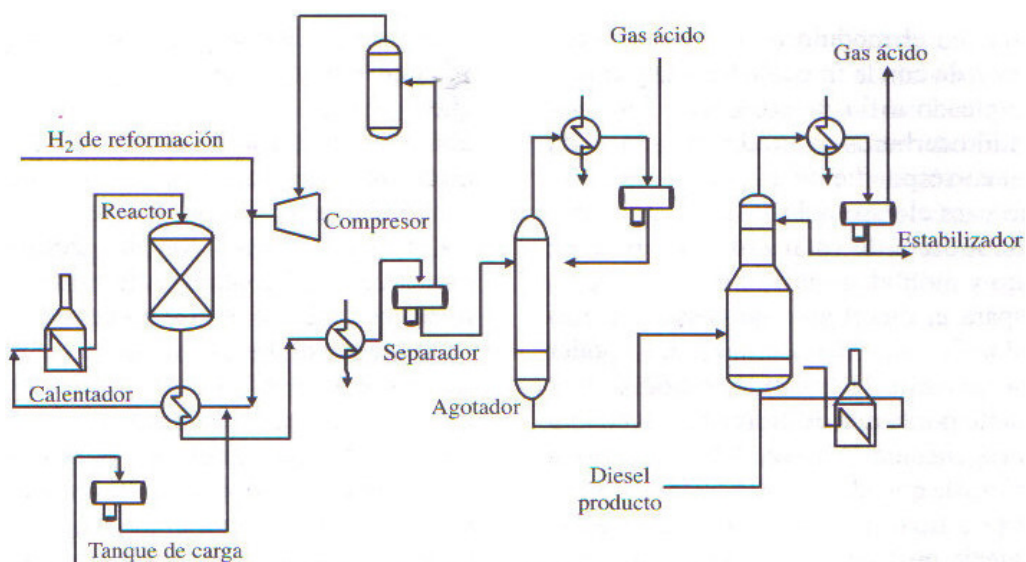


Figura 2.1. Esquema de una unidad industrial de hidrodesulfuración [13].

2. ANTECEDENTES

2.2.1 Reactividad de compuestos de azufre en hidrodesulfuración

Eliminar el azufre de los combustibles es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de estos. Ello obedece a que al aumentar la densidad relativa no tan sólo se incrementa el contenido de hidrocarburos azufrados, sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química. Por ejemplo, en el gas licuado hay hidrocarburos monoazufrados alifáticos como mercaptanos, mientras en la gasolina se tienen compuestos azufrados de tipo cíclico como el tiofeno y los benzotiofenos; en el diesel se encuentran importantes cantidades de dibenzotiofenos alquilsustituídos [13].

Tabla 2.1. Compuestos azufrados presentes en los combustibles.

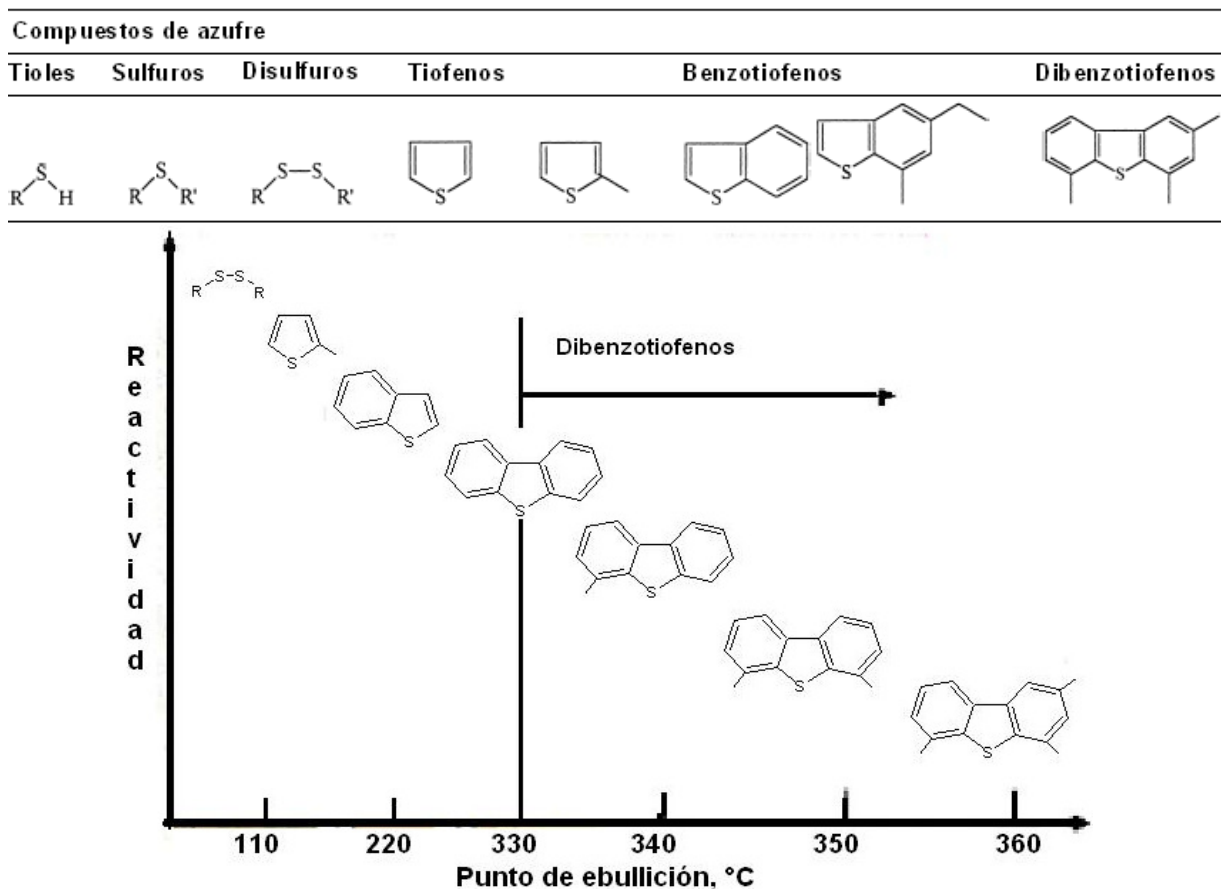


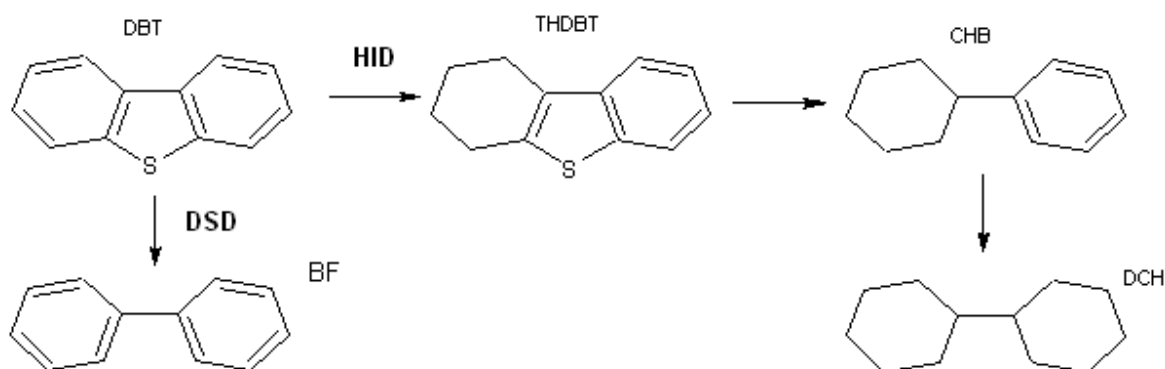
Figura 2.2. Reactividad relativa de algunos hidrocarburos azufrados.

2. ANTECEDENTES

2.2.2 Esquema de reacción de HDS de dibenzotiofeno

La reacción de HDS se lleva a cabo por dos rutas principales; desulfuración directa (ruta DSD) donde se obtienen los compuestos desulfurados aromáticos (sin hidrogenación de los anillos bencénicos) y la desulfuración después de la previa hidrogenación de los anillos aromáticos de la molécula azufrada (ruta HID) [6]. Los compuestos menos refractarios se transforman principalmente vía la DSD, y los compuestos más refractarios prefieren la ruta de hidrodesulfuración vía la HID [14].

El DBT es un compuesto azufrado de tipo aromático heterocíclico, que mediante una reacción de hidrodesulfuración produce; vía DSD bifenilo (BF) y vía HID el ciclohexilbenceno (CHB) como productos principales. El CHB se obtiene después de la previa formación del correspondiente intermediario: tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT). El BF y CHB producidos pueden reaccionar en presencia de hidrógeno para formar CHB y dicitclohexilo (DCH), respectivamente (Esquema 2.1).



Esquema 2.1. Rutas de hidrodesulfuración del DBT.

Un problema recurrente de los catalizadores tradicionales es la producción de compuestos saturados que repercuten en la pérdida de octanaje, debido a las reacciones secundarias de hidrogenación de olefinas que ocurren al mismo tiempo con las reacciones de HDS, para lo cual se requiere una mayor cantidad de hidrógeno en el proceso.

2. ANTECEDENTES

2.3 Catalizadores de hidrodesulfuración

Los catalizadores son sustancias químicas que disminuyen la energía de activación requerida para iniciar una reacción y traen como consecuencia un aumento en la rapidez de la misma, sin afectar de forma alguna los productos finales de la reacción. La reacción de HDS requiere de un catalizador heterogéneo que cumpla con ciertas características, tales como actividad, selectividad, estabilidad, resistencia mecánica entre otros; que permitan llevar a cabo la reacción a conveniencia del proceso.

Tradicionalmente se han usado catalizadores de molibdeno (Mo) ó tungsteno (W), promovidos por níquel (Ni) ó cobalto (Co) y soportados en la γ -alúmina [15]. Estos catalizadores presentan una buena actividad para la eliminación de azufre en compuestos tiofénicos y benzotiofénicos. Sin embargo, su desempeño es muy limitado para dibenzotiofenos presentes de fracciones pesadas, motivo por el cual se buscan modificaciones a dichos catalizadores que permitan una mejora al proceso global. El problema de la producción de diesel de ultra bajo contenido de azufre (DUBA) es retirar el azufre de los compuestos que presentan poca reactividad, para lo cual se requiere el desarrollo de nuevos catalizadores con alta eficiencia en la eliminación de estos compuestos que sobreviven durante la HDS convencional [6].

Un problema más a considerar dentro del desarrollo de nuevos catalizadores es cuidar la pérdida de octanaje, y disminución del consumo de H_2 y del costo del proceso, lo cual se puede lograr con un catalizador que muestra preferencia por la ruta de DSD [16]. Se ha observado que la habilidad del catalizador hacia la ruta de DSD o la ruta de HID depende de una serie de factores; entre los cuales están la naturaleza de la fase activa (Mo/W), el promotor (Ni/Co), el soporte catalítico utilizado, las condiciones de impregnación de la fase activa y del tratamiento térmico posterior.

2. ANTECEDENTES

2.3.1 Soporte

El soporte es la matriz donde se depositan la fase activa y el promotor. La funcionalidad hidrogenante del catalizador depende entre otros factores, del soporte utilizado (su naturaleza química, propiedades texturales, capacidad del soporte para dispersar las fases activas en HDS, presencia de sitios ácidos y/o básicos de diferentes tipos y fuerzas, etc.) y puede ser mejorada mediante el reemplazo de la alúmina (soporte convencional) por otros soportes. Siguiendo este último camino, un gran número de resultados concernientes a nuevos soportes se han acumulado en los últimos años encontrándose que entre los soportes más apropiados que podrían sustituir al soporte convencional de γ -alúmina están la sílice mesoestructurada (MCM-41, SBA-15, etc.), la titania anatasa, zirconia tetragonal, óxidos mixtos de diferentes composiciones, etc. [17,18].

El SBA-15 se ha usado como material nanoestructurado para procesos catalíticos diversos debido a su elevada área superficial, uniformidad de diámetro de poro, espesor de pared y reactividad química. Algunos de los procesos donde ha servido de soporte es la síntesis de hidrocarburos por la reacción de Fischer-Tropsch [8], epoxidación de propeno, reducción de metano a niveles muy bajos por medio de oxidación catalítica, sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos como la reacción de Pauson-Khand, que consiste en la ciclización de alquinos y alquenos para producir derivados de la ciclopentenona, en procesos de oxidación de alcanos para producir alquenos, materias primas más útiles para la síntesis de distintos compuestos [19].

Otra gran ventaja de este material es que se puede sintetizar a temperaturas bajas (35 a 80 °C) usando tensoactivos poliméricos no iónicos, los cuales son removidos posteriormente por calcinación o extracción.

2. ANTECEDENTES

El tensoactivo que se usa en la síntesis de SBA-15 es el copolímero de óxido de propileno (PO) y óxido de etileno (EO), Pluronic ® P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$), que forma cadenas de tipo $\text{EO}_n\text{PO}_m\text{EO}_n$ (figura 2.3) [18].

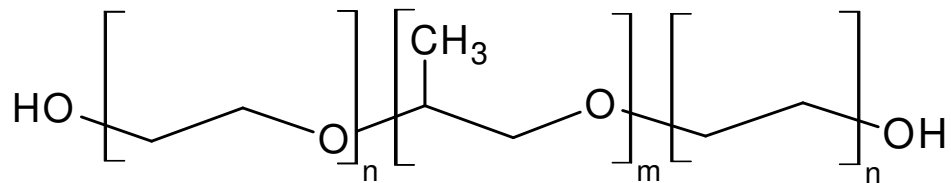


Figura 2.3. Fórmula general del Pluronic.

En la figura 2.4 se muestra esquemáticamente el mecanismo de la formación del SBA-15. En la primera parte se observa el arreglo hexagonal de micelas de tensoactivo. Posteriormente se agrega el precursor de SiO_2 , tetraetilortosilicato (TEOS), que se polimeriza alrededor de las micelas del tensoactivo, y finalmente el tensoactivo se remueve por calcinación para obtener la estructura mesoporosa de sílice denominada SBA-15.



Figura 2.4. Mecanismo de formación de SBA-15 [19].

2. ANTECEDENTES

2.3.2 Promotor y fase activa

El promotor desempeña un papel importante en la mejora de los catalizadores de HDS. Los efectos de éste se han estudiado por diversos métodos en catalizadores soportados en alúmina, y se conocen algunas de sus características más relevantes. Algunos de los promotores más usados actualmente son Ni y Co, la presencia de estos puede tener implicaciones en la dispersión de la fase activa, formación de fases cristalinas, efectos electrónicos, diferente actividad con las moléculas orgánicas por las rutas de eliminación de azufre al efectuar la catálisis [19].

La fase activa es la parte esencial de un catalizador, sin que esto reste importancia a los demás componentes. En HDS la fase activa regularmente es el sulfuro de algún metal de transición, (RuS_2 , MoS_2 , WS_2 , etc.). El sulfuro más activo para la reacción de HDS de DBT es el de rutenio (RuS_2), sólo que es muy caro y contaminante ambiental, lo cual es poco factible para el proceso industrial. Es por este motivo que las fases activas más comunes a nivel industrial son: sulfuro de molibdeno (MoS_2) y sulfuro de tungsteno (WS_2), promovidos por cobalto o níquel [19].

Se ha notado que catalizadores de W hidrogenan más que catalizadores de Mo. La misma tendencia se observa para los promotores: catalizadores promovidos con Ni hidrogenan más que los promovidos con Co. La adición de algunos aditivos (P, B, F, etc.) [9, 10] o de metales nobles (Pt, Pd, Ru, Rh, etc.) [7, 20-22] también mejora la habilidad hidrogenante del catalizador.

Resultados interesantes fueron obtenidos con los catalizadores bi y tri-metálicos los cuales contenían una pequeña cantidad de Pt o Pd además de la fase activa tradicional (Mo) y el promotor (Ni), lo que fue atribuido a la excepcional actividad hidrogenante de estos metales nobles [22].

2. ANTECEDENTES

2.3.3 Modelos de fase activa promovida

Se han presentado varias teorías y modelos que tratan de describir y explicar la estructura de la fase activa y la formación de sitios activos. Algunas de las teorías más aceptadas se presentan a continuación.

Modelo de la monocapa

El modelo de la monocapa fue desarrollado por Schuit y col. [23] tratando de explicar la estructura de un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El modelo menciona que las especies de Mo en estado oxidado (Mo^{6+}) están enlazadas a la superficie del soporte (en este caso alúmina) formando una monocapa por medio de puentes de oxígeno, debido a una reacción con grupos OH de la superficie. La monocapa está cubierta por una capa de iones O^{2-} , que durante la sulfuración del catalizador son remplazados por iones S^{2-} [24].

El Co o Ni se encuentran en coordinación tetraédrica en la superficie del soporte (figura 2.5) y esto tiene como consecuencia un incremento en la estabilidad de los iones de molibdeno debido al remplazo de los cationes del aluminio en la superficie de la monocapa. En el momento de la reacción, la presencia de hidrógeno causa la remoción de los iones S^{2-} y como resultado el molibdeno se reduce [12].

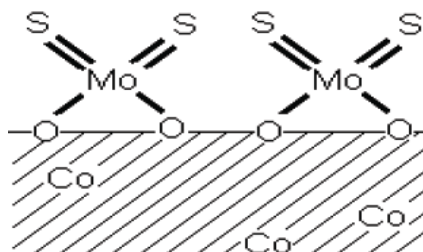


Figura 2.5. Modelo de la monocapa [24].

2. ANTECEDENTES

Modelo de “borde-orilla”

El modelo “Rim-Edge” (borde-orilla) fue propuesto por Daage y Chianelli. En este modelo se supone que existen dos tipos de sitios en los cristales de MoS₂: sitios llamados cuerpo y sitios llamados borde (sitios “rim” y “edge”, respectivamente). Los sitios anteriores se refieren a los sitios asociados con las superficies de las capas terminales en las pilas que forman al cristal (borde o edge), y los sitios asociados con las esquinas de las capas internas de las pilas (cuerpo o rim) [25].

En este modelo se considera que la hidrogenólisis del enlace C-S (DSD) puede tomar lugar sobre las caras de los sitios Mo de todas las capas (cuerpo y bordes). Mientras que la adsorción sobre la superficie de MoS₂, que resulta en la hidrogenación (HID) de DBT, puede tomar lugar en las capas que forman el cuerpo, pero es mucho más difícil que en los bordes del catalizador por lo que los sitios de hidrogenación se correlacionan con los bordes y la extracción directa del azufre con el cuerpo del cristal (Figura 2.6) [25].

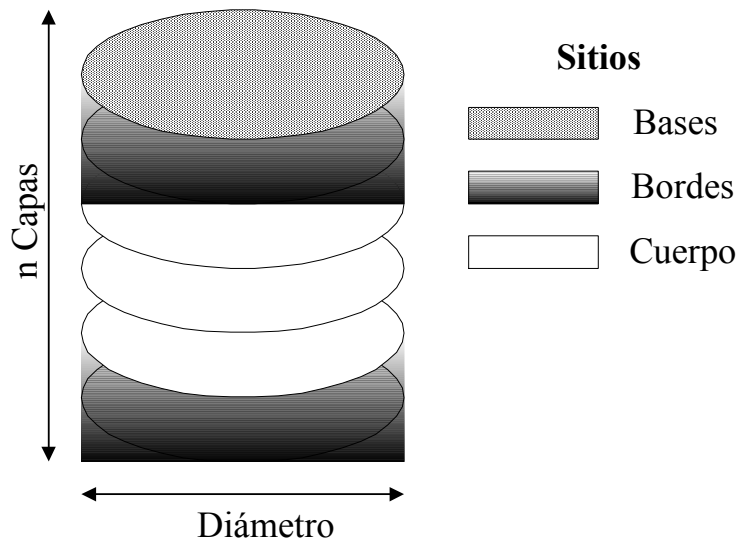


Figura 2.6. Modelo “Rim-Edge” [25].

2. ANTECEDENTES

La relación n/d (donde n es el número de capas y d es la dimensión lateral) afecta el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. También se deben considerar las interacciones entre el soporte y los cristales de MoS_2 y el impedimento estérico de las moléculas orgánicas que pueden afectar la capacidad catalítica [24].

Modelo de vacancias (CoMoS)

Tøpsoe y col. [26] propusieron el modelo Co(Ni)-Mo-S a finales de los años 80. Actualmente este modelo está ampliamente aceptado como el modelo estructural para el centro activo del catalizador binario basado en MoS_2 . Este modelo permite relacionar cuantitativamente el efecto de la cantidad de átomos de Co o Ni en la estructura Co(Ni)-Mo-S con la actividad. Queda establecido que esta estructura es responsable de la actividad catalítica del catalizador MoS_2 promovido por Co o Ni [25].

Tøpsoe también clasificó dos diferentes tipos de sitios de Co(Ni)-Mo-S, los cuales tienen diferentes actividades para ambas rutas: DSD e HID. Los sitios de tipo I son monocapas de MoS_2 con Co en el cuerpo y los sitios tipo II son multicapas con Co excepto en la capa superior. El término de tipo II se refiere a un sitio específico del catalizador, el cual es particularmente bueno para remover azufre de compuestos con impedimento estérico. Con respecto a estos dos diferentes tipos de sitios en el catalizador Co-Mo-S, Candia menciona que el sitio del tipo I tiene interacciones electrónicas fuertes con el soporte, mientras los sitios del tipo II tienen interacciones débiles [25].

Es bien conocido que un promotor, como el Co o Ni, puede estar presente en tres diferentes fases en un catalizador de HDS, figura 2.7 a). Estudios y modelos anteriores solo muestran estructuras atómicas especulativas de los catalizadores promovidos, motivo por el que se sigue realizando investigación para determinar con

2. ANTECEDENTES

precisión dicha estructura. Recientemente, Lauritsen y col. [27] estudiaron la localización y coordinación de los promotores Ni y Co, en catalizadores promovidos de MoS_2 . Con base en estos estudios teóricos fue establecido un modelo bastante aceptado de las estructuras CoMoS y NiMoS. Los estudios de Lauritsen muestran los modelos NiMoS y CoMoS de forma particular, evidenciando sus diferencias. Encontraron que la adición de Ni lleva a la formación de estructuras con morfologías truncadas, donde el grado de truncación depende del tamaño de la misma estructura. Se encontraron dos estructuras NiMoS; la de tipo A, que es una estructura grande muy parecida a la CoMoS, con el Ni sustituido sobre la totalidad de los bordes (1010). En su turno, la estructura de tipo B es una estructura pequeña dodecagonal, donde el Ni sustituye completa o parcialmente a los átomos de Mo. Estas estructuras se muestran en la figura 2.7 b).

Este estudio muestra que la incorporación de los átomos de Ni sobre los bordes de la monocapa del MoS_2 sin promover, lleva a estructuras truncadas. Esta incorporación ocurre en sitios muy específicos sobre los bordes de las estructuras NiMoS. La incorporación del Ni, y su facilidad para sustituir al Mo depende del tamaño de la estructura, dando como resultado las estructuras tipo A y tipo B, antes mencionadas.

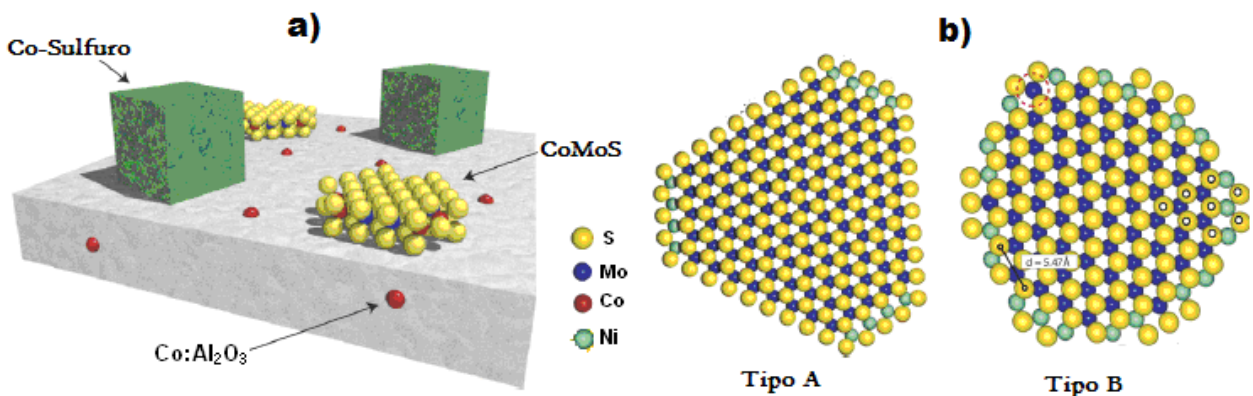


Figura 2.7. a) Fases del Co en el catalizador. b) Estructuras NiMoS, tipo A y tipo B.

2. ANTECEDENTES

2.3.4 Efecto de la temperatura de calcinación

A la fecha es bien conocido que la temperatura de calcinación influye sobre las características del precursor oxidado del catalizador de HDS, en especial sobre la aglomeración y estado de coordinación de este, lo que a su vez modifica características de la fase sulfurada repercutiendo en la actividad y selectividad del catalizador [28].

Los catalizadores son calcinados usualmente a temperaturas entre 400 y 600 °C en aire, previo a la sulfuración; ya que a estas temperaturas se puede asegurar la descomposición total de las sales usadas en la impregnación, siempre cuidando que la temperatura no sea tan alta como para favorecer reacciones no deseadas del estado sólido, entre el soporte y los óxidos metálicos. El proceso de calcinación se ve afectado por diversos parámetros, tales como la velocidad de calentamiento, tiempo y temperatura final; así como la atmósfera de calcinación [28].

Resultados interesantes muestran Reinhoudt y col. [29] para catalizadores NiW/Al₂O₃ al encontrar experimentalmente relaciones entre la temperatura de calcinación y de sulfuración; y la actividad y selectividad de catalizadores en HDS de tiofeno y dibenzotiofeno, desarrollando así catalizadores muy activos y selectivos. En la figura 2.8 se muestran algunas graficas representativas. Se observa en la figura a) la constante de velocidad de reacción vs la temperatura de sulfuración, para catalizadores calcinados a dos temperaturas, 673 y 823 K. En la figura b) se observa la selectividad hacia las rutas DSD e HID vs temperatura de sulfuración, para el catalizador NiW calcinado a 823 K.

Para la reacción de HDS de DBT en fase líquida, se encontró que a temperaturas de calcinación elevadas, alrededor de 823 K, previo a etapas de activación (sulfuración) a temperaturas mayores a 673 K; produce catalizadores alta-

2. ANTECEDENTES

mente selectivos hacia la ruta de DSD. Los catalizadores sulfurados a temperaturas menores de 563 K son más activos calcinados a 673 K; sin embargo, si se sulfuran a temperaturas entre 613 K y 673 K la actividad es la misma. Finalmente, a temperaturas mayores a 673 K la actividad no muestra una tendencia clara.

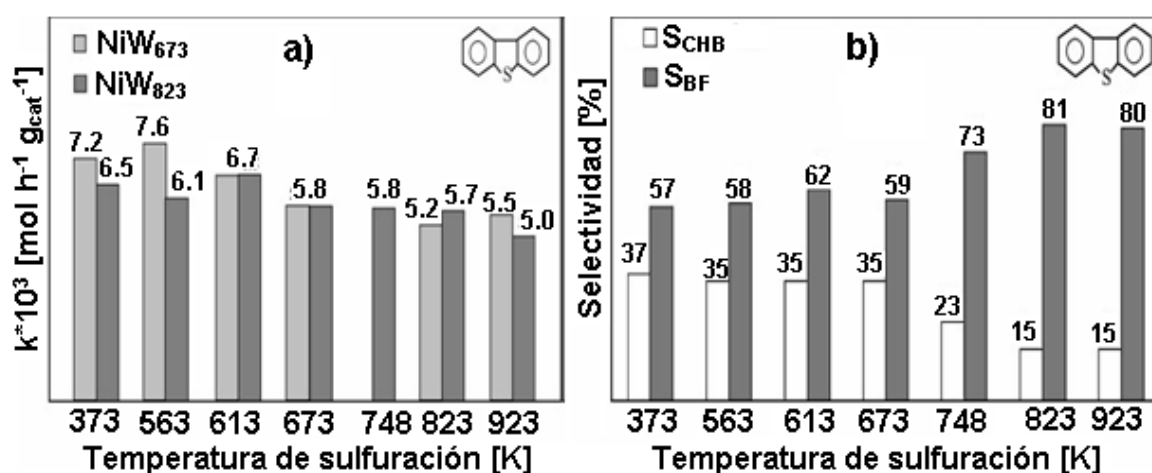


Figura 2.8. a) Actividad de los catalizadores NiW calcinados a 673 y 823 K y b) Selectividad del catalizador NiW calcinado a 823 K [29].

El tratamiento térmico previo a la activación afecta al catalizador, aun más si a éste se le ha agregado algún tipo de aditivo durante la preparación. En general, los aditivos favorecen la dispersión de la fase activa sobre la superficie del soporte disminuyendo la interacción del componente activo (Mo) y el promotor con el soporte; formando interacciones NiMoS del tipo II repercutiendo directamente en la actividad y selectividad del catalizador [30].

2.3.5 Efecto del precursor catalítico

La formulación de nuevas soluciones de impregnación ofrece un camino para mejorar las características de los catalizadores, con respecto a los métodos de preparación tradicionales. Tal es el caso del uso de heteropolimobdatos como precur-

2. ANTECEDENTES

sores catalíticos, que permite proponer nuevos diseños moleculares del precursor oxidado y mejorar las características catalíticas [31]. El uso de diferentes precursores de la fase activa ha sido motivo de estudios intensos en los últimos años. Ejemplo de ello es el uso de heteropoliácidos de Keggin en la síntesis de catalizadores de HDS.

Lizama y col. [32], hicieron un estudio comparando dos precursores de la fase activa; metatungstato de amonio y un heteropoliácido de Keggin, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{24}$; y analizaron las ventajas del uso del SBA-15 como soporte. Los autores observaron además el efecto de la temperatura de calcinación sobre la conservación de los precursores utilizados hasta la etapa de activación de los catalizadores. En este estudio fue mostrado que el SBA-15 es un excelente soporte para catalizadores preparados usando heteropoliácidos como precursores catalíticos. El soporte permitió preservar la estructura de Keggin del precursor y favoreció la buena dispersión, generando finalmente un catalizador muy activo comparado con los catalizadores correspondientes, soportados en alúmina, como se muestra en la figura 2.9.

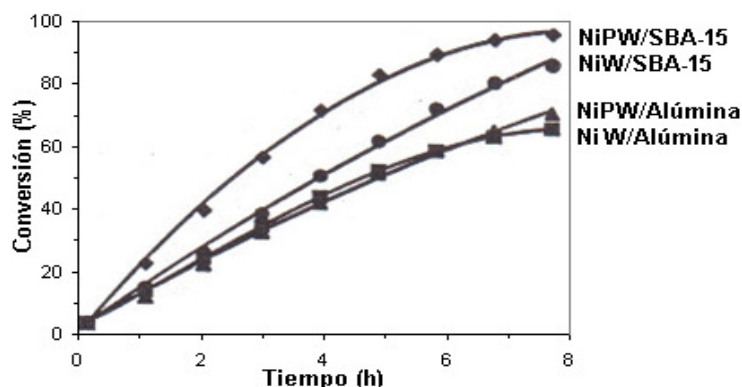


Figura 2.9. Conversión en la HDS de 4,6-DMDBT obtenida con catalizadores soportados en SBA-15 y alúmina [32].

2.3.6 Efecto de la adición de ligantes

Un agente quelante es una molécula con dos o más pares de electrones donadores que pueden actuar como ligantes que le permite formar complejos con iones metálicos (quelatos).

2. ANTECEDENTES

Los agentes quelantes más comunes para la preparación de catalizadores de HDS son ácido cítrico (AC), ácido nitrilotriacético (NTA), y ácido etilendiaminetetracético (EDTA) (figura 2.10). La capacidad de los agentes quelantes para formar complejos está estrechamente vinculada al pH de la disolución y a la presencia de otros ligantes o iones del metal así como a la relación molar del ion metálico y ligante [33].

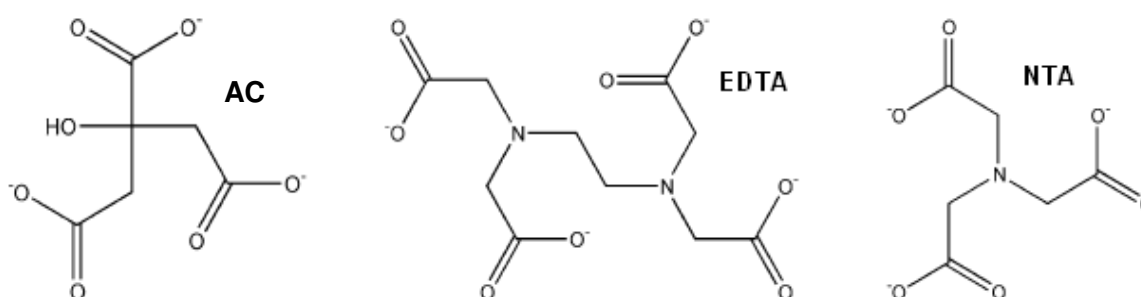


Figura 2.10. Aniones de agentes quelantes más comunes.

Pashigreva y col. [30] mencionan que se obtiene una variación en la actividad en HDS cuando los catalizadores preparados usando agentes quelantes reciben un tratamiento térmico antes de ser sulfurados. La actividad puede aumentar o disminuir dependiendo mayormente del agente quelante y del soporte. para el caso del catalizador CoMo/Al₂O₃, el uso de ácido cítrico permite obtener una mayor actividad en la reacción de HDS de SRGO (straight-run gas oil) cuando el catalizador se calcina a 110 y 220 °C. Este resultado indica claramente que la variación de actividad de los catalizadores preparados usando agentes quelantes depende de las condiciones de calcinación previas a la sulfuración. Los autores de este trabajo prepararon una serie de catalizadores calcinados a 110, 220, 300 y 400 °C y observaron por el análisis térmico que la pérdida de peso de sus catalizadores disminuye al aumentar la temperatura de calcinación. La pérdida de peso la atribuyeron por una parte a la evaporación del agua adsorbida, pero en su mayoría a la combustión del agente quelante, que en el catalizador calcinado a 400 °C ya había desaparecido completamente.

2. ANTECEDENTES

El incremento de la actividad de los catalizadores CoMo preparados con AC fue atribuido a la formación del complejo bi-metálico en la disolución usada para la preparación de los catalizadores. La estructura de este complejo bi-metálico de Co-Mo se muestra en la figura 2.11.

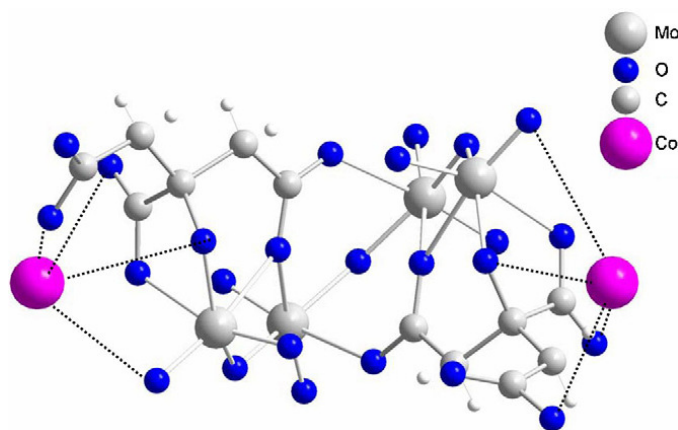


Figura 2.11. Estructura propuesta del complejo bi-metálico Co-Mo formado en presencia de AC [30].

Una vez sintetizados los catalizadores, los evaluaron en una reacción de HDS de SRGO, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 2.2. Se puede observar que el catalizador que provee de un producto de reacción con menos cantidad de azufre, es el calcinado a 220 °C. Los autores atribuyen este resultado a la estabilidad del complejo bi-metálico, que forman el Co, Mo y citrato, a temperaturas inferiores a 220 °C. A temperaturas mayores de 220 °C los ligandos del complejo inicial comienzan a descomponerse y generar compuestos de Co y Mo, que son capaces de interactuar fácilmente con la mezcla sulfuradora (activación del catalizador). La fase activa es formada simultáneamente con la descomposición de los ligandos del citrato generando las condiciones apropiadas para una mejor interacción entre los átomos de la fase activa (Mo) y el promotor (Co) en la etapa de sulfuración (activación).

2. ANTECEDENTES

Tabla 2.2. Contenido residual de azufre después de la hidrosulfuración de SRGO [30].

H₂/alimentación	Contenido de azufre en el producto (ppm)			
	CoMo(110)	CoMo(220)	CoMo(300)	CoMo(400)
300	69	41	75	104
200	86	70	98	150

Pashigreva y col. observaron que la influencia de la temperatura de calcinación en los catalizadores CoMo/Al₂O₃, preparados usando ácido cítrico, es realmente compleja; impacta no directamente a la actividad, sino sobre la etapa de activación; que a su vez afecta de forma notable la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de SRGO. Esto se debe a que las condiciones de calcinación determinan la estructura de las especies oxidadas, que son las que se van a transformar en especies sulfuradas durante la etapa de activación. De acuerdo a los autores, para que el proceso de sulfuración sea efectivo, se requiere que los átomos de Co y Mo estén muy próximos. Para el catalizador calcinado a 110 °C, la temperatura de tratamiento térmico permite que se mantengan las estructuras de los complejos formados en la disolución, requiriendo una etapa de activación más prolongada a temperaturas más altas, para así garantizar que las especies de Co y Mo van a transformarse en especies sulfuradas.

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.1 Hipótesis

La actividad y selectividad de los catalizadores de HDS puede ser modificada por la temperatura de calcinación. Lo anterior debe permitir direccionar la reacción de HDS hacia la ruta de HID para el caso de los dibenzotiofenos metil alquilados o hacia la ruta de DSD para los compuestos menos refractarios, dada su correspondiente preferencia por estas vías. La temperatura de calcinación, como bien se mencionó antes, permite la descomposición de las sales usadas en la impregnación; de igual forma lo hace con el agente quelante o aditivo. Conforme se aumenta la temperatura de calcinación los ligantes o aditivos orgánicos se retiran más completamente, dejando menos complejos sobre la superficie del soporte. Esto puede resultar en el cambio de la morfología de la fase activa sulfurada, lo que va a producir cambios en la actividad y selectividad del catalizador

3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

3.2 Objetivos

Objetivo general:

Contribuir al desarrollo de nuevos catalizadores para hidrodesulfuración, buscando optimizar la actividad y obtener la selectividad deseada; lo que permitirá usar los catalizadores desarrollados en el tratamiento de diferentes fracciones de petróleo.

El objetivo principal del presente trabajo es evaluar el comportamiento de los catalizadores de HDS en función de su temperatura de calcinación. Para cumplir con este objetivo se plantearon los siguientes objetivos particulares:

1. Preparar y caracterizar dos series de catalizadores NiMo/SBA-15: una sin el uso de aditivos orgánicos y otra con la adición de AC.
2. Evaluar el efecto que tiene la temperatura de calcinación (100, 200, 300, 400 y 500 °C) sobre las características, la actividad y selectividad, de los catalizadores preparados en HDS de DBT.
3. Correlacionar los resultados de caracterización con las tendencias observadas en el comportamiento catalítico en las dos series de catalizadores preparados.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis del soporte y catalizadores

A continuación se describe el procedimiento experimental, para la síntesis del SBA-15, utilizado como soporte de los catalizadores de NiMo/SBA-15; y para las técnicas utilizadas en la caracterización, tanto del soporte como de los catalizadores.

4.1.1 Síntesis de SBA-15

La síntesis del soporte utilizado (SBA-15) se realizó con el procedimiento establecido por Zhao et al. [34], utilizando como tensoactivo el Pluronic P123 y como fuente de sílice tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, 98%).

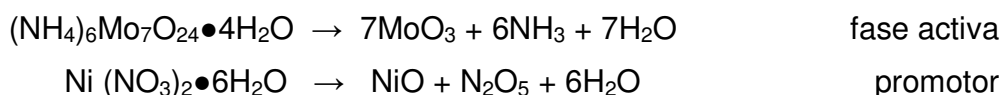
Se pesaron 4 g del copolímero Pluronic P123 $EO_{20}-PO_{70}-EO_{20}$, masa molar promedio de 5800 g/mol (Aldrich), y se disolvió en 30 mL de agua desionizada con agitación magnética constante. Se adicionaron 120 mL de HCl (2M). Después de la disolución completa del pluronic, se aumentó la temperatura a 35°C y se agregaron 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y agitación se mantuvieron por 20 h. La agitación se suspendió y la temperatura se aumentó a 80°C y se mantuvo durante 48 h. Al terminar la reacción, la mezcla se dejó enfriar, el sólido obtenido se filtró y se lavó varias veces con agua desionizada. El sólido se calcinó a 550°C por 6 h.

4.1.2 Preparación de catalizadores NiMo

Los catalizadores NiMo/SBA-15 se prepararon todos bajo las mismas condiciones, por co-impregnación incipiente de la fase activa (Mo) y del promotor (Ni), utilizando la disolución con y sin ácido cítrico.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

La disolución de impregnación se preparó mediante la disolución de las sales precursoras: el heptamolibdato de amonio (HMA) tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\bullet 4\text{H}_2\text{O})$, (Merck 99%), el nitrato de níquel hexahidratado $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\bullet 6\text{H}_2\text{O})$, (Aldrich), y el ácido cítrico $(\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\bullet \text{H}_2\text{O})$, (Merck 99%), se ajustó el pH a un valor básico, y finalmente se impregnó el soporte por goteo. Los catalizadores sintetizados y calcinados a 500 °C se prepararon con 12% peso de la fase activa (MoO_3) , 3% en peso del promotor (NiO) . Para obtener los precursores oxidados los catalizadores fueron calcinados a diferentes temperaturas.



La impregnación se llevó a cabo de forma simultánea e incipiente, a partir de una solución con las sales precursoras y el ácido cítrico bien disueltos. Posteriormente, el catalizador se dejó secar a temperatura ambiente y se calcinó a diferentes temperaturas (100, 200, 300, 400, 500 °C). En la tabla 4.1 se muestran los catalizadores sintetizados; diferenciándose por la temperatura a la cual se calcinaron y el uso de ácido cítrico en algunos. De aquí en adelante se refiere a los catalizadores con el nombre asignado, distinguiéndose dos grupos: los catalizadores NiMoAC y los NiMo.

Tabla 4.1. Catalizadores preparados y nomenclatura utilizada.

Catalizador	Aditivo	Temperatura de calcinación (°C)	Nombre asignado
NiMo/ SBA-15	-----	100	NiMo(100)
	-----	500	NiMo(500)
NiMoAC/ SBA-15	AC	100	NiMoAC(100)
	AC	200	NiMoAC(200)
	AC	300	NiMoAC(300)
	AC	400	NiMoAC(400)
	AC	500	NiMoAC(500)

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.2 Caracterización de los catalizadores

Los catalizadores fueron caracterizados por: análisis termogravimétrico (TGA), fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X de polvos (DRX) y de ángulos bajos (DRX-a.b.); espectroscopía de reflectancia difusa (DRS) UV-Vis, reducción a temperatura programada (TPR) y microscopía electrónica de transmisión (TEM). El soporte también se caracterizó por fisisorción de N₂, y por DRX-a.b. En seguida se describen brevemente los fundamentos teóricos de cada técnica, lo cual nos permite destacar la información proporcionada por cada una de ellas.

4.2.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

El análisis térmico es un grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Existen varios tipos de análisis térmico, dependiendo de las propiedades medidas y los programas de temperatura. En un análisis termogravimétrico se registra continuamente la masa de una muestra, colocada en una atmósfera controlada, en función de la temperatura o del tiempo al ir aumentando la temperatura de la muestra de forma lineal con el tiempo. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica.

Los experimentos de análisis termogravimétrico se realizaron en una termobalanza marca Mettler-Toledo, modelo TGA/SDTA 851^e, haciendo un análisis desde la temperatura ambiente de la medición (~25°C) hasta 1000°C, con una rampa de calentamiento de 10°C/min, en atmósfera de aire. Se caracterizaron por esta técnica los catalizadores NiMoAC(100) y NiMo(100), para observar la pérdida de peso a las temperaturas posteriores.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.2.2 Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales del soporte y catalizadores sintetizados en el presente trabajo se caracterizaron mediante la fisisorción de nitrógeno.

La isoterma de adsorción

Cuando se realiza un estudio para determinar área específica y estructura porosa de un material, el primer paso consiste en establecer la isoterma de adsorción (y/o desorción) de N_2 sobre este material. El procedimiento consiste en la medición del volumen de un gas (V_a) adsorbido o desorbido, por la superficie limpia de un sólido como función de la presión del gas en equilibrio (P) a una temperatura constante.

La adsorción física de N_2 se lleva a cabo, a temperatura baja (punto de ebullición del nitrógeno líquido; 77.35 K a 1 atm) y la isoterma se obtiene al graficar V_a vs la presión relativa (P/P_0) donde P_0 es la presión de saturación de N_2 .

La forma que presentan las isotermas revela información acerca de la estructura porosa del material. Todas las isotermas fueron divididas en seis grupos, cinco de ellos fueron asignados por Brunauer. Las cuatro isotermas más comunes se presentan en la figura 4.1 [35]. La isoterma de tipo I es característica de adsorbentes con poros extremadamente pequeños, microporosos. Los tipos II y IV son indicativos de adsorbentes no porosos o con poros relativamente grandes, mesoporosos, respectivamente. La isoterma de tipo VI indica la presencia de un sólido ultramicroporoso con una superficie casi uniforme [35].

La isoterma de adsorción de un material mesoporoso (con poros de diámetro entre 2 y 50 nm) es de tipo IV. A presiones relativas bajas predomina el proceso de formación de la monocapa, y a presiones relativas altas, la adsorción en mesoporos

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

lleva a la formación de multicapas, hasta que se lleva a cabo la condensación; donde se observa un marcado incremento en el volumen de adsorción. Al llenar los mesoporos continúa la adsorción en la superficie externa.

Este tipo de isothermas presenta un ciclo de histéresis, el cual es causado porque en la desorción del adsorbato, después de que se llega a la saturación, la evaporación dentro del mesoporo se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar. Este fenómeno se debe a que cuando el gas se adsorbe en un poro, este va ocupando el espacio de afuera hacia adentro, disminuyendo el diámetro. Por el contrario, cuando el adsorbato se desorbe, éste debe evaporarse de adentro hacia fuera, partiendo de una superficie con curvatura diferente [35].

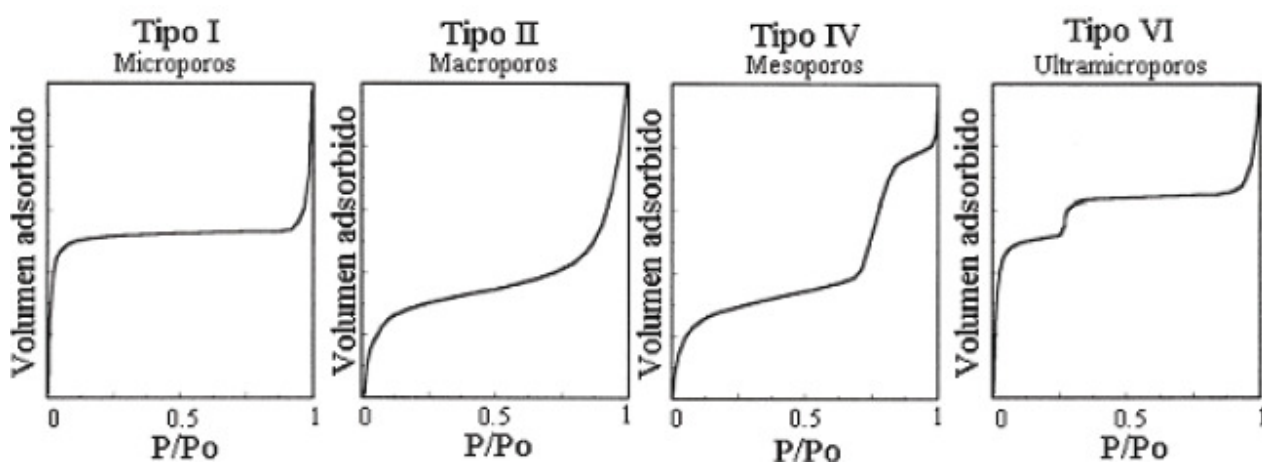


Figura 4.1. Isothermas de adsorción de N_2 más comunes [24].

Isotherma de adsorción BET

El concepto fundamental para llevar a cabo un tratamiento cuantitativo de la adsorción fue desarrollado por Langmuir. Él postuló que la superficie donde se lleva a cabo la adsorción es homogénea; el cambio de energía libre que acompaña la adsorción de la primera molécula o átomo es igual al cambio asociado en adsorciones

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

subsecuentes. Además, después de la adsorción, las especies adsorbidas no interactúan entre sí y la ocupación máxima es la monocapa.

La generalización del tratamiento de Langmuir, en la cual se incorporó el concepto de adsorción en capas múltiples, constituyó un gran avance en la teoría de adsorción y es conocida como la isoterma de BET (a partir de los apellidos de sus autores; Brunauer, Emmett y Teller). La suposición fundamental de esta teoría es que las fuerzas causantes de la condensación de los gases son responsables también de la adsorción en multicapas. Al igualar la velocidad de condensación de las moléculas de un gas en una capa ya adsorbida con la velocidad de evaporación de esa capa y sumando para un número infinito de capas se obtiene la expresión (1) [35].

$$V_a = \frac{V_m CP}{(P_0 - P) \left[1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (1)$$

donde C es una constante, P_0 es la presión de saturación del gas, V_a es la cantidad de gas adsorbido a una presión P y V_m es la cantidad de gas adsorbido cuando la superficie entera esta recubierta por una capa monomolecular. El análisis más simple de C se muestra en la ecuación (2).

$$C \propto \exp \frac{q_1 - q_L}{RT} \quad (2)$$

donde q_1 es el calor de adsorción de la primera capa y q_L el calor de licuefacción del adsorbato, R es la constante de los gases y T es la temperatura absoluta. Reescribiendo la ecuación (1) en su forma lineal obtenemos la ecuación (3):

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \left(\frac{P}{P_0} \right) \quad (3)$$

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

y graficando $P/[V_a(P_0 - P)]$ vs P/P_0 , en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3, se debe obtener una recta con ordenada $1/V_m C$ y pendiente $(C-1)/V_m C$, de donde se pueden calcular los valores de C y V_m . Una vez determinado el volumen de monocapa, el área específica (S_{BET}) puede calcularse con la ecuación (4) [35].

$$S_{BET} = \frac{\sigma N_A V_m}{V} \quad (4)$$

donde σ es el área ocupada por molécula adsorbida, N_A es el número de Avogadro, V_m es el volumen de la monocapa y V el volumen ocupado por 1 mol de gas a STP. Para el caso de nitrógeno, el valor de σ es igual a 16.2 \AA^2 .

Método "t-plot"

Los materiales utilizados en este trabajo presentan una estructura porosa en la cual los mesoporos se encuentran interconectados entre sí por medio de microporos. La caracterización de los microporos se llevó a cabo utilizando la correlación de t-Harkins & Jura (método "t-plot").

El método "t-plot" fue desarrollado por Lippins, Linsen y de Boer, y se basa en la observación de que para una variedad de sólidos macroporosos, al graficar el volumen adsorbido por unidad de superficie (el "grosor estadístico", t, de la capa adsorbida) contra la presión, se obtiene una curva única, independientemente de la naturaleza del adsorbente. La t-plot se obtiene al graficar V_a vs t y el resultado es una línea recta que pasa por el origen y cuya pendiente es proporcional al área específica del sólido. Si hay presencia de microporos, a medida que estos se van llenando, la superficie de adsorción disminuye y por lo tanto, la pendiente de la gráfica disminuye hasta llegar al llenado total de los microporos, donde se comienza a obtener una línea recta.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

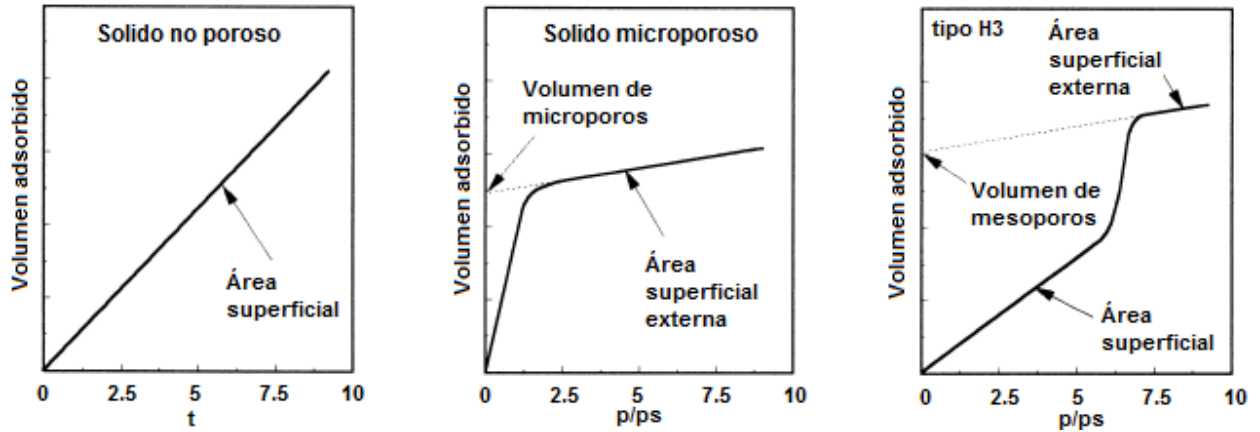


Figura 4.2. Método "t-plot".

Al extrapolar la línea para $t=0$, el valor de volumen adsorbido corresponde al volumen de gas necesario para llenar los microporos. Si hay presencia de mesoporos, se observa una desviación de la linealidad correspondiente a la condensación capilar. Después del llenado de los mesoporos y microporos, se obtiene la línea recta, cuya intersección con la ordenada corresponde al volumen total de poros.

Para utilizar el método de t-plot es necesario escoger una isoterma de referencia para determinar la dependencia del grosor estadístico de la película adsorbida (t) vs P/P_0 , ya que no existe una isoterma que funcione para todos los tipos de sólidos. En el presente trabajo se utilizó una de las ecuaciones semi-empíricas más comunes, desarrollada por W. Harkins y G. Jura [35].

El trabajo de Harkins y Jura consiste en el desarrollo de un método para determinar el área de un sólido sin utilizar el área de la molécula (σ), la cual es indispensable en el método de BET. Demostraron que al graficar la ecuación (5)

$$\log\left(\frac{P}{P_0}\right) = B - \frac{A}{V_a^2} \quad (5)$$

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

da lugar a una línea recta donde existe condensación de la película (donde B es la ordenada al origen y A es la pendiente de la región lineal). La cantidad adsorbida puede relacionarse con el grosor estadístico de la película por medio de la ecuación (6).

$$t = \left[\frac{13.99}{0.034 - \log \frac{P}{P_0}} \right] \quad (6)$$

dependiendo de la molécula adsorbida y la clase de material analizado, los valores empíricos 13.99 y 0.034 se sustituyen por la pendiente A y la ordenada al origen B, respectivamente.

Método BJH

Para obtener el diámetro y volumen de los mesoporos se utilizó el método de BJH desarrollado por Barrett, Joyner y Halenda. Se sabe que los poros de un material mesoporoso se llenan con el adsorbato condensado a presiones menores de la presión de vapor del gas saturado. Esta idea, combinada con una función que correlacione el tamaño de poro con la presión crítica de saturación, se utiliza para caracterizar la distribución de tamaños de los poros en un sólido [35]. El modelo BJH contempla que en la región de condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$) cada incremento de presión causa un incremento en el grosor de la capa adsorbida en las paredes de los poros, t , y condensación capilar en poros que tienen un radio, r , definido por la ecuación de Kelvin (7) [35].

$$\ln\left(\frac{P^*}{P_0}\right) = -\left(\frac{2\gamma v \cos \theta}{RT r_m}\right) \quad (7)$$

donde P^* es la presión a la que se llenan los poros del radio r_m , γ es la tensión superficial del líquido, v el volumen molar del adsorbato, θ el ángulo de contacto entre el sólido y la fase condensada (para N_2 , $\theta = 0$) y r_m es el radio de curvatura del

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

menisco del líquido. Finalmente se obtiene el radio del poro, r , al sustituir r_m por $r-t$ en la ec. (7) donde t se calcula a partir de la ecuación semi-empírica de Halsey (8).

$$t = 3.54 \left(\frac{-5.00}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (8)$$

Se utilizó un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Se realizó una desgasificación de la muestra a 130 °C para catalizadores calcinados a 100°C, a 200 °C para los calcinados a 200°C y para el resto (300°C en adelante) a 270 °C, todos a una presión de vacío del orden de 10^{-4} torr, por 3 horas. La medición se realizó a temperatura de N₂ líquido, T=-195°C y presiones relativas $P/P_0 \leq 0.998$.

4.2.3 Difracción de rayos X (DRX) de polvos

La técnica de DRX de polvos se usó para identificar las fases cristalinas presentes en los catalizadores sintetizados. Ya que el SBA-15 es un sólido amorfo, ésta técnica permite detectar la formación de fases cristalinas en la superficie del soporte. Los aglomerados que se forman se identifican por el patrón de difracción de los planos cristalinos de mayor intensidad, corroborando la correspondencia de las señales más intensas reportadas en las tarjetas JCPDS, del compuesto y fase cristalina correspondiente, mostrados en los apéndices.

El equipo utilizado fue un SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA. El barrido se realizó en un intervalo 2θ de 3° a 80° con velocidad de 1° (2θ)/min [35].

4.2.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX- a.b.)

Por su parte la técnica de DRX de ángulos bajos (DRX-a.b.) nos provee información acerca del ordenamiento de los mesoporos en soportes y catalizadores.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Esta técnica nos proporcionó información acerca de la periodicidad de la estructura porosa del soporte. En materiales mesoporosos ordenados como el SBA-15, debido a que hay un orden de largo alcance originado por el arreglo regular de poros lo hace susceptible de ser caracterizado por esta técnica. Para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos, Fenelonov y col. [36] desarrollaron un modelo matemático, que permite obtener espesores de pared (δ), a partir de los valores de distancia interplanar (d_{100}) y el parámetro de celda (a_0); usando las siguientes ecuaciones:

$$\delta = a_0 - D_p \quad ; \quad a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}}$$

Para la caracterización de muestras por DRX-a.b. se utilizó un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA con una rejilla de 0.002 nm. El barrido se realizó en un intervalo de 0.5° a 10° de (2θ) [35].

4.2.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

Se caracterizaron por esta técnica los catalizadores en su estado oxidado. De esta técnica obtenemos la energía de borde de absorción (E_g) de MoO_3 en los sólidos preparados, la misma que está relacionada con la dispersión de MoO_3 en el soporte.

Estudios recientes han caracterizado el tamaño promedio de partículas, como óxidos metálicos o sulfuros, por medio de un análisis de la energía del espacio entre las bandas de conductividad y de valencia, E_g , determinada en la zona de baja energía del espectro UV-Vis del material. La importancia de la prueba radica en determinar si el NiO tiene algún efecto en la dispersión de la fase activa en el sólido. La absorción de NiO se presenta a una longitud de onda mayor a 400 nm, lo que permite diferenciar bien las señales correspondientes a las especies de Ni^{2+} y de

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

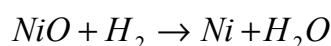
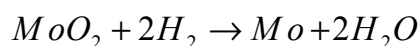
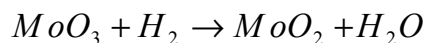
Mo⁶⁺. La energía de borde de absorción que se puede determinar a partir de los espectros de DRS de catalizadores de Mo, está relacionada con la dispersión de MoO₃, de tal manera que a mayor valor de la energía de borde, el MoO₃ se encuentra mejor disperso que a menor energía de borde.

Los espectros de DRS se obtuvieron en un espectrómetro Cary 100 con UV-Vis Spectrophotometer marca Varian, equipado con un accesorio de reflectancia difusa, el cual consiste en una esfera integradora que recolecta la radiación dispersada y la dirige al detector; usando politetrafluoroetileno como referencia. Las posiciones de los bordes de absorción se obtuvieron mediante la gráfica $[F(R) \times h\nu]^2$ vs $h\nu$ [35].

4.2.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los experimentos de TPR proporcionan información acerca de la temperatura a la que los metales se reducen al reaccionar con hidrógeno. Con esta técnica es posible observar la temperatura de reducción y el consumo de hidrógeno para MoO₃ y NiO soportados.

Las reacciones químicas llevadas a cabo en esta técnica son las siguientes:



La información química es derivada de un registro de análisis de productos gaseosos. El sólido es reducido por un flujo de H₂, cuya concentración es monitoreada después del reactor. El registro del análisis es simplemente el consumo de H₂ y es

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

usualmente desplegado como una función de la temperatura del reactor. Un perfil de reducción consiste en una serie de picos donde cada intensidad representa un proceso de reducción distinto involucrando especies químicas particulares del sólido. La posición de cada pico en el perfil se determina por la naturaleza y ambiente del componente químico y el área de cada pico corresponde a la concentración del componente presente en el sólido [25]. Las señales registradas dan información acerca del estado de coordinación y de la aglomeración de especies metálicas, así como de la fuerza de interacción que presentan las fases depositadas con los soportes.

Las muestras a analizar se pre-trataron a temperatura de calcinación, con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, en atmosfera de aire. La reducción para los metales de este estudio se realizó con una mezcla de Ar/H₂ (10% vol. de H₂, restante Ar) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min, a partir de la T_{amb}, y hasta alcanzar 1000 °C. Todas las pruebas se efectuaron en el equipo AutoChem II 2920 de Micromeritics equipado con detector de conductividad térmica de Micromeritics.

4.2.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Un microscopio electrónico utiliza electrones para obtener una imagen bien definida y altamente magnificada (hasta 2 millones de veces) de una muestra, soporte o catalizador. Los microscopios electrónicos más comunes son: el de transmisión (TEM) y el de barrido (SEM). En el presente trabajo se utilizó el primero, el cual utiliza un haz de electrones de alto voltaje, que al pasar por la muestra crea una imagen.

La fuente de emisión del microscopio electrónico suele ser un filamento de tungsteno, que conectado a una fuente de alto voltaje (~120 kV) comienza a emitir electrones hacia el vacío. Los lentes de la parte superior del TEM manipulan estos haces, permitiendo su focalización al tamaño deseado y su localización sobre la muestra [35].

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Los estudios de microscopía electrónica de transmisión se llevaron a cabo en un microscopio HRTEM JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9Å. Los catalizadores previamente sulfurados fueron dispersados en heptano con ayuda del ultrasonido y la suspensión fue colocada en rejillas de cobre recubiertas con carbono. Se tomaron varias micrografías en diferentes regiones para poder obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados.

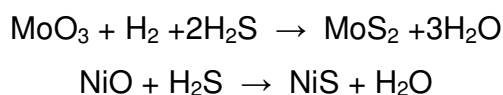
4.3 Pruebas de actividad catalítica

En esta sección se describe la metodología empleada para la activación de los catalizadores NiMo, así como el procedimiento utilizado para su evaluación catalítica en la reacción modelo de HDS de DBT.

4.3.1 Activación de catalizadores

Los catalizadores se activaron mediante la sulfuración con una mezcla de H₂S/H₂ (15% volumen de H₂S) en un reactor tubular de vidrio en forma de “U”. Se pesaron 0.15 g de catalizador previamente secado a 100°C para eliminar agua. Esta cantidad se colocó en el reactor haciendo pasar un flujo constante de la mezcla H₂S/H₂ (20 mL/min) a T=400°C durante 4 h. Al finalizar, el catalizador activado tomó un color negro debido a la formación de MoS₂ y NiS.

Las reacciones que se llevan a cabo durante la activación son:



4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.3.2 Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar la actividad catalítica de los catalizadores en HDS de DBT se preparó una disolución de 1300 ppm de S de DBT (Aldrich) en n-hexadecano.

El catalizador activado se transfirió en su totalidad a la disolución de DBT en un reactor por lotes, sin dar oportunidad a que dicho catalizador se mantuviera en contacto prolongado con el aire dado que se oxida con mucha facilidad. Una vez cargado el reactor con la disolución y con el catalizador se cerró y se purgó con H_2 para después dejarlo en una atmósfera de H_2 a 70 atm. La reacción de HDS se llevó a cabo a una temperatura de $300\text{ }^\circ\text{C}$, por un tiempo de 8 h; con agitación constante.



Figura 4.3. Reactor por lotes donde se llevó a cabo la reacción de HDS.

Finalmente se midió el volumen de la disolución final en el reactor para cuantificar la cantidad de producto líquido después de la reacción. A la reacción se le dio seguimiento durante las 8 horas por medio de la identificación de productos por cromatografía de gases tomando muestras de la mezcla reaccionante cada hora. El cromatógrafo de gases utilizado fue un Aligent 6890 FV con inyección automática y columna capilar HP-1 de 50 m de longitud, con un detector de FID.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.1 Caracterización del soporte y los catalizadores

En el siguiente apartado se muestran los resultados obtenidos de la caracterización del soporte (SBA-15) y catalizadores sintetizados en el presente trabajo.

5.1.1 Análisis termogravimétrico (TGA)

Por esta técnica se caracterizaron los catalizadores NiMoAC(100) y NiMo(100). Los catalizadores fueron sometidos a un calentamiento progresivo linealmente (de 25 a 1000 °C) con rapidez de 10 °C/min. En la figura 5.1 se muestran los termogramas de TGA y DTG correspondientes.

La pérdida de peso del NiMo(100) en un intervalo de temperaturas de 100 – 500 °C es de alrededor del 6%. Este decremento en peso, se debe a la pérdida de agua ($T_{\text{amb}} - 150\text{ °C}$) y a la descomposición de las sales precursoras, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y HMA (150 – 500 °C). El DTG muestra la señal más intensa a 72 °C y otra de menor intensidad con el máximo a 200 °C aproximadamente.

Para el catalizador NiMoAC(100) son notorias dos etapas de pérdida significativa de peso, que en su totalidad causan una disminución del 24% en peso del mismo. En la primera etapa ($T_{\text{amb}} - 100\text{ °C}$) se pierde alrededor del 4% del peso de la muestra, siendo la desorción de agua la razón principal de este decremento; el DTG indica una señal amplia con un máximo a los 48 °C. En la segunda etapa (130 – 500 °C) se muestra la pérdida de peso de mayor magnitud, la cual asciende al 20%, esta se debe a la pérdida de la fase orgánica (AC) sumada a la descomposición de las sales de Ni y Mo. El DTG muestra la señal más intensa con el máximo a los 200 °C, por lo que fue encontrado que la eliminación de ácido cítrico ocurre principalmente en el intercalo de temperatura de 130 – 300 °C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

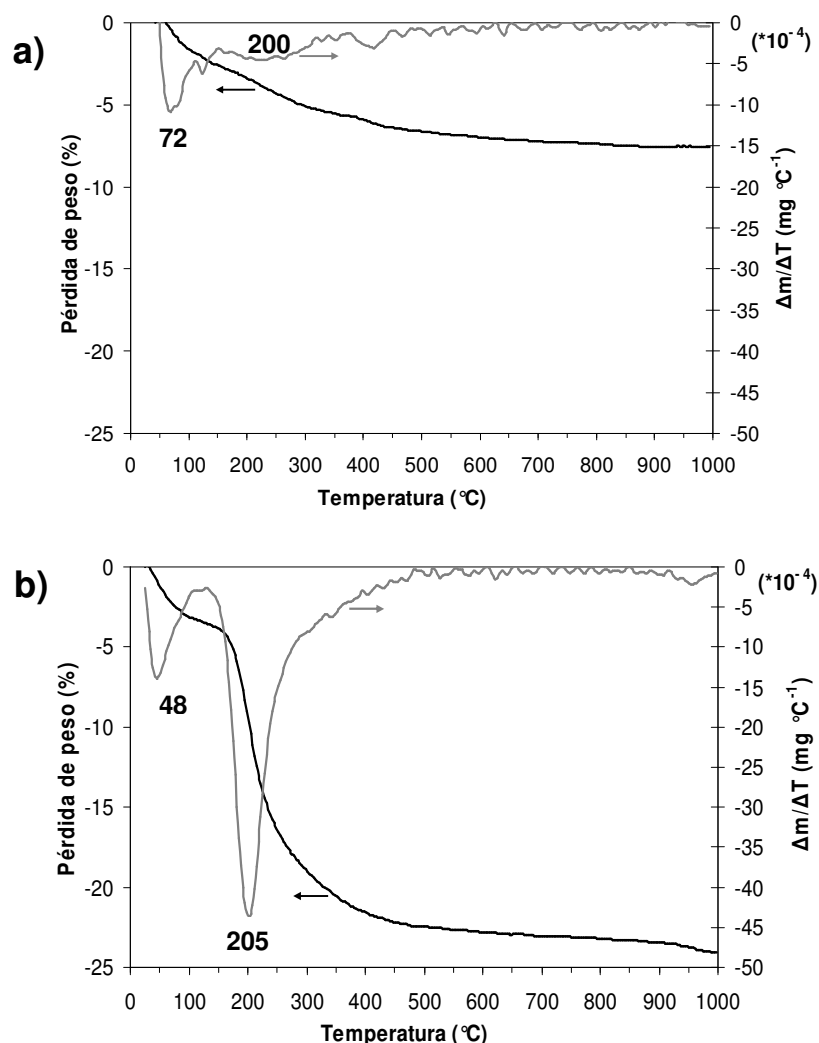


Figura 5.1. TGA y DTG de los catalizadores **a)** NiMo(100) y **b)** NiMoAC(100).

5.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Se caracterizaron por fisisorción de nitrógeno: el soporte (SBA-15), y todos los catalizadores NiMoAC y NiMo, obteniéndose así las propiedades texturales de los mismos. Área específica de BET (S_{BET}) y su valor normalizado (NS_{BET}), área de microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_p), diámetro de poros de adsorción (D_{ads}), y diámetro de poro de desorción (D_{des}). Un resumen de estas propiedades se muestra en tabla 5.1.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores NiMoAC y NiMo.

Catalizador	S_{BET} (m ² /g)	NS_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)	D_{des} (Å)
SBA-15	777	777	84	1.06	80	68
NiMo(100)	613	613	108	0.84	75	60
NiMo(500)	598	598	83	0.78	77	58
NiMoAC(100)	403	518	51	0.68	75	65
NiMoAC(200)	417	478	47	0.62	75	58
NiMoAC(300)	465	483	47	0.72	75	55
NiMoAC(400)	461	465	35	0.73	75	53
NiMoAC(500)	501	501	55	0.85	80	65

De los resultados obtenidos podemos observar cómo el área superficial del soporte (SBA-15) se ve disminuida con la impregnación de la fase activa y el promotor. También se observa una tendencia a aumentar el área específica (S_{BET}) con el incremento de la temperatura de calcinación, lo que se puede relacionar con el retiro del aditivo orgánico del soporte, dejando sólo los metales incorporados a este último.

Las propiedades texturales se complementan con la información obtenida del análisis térmico, del cual se atribuye la pérdida de peso de la muestra a la combustión del citrato, repercutiendo dicha eliminación en un incremento del área específica del catalizador. Reforzando dicha aseveración observamos un aumento de área relativamente grande para los catalizadores NiMoAC, comparados con los catalizadores NiMo, para los cuales el área no se ve afectada en el mismo sentido por el tratamiento térmico del catalizador

Las distribuciones de diámetros de poros del soporte y catalizadores NiMoAC se pueden observar en la figura 5.2. En las figuras 5.3 y 5.4 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de todos los catalizadores preparados.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

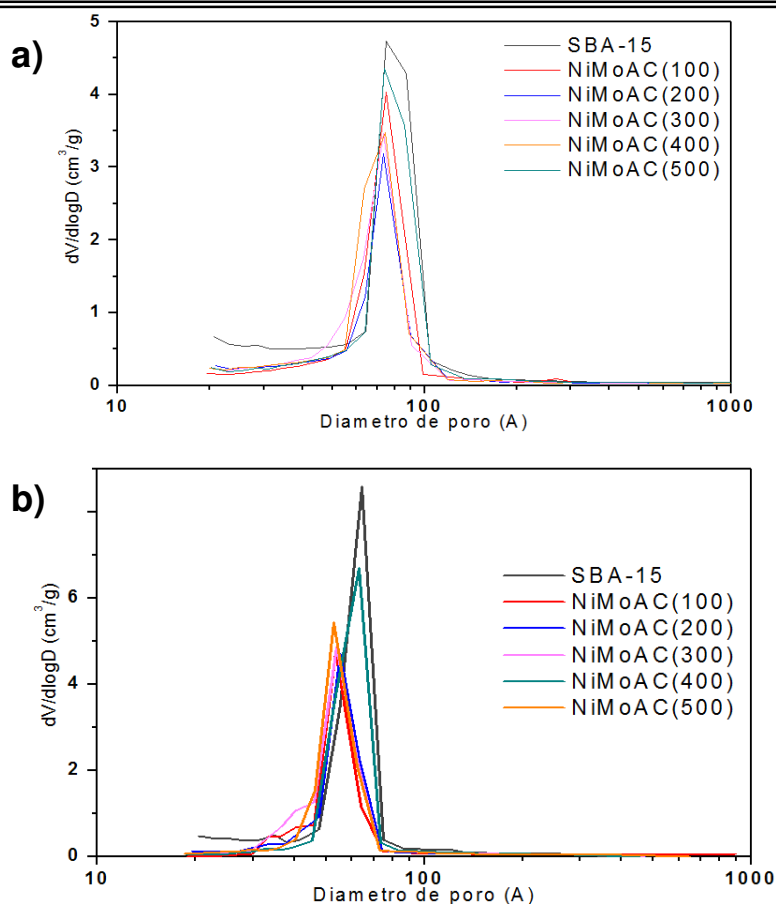


Figura 5.2. Distribución de diámetro de poro del soporte y catalizadores NiMoAC, a) proceso de adsorción, b) proceso de desorción.

La figura 5.3 corresponde a los catalizadores NiMoAC y NiMo (calcinaados a 100 y 500°C); y la figura 5.4 corresponde a los catalizadores NiMoAC calcinaados a las 5 temperaturas. Las isotermas de las figuras 5.3 y 5.4 son del tipo IV, características de sólidos mesoporosos; presentan además histéresis de tipo H1, lo cual indica un material con poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

Las isotermas obtenidas permiten afirmar que, después de la preparación de los catalizadores, se conserva la estructura mesoporosa proveída por el SBA-15. Los catalizadores NiMo de igual forma mantienen su estructura, pero a diferencia de los NiMoAC no presentan efecto en sus propiedades texturales con respecto a la temperatura de calcinación, dado que no hay aditivo orgánico que retirar.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

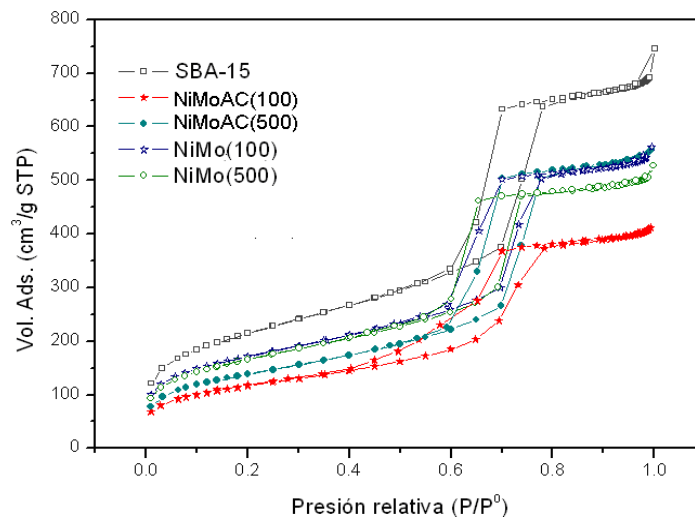


Figura 5.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 de catalizadores NiMoAC y NiMo.

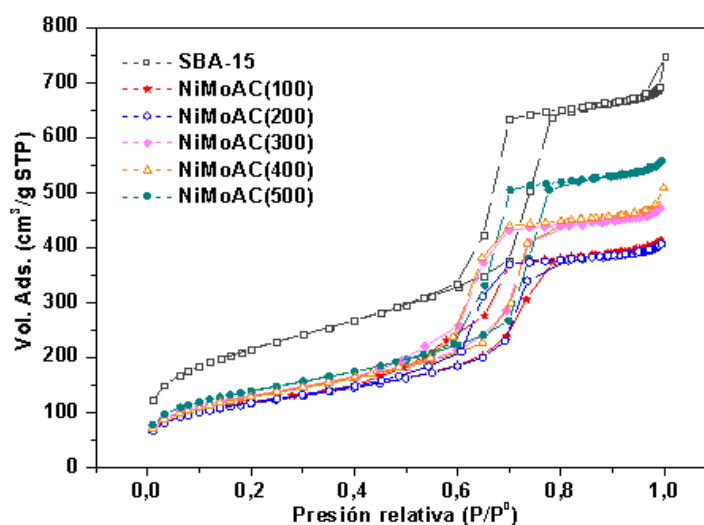


Figura 5.4. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 del soporte y catalizadores NiMoAC.

5.1.3 Difracción de rayos X (DRX) de polvos

Con la técnica de DRX de polvos se caracterizaron los catalizadores NiMo(100 y 500) y NiMoAC(100, 300 y 500). La figura 5.5 muestra los difractogramas correspondientes a los catalizadores NiMo, preparados sin el aditivo orgánico.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El catalizador NiMo(100) presenta señales muy intensas que corresponden al hexamolibdoniquelato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, un heteropolimolibdato de Anderson. En el caso del catalizador NiMo(500) observamos señales que corresponden a fases cristalinas de molibdato de níquel (NiMoO_4), el cual es el resultado de calcinar a 500°C el catalizador NiMo(100) y con él, al heteropolimolibdato presente en el catalizador NiMo(100), dejando como resultado final a la especie identificada (NiMoO_4).

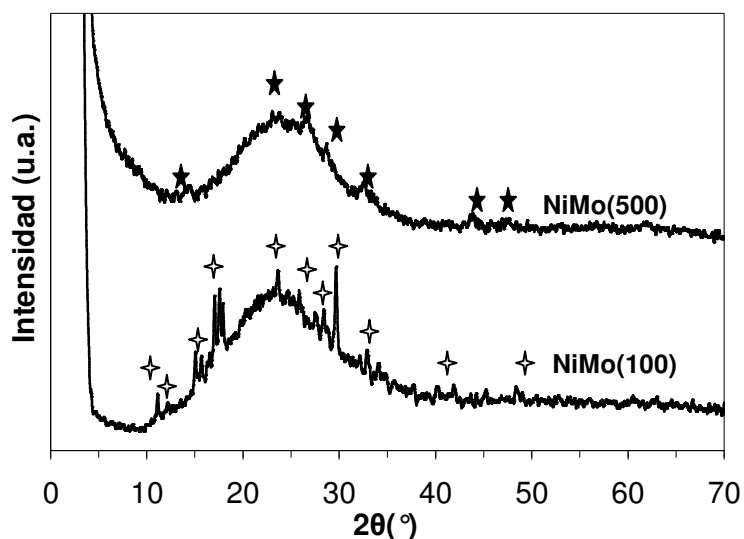


Figura 5.5. Difractogramas de los catalizadores NiMo, donde (★) es la señal de NiMoO_4 , JCPDS 33-0948 y (✦) es la señal de $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, JCPDS 01-070-9672.

En la figura 5.6 se presentan los difractogramas correspondientes a los catalizadores NiMoAC, los cuales presentan el patrón típico de un material amorfo. Dado que no presentan señal alguna que indique la formación de fases cristalinas, se puede aseverar que tanto la fase activa, como el promotor (Mo y Ni) se dispersaron bien sobre el soporte.

Se puede concluir que la adición de AC a la disolución con la que se preparan los catalizadores, por una parte permite mantener esta disolución estable, sin que pre-

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

cipiten heteropolícompuestos de Anderson, y por otro lado, aumenta la interacción entre fase activa y promotor, evitando que se aglomeren en la superficie del SBA-15 al impregnarlos; esto favorece la dispersión de los metales y evita la formación de fases cristalinas.

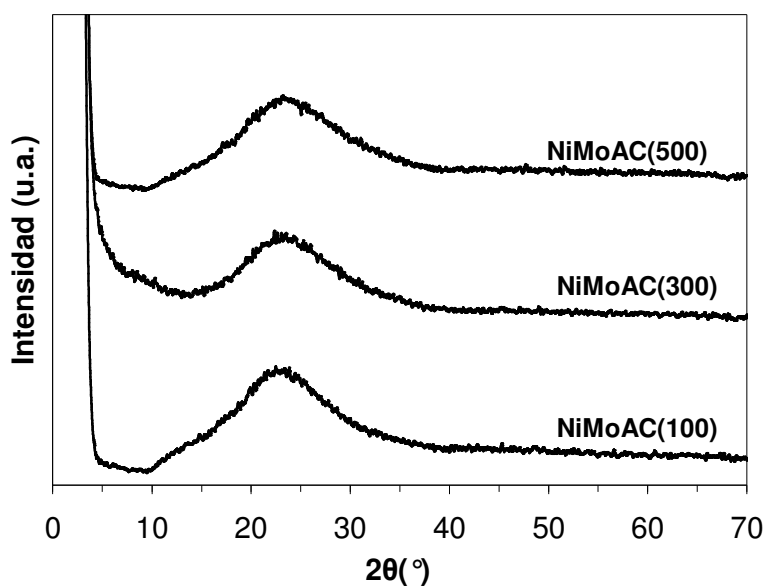


Figura 5.6. Diffractogramas de los catalizadores NiMoAC.

También es importante destacar que la temperatura de calcinación no trae como consecuencia la formación de especies cristalinas para ninguno de los catalizadores NiMoAC, es decir, el incremento de la temperatura en el tratamiento térmico no produce la sinterización de los óxidos, que pudieran producir alguna señal en los patrones de rayos X.

5.1.4 Difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-a.b.)

La difracción de rayos X de ángulos bajos nos da información acerca del arreglo de los poros del catalizador. Se caracterizaron por esta técnica el soporte (SBA-15) y los catalizadores NiMoAC(100, 300 y 500) y NiMo (100 y 500). Los difrac-

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

togramas de la figura 5.7 muestran una señal intensa que corresponde al plano (100) y dos de intensidad más baja que corresponden a los planos (110) y (200).

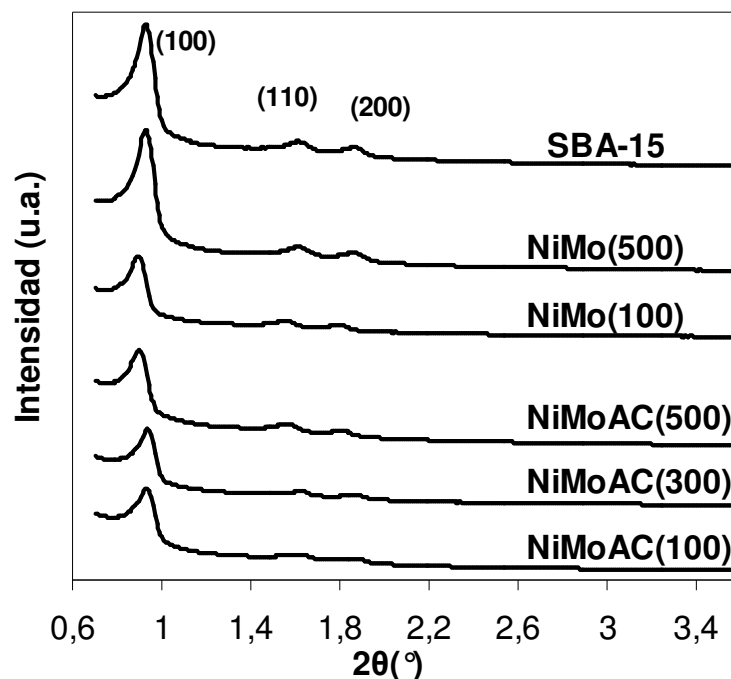


Figura 5.7 Difractogramas de ángulos bajos del soporte (SBA-15), catalizadores NiMoAC y NiMo.

Las señales obtenidas corresponden a un material con poros ordenados, y arreglo hexagonal en dos dimensiones, $p6mm$, tal como se reporta en la literatura [36]. Podemos destacar que la incorporación del promotor y la fase activa; al igual que la temperatura de calcinación, no modifican el arreglo ni la estructura del material. La disminución de la señal de los catalizadores con respecto al soporte, se debe a la incorporación de fase activa y promotor, dado que estos últimos se depositan sobre los poros incrementando el espesor de la pared y disminuyen la cantidad de sitios que podrían dar señal en este análisis.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 5.2 se muestran el parámetro de celda y espesor de pared calculados para el soporte y los distintos catalizadores analizados, utilizando las ecuaciones $a_0 = \frac{2}{\sqrt{3}}d_{100}$ y $\delta = a_0 - D_p$. En la tabla se observa que el espesor de pared se encuentra en el rango reportado en la literatura, entre 31 y 64 Å, para el SBA-15 [18]; lo cual indica que no se destruye el material mesoporoso al incorporar los metales, en ningún caso.

Tabla 5.2. Parámetro de celda (a_0) y espesor de pared (δ) de los catalizadores.

Catalizador	2θ	$d_{(100)}$	a_0 (Å)	δ (Å)
SBA-15	0.94	94	108	40
NiMo(100)	0.91	97	112	52
NiMo(500)	0.94	94	108	50
NiMoAC(100)	0.95	93	107	42
NiMoAC(300)	0.95	93	107	52
NiMoAC(500)	0.91	97	112	47

5.1.5 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS UV-Vis)

En la figura 5.8 observamos el contraste entre los catalizadores NiMoAC y NiMo, que ilustra el efecto del agente orgánico en la dispersión de la fase activa y promotor. En el caso de los catalizadores mostrados en la figura 5.8 se observa un desplazamiento de la banda de absorción hacia longitudes de onda menores para NiMoAC(100) y NiMoAC(500), con respecto a los catalizadores NiMo; lo que implica que se dispersaron mejor las especies metálicas en los catalizadores preparados con AC.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

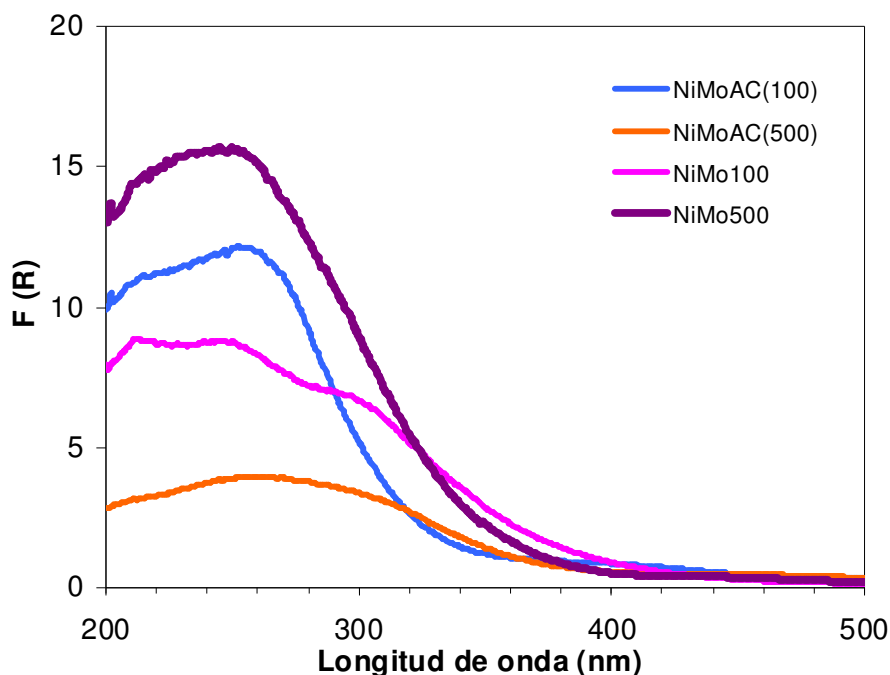


Figura 5.8. Espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores NiMoAC y NiMo.

Los espectros de DRS UV-Visible correspondientes a los catalizadores NiMoAC (100-500) se muestran en la fig. 5.9. Las bandas de absorción corresponden a la transferencia de la carga del ligante al metal, visibles en una región de 200 a 350 nm. La forma de las bandas de absorción proporciona información referente a la simetría, coordinación y estado de aglomeración de las especies de Mo^{6+} .

De la figura 5.9 podemos destacar que la señal a 250 nm aumenta en intensidad conforme se incrementa la temperatura para los tres primeros catalizadores (de 100 a 300°C) y después disminuye gradualmente para las últimas dos temperaturas de calcinación (400 y 500°C), recordemos que a esta temperatura se pierde la mayor cantidad de citrato en el catalizador NiMoAC.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

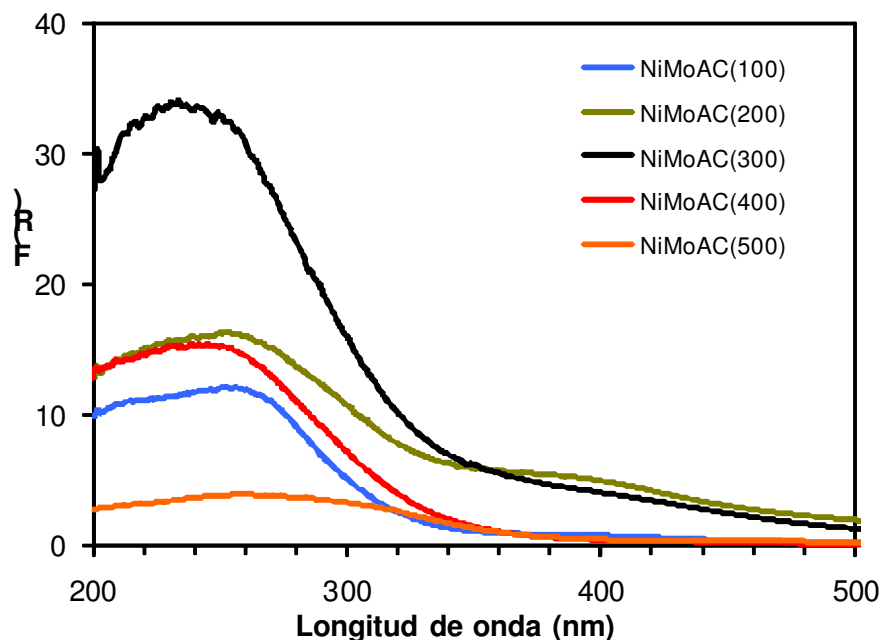


Figura 5.9. Espectros de DRS UV-Visible de los catalizadores NiMoAC.

Acorde a la longitud de onda donde se presentan las señales en el espectro se reportan dos tipos de especies de Mo^{6+} [12]:

- La señal a una longitud de onda aproximada de 250-280 nm corresponde a las especies aisladas de Mo^{6+} en coordinación tetraédrica.
- La señal a una longitud de onda entre 250 y 330 nm corresponde a las especies poliméricas de Mo^{6+} en coordinación octaédrica.
- A una longitud de onda de 220-230 nm se encuentra la señal que corresponde a ambas especies; tetraédrica y octaédrica.

Podemos observar para todos los catalizadores una señal alrededor de 250 nm, lo cual representa al Mo^{6+} en coordinación tetraédrica ó Mo^{6+} octaédrico disperso. De los espectros DRS UV-Visible fue calculada la energía de borde de absorción (E_g) de los catalizadores caracterizados (tabla 5.3).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La energía de borde da una idea del grado de dispersión de las especies de Mo sobre el soporte. Es decir, cuanto mayor es la energía de borde, mayor es la dispersión de las especies en el catalizador. De aquí podemos resaltar que la energía de borde de los catalizadores NiMoAC se mantuvo en magnitudes entre 3.3 y 3.8 eV, la cual es mayor que los valores de E_g obtenidos para los catalizadores similares de NiMo; lo anterior indica una buena dispersión del Mo en los catalizadores preparados con AC.

Tabla 5.3. Energía de borde de absorción de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Energía de borde (eV)
NiMo(100)	3.2
NiMo(500)	3.2
NiMoAC(100)	3.8
NiMoAC(200)	3.3
NiMoAC(300)	3.6
NiMoAC(400)	3.7
NiMoAC(500)	3.4

5.1.6 Reducción a temperatura programada (TPR)

Se analizaron mediante TPR los catalizadores NiMo y NiMoAC. En los respectivos termogramas (figuras 5.10 y 5.11) se observan los picos de la reducción de las especies metálicas presentes en los catalizadores.

Esta técnica se relaciona directamente con la activación de los catalizadores, que se lleva a cabo a 400 °C, mediante una sulfuración con una reducción parcial de Mo^{6+} a Mo^{4+} , por lo cual la facilidad que presentan los catalizadores a reducirse es una característica íntimamente ligada con su capacidad para pasar de su estado oxidado a la fase sulfurada, fase catalíticamente activa.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los análisis de los catalizadores por TPR proveen información acerca de las especies, de acuerdo a su temperatura de reducción. La reducción de las especies con arreglo octaédrico de Mo^{6+} a Mo^{4+} se lleva a cabo entre 300 a 700°C; y la reducción de Mo^{4+} a Mo^0 en su arreglo tetraédrico se lleva a cabo a temperaturas mayores a 700°C, dada la fuerte interacción de estas últimas especies con el soporte.

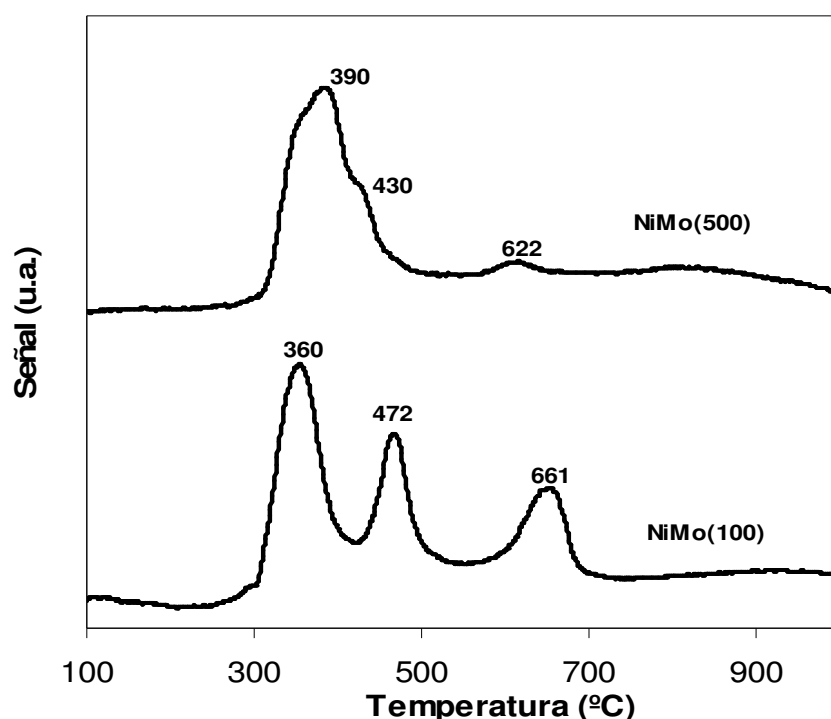


Figura 5.10. Termogramas de reducción de los catalizadores NiMo.

En la figura 5.10 se observa que el catalizador NiMo(100) presenta tres señales de reducción entre 300 y 700 °C lo que evidencia la presencia de diferentes especies de Mo. Recordemos que los análisis de rayos X nos mostraron que en este catalizador tenemos $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que nos provee un espectro distinto al NiMoAC(100). El catalizador NiMo(500) presenta picos de reducción correspondientes al NiMoO_4 , que es resultado de la calcinación del NiMo(100).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

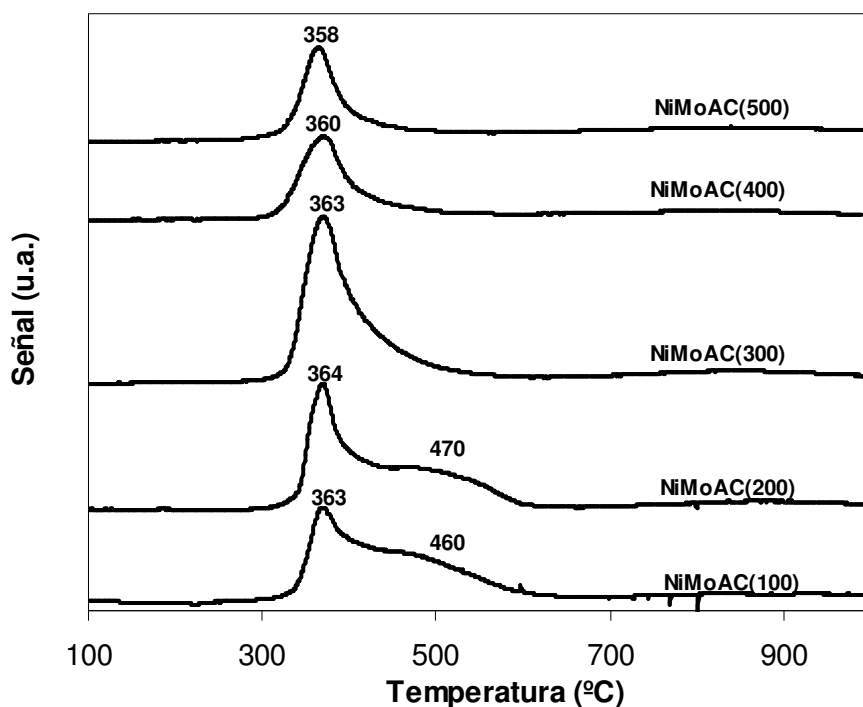


Figura 5.11. Termogramas de reducción de los catalizadores NiMoAC.

En la figura 5.11, para el catalizador NiMoAC calcinado a 100 °C, se observa un “hombro” en adición a la señal intensa a 363 °C. La intensidad de este hombro se ve disminuida cuando el catalizador se calcina a 200 °C. Una vez calcinado el catalizador a temperaturas elevadas (mayores a 300 °C) este hombro ya no se nota y solo se reducen las especies de molibdeno octaédricas dispersas.

Para todos los catalizadores caracterizados la señal más intensa, entre 358 y 364 °C, que corresponde a la reducción de las especies de Mo octaédrico de Mo^{6+} a Mo^{4+} . La intensidad y ancho de la señal, el área bajo la curva, es proporcional al consumo de hidrógeno durante la reducción del catalizador (tabla 5.4).

Cabe destacar que la temperatura de calcinación para los catalizadores NiMoAC no modifica la temperatura a la que aparecen los máximos de las señales, re-

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

duciéndose aparentemente las mismas especies, variando significativamente en intensidad y por tanto en cantidad. En la tabla 5.4 se muestra el consumo experimental de H₂ y el grado de reducción (α) de 200°C a 400°C, que son las especies que se pueden reducir experimentalmente. Estos dos parámetros son importantes dado que reflejan la cantidad de especies que se pueden reducir en cada catalizador.

Tabla 5.4. Consumo de H₂ y grado de reducción (α), entre 200 °C y 400 °C.

Catalizador	Consumo de H ₂ (mL/g)	Grado de reducción (α)
NiMo(100)	19.75	0.30
NiMo(500)	18.61	0.29
NiMoAC(100)	24.55	0.38
NiMoAC(200)	27.83	0.43
NiMoAC(300)	35.52	0.55
NiMoAC(400)	23.79	0.37
NiMoAC(500)	20.84	0.32

5.1.7 Microscopia electrónica de transmisión (TEM)

Por medio de la microscopia electrónica de transmisión se puede caracterizar la morfología de los sulfuros (MoS₂) de los catalizadores activados. A continuación se muestra una serie de micrografías representativas, correspondientes a regiones donde aparecen sulfuros apilados. Los sulfuros de molibdeno están representados por líneas oscuras, de diferente longitud y apilamiento, señalados con flechas.

En la figura 5.12 y 5.13 se muestran dos micrografías correspondientes a los catalizadores NiMo(100) y NiMoAC(100) respectivamente. Se observa en estas figuras, que la dispersión de los sulfuros de Mo es mejor en el catalizador preparado con AC.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

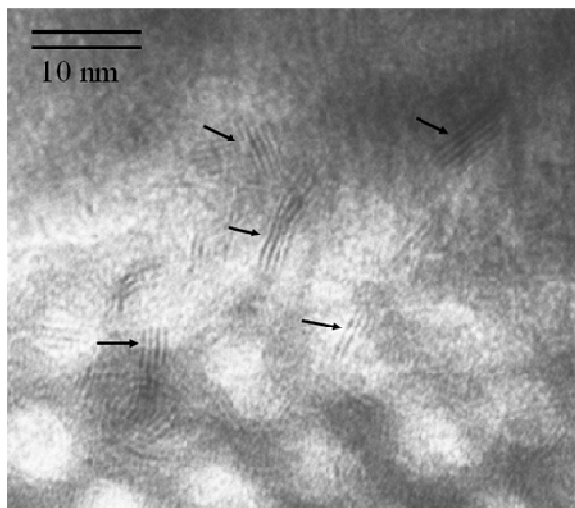


Figura 5.12. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMo(100).

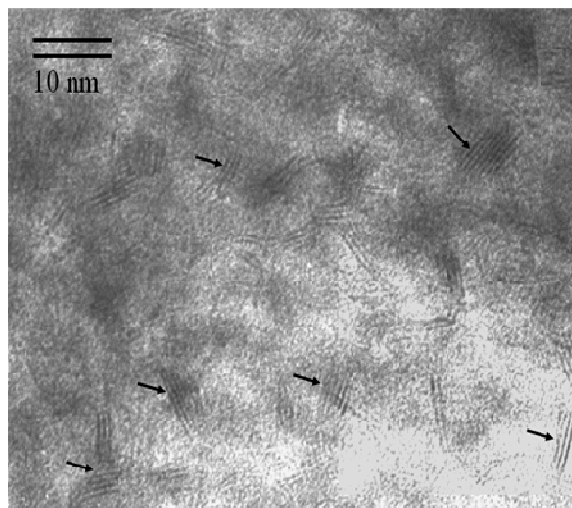


Figura 5.13. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMoAC(100).

En la figura 5.14 se observa la micrografía del catalizador NiMoAC(200), donde también se pueden identificar los sulfuros de molibdeno. La dispersión de estos sulfuros crece al aumentar la temperatura de calcinación.

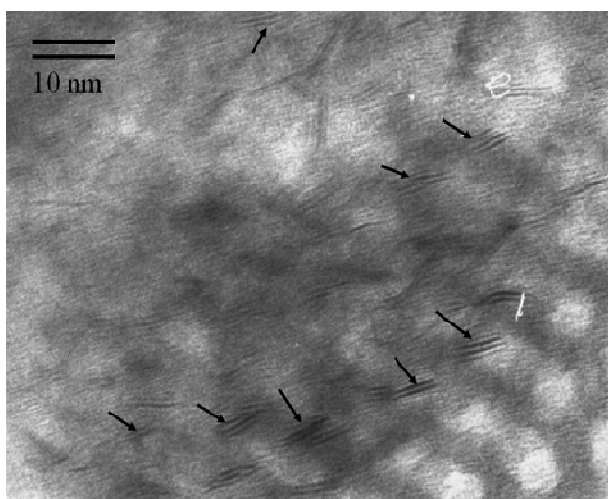


Figura 5.14. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMoAC(200).

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las micrografías de las figuras 5.15 y 5.16 muestran los sulfuros de molibdeno presentes en los catalizadores NiMo(500) y NiMoAC(500), respectivamente. Se puede notar claramente que la dispersión de los sulfuros de Mo es mejor en el catalizador NiMoAC(500) que en el NiMo(500).

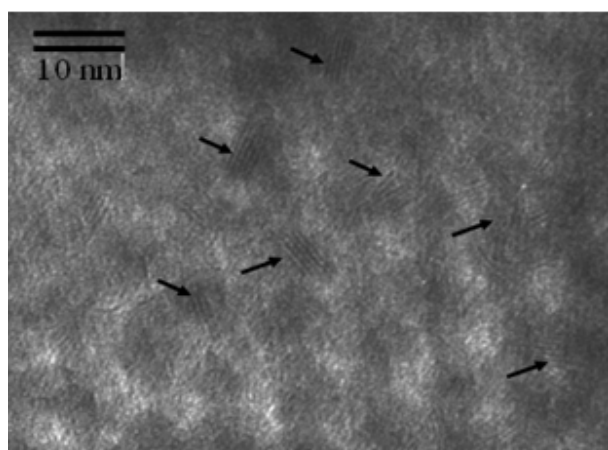


Figura 5.15. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMo(500).

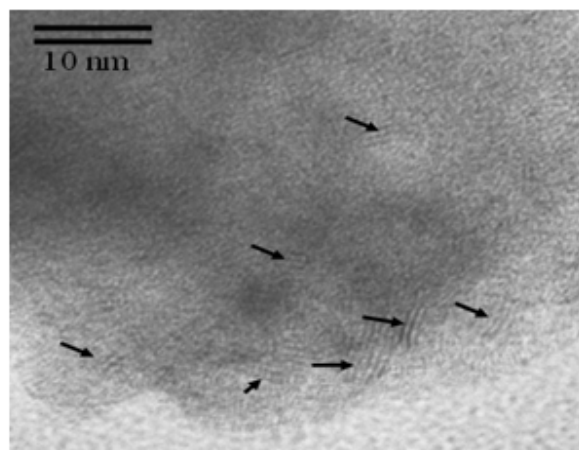


Figura 5.16. Sulfuros de molibdeno en el catalizador NiMoAC(500).

En el presente trabajo se determinó la longitud y el apilamiento de los sulfuros, que al ser la fase activa en la HDS, impactan directamente en la actividad y selectividad del catalizador. En las figuras 5.17 y 5.18 se muestran las distribuciones de longitud y apilamiento de MoS_2 de los catalizadores NiMoAC calcinados a diferentes temperaturas.

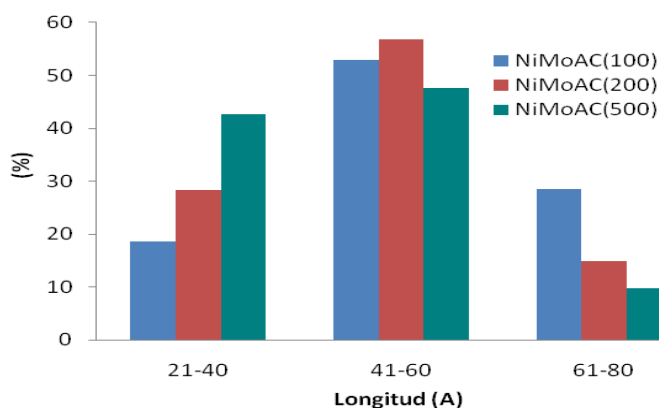


Figura 5.17. Distribución de longitud de MoS_2 en los catalizadores NiMoAC.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

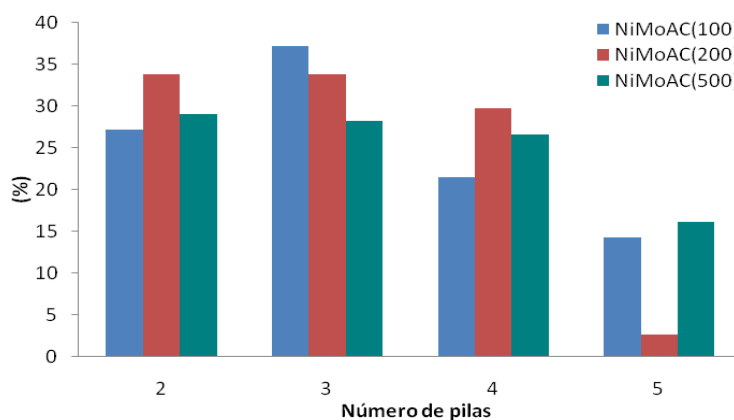


Figura 5.18. Distribución de apilamiento de MoS_2 en los catalizadores NiMoAC.

En la figura 5.19 se muestra la distribución de longitud de MoS_2 de los catalizadores NiMo y en la figura 5.20 se muestra la distribución de apilamiento de los mismos.

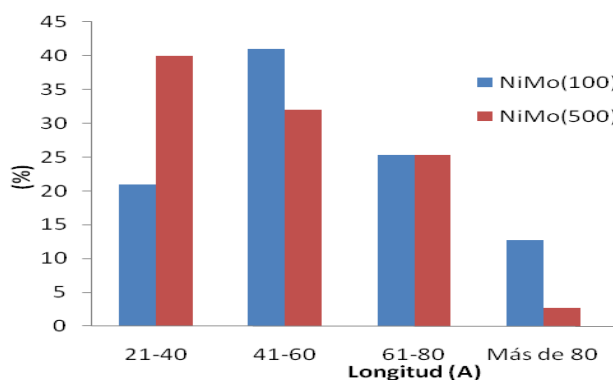


Figura 5.19. Distribución de longitud de MoS_2 en los catalizadores NiMo.

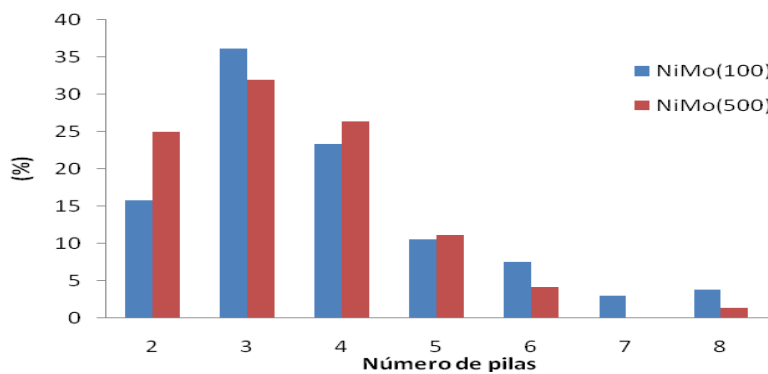


Figura 5.20. Distribución de apilamiento de MoS_2 en los catalizadores NiMo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de analizar las distribuciones de apilamiento y longitud, se calcularon los promedios de los distintos catalizadores caracterizados. En la tabla 5.5 se muestran el apilamiento y longitud promedios, que permiten observar la diferencia entre los distintos catalizadores.

Tabla 5.5. Apilamiento y longitud promedios de MoS₂ en diferentes catalizadores sulfurados.

Catalizador	Número promedio de pilas	Longitud promedio (Å)
NiMo(100)	3.9	62
NiMo(500)	3.7	49
NiMoAC(100)	3.3	51
NiMoAC(200)	3.0	47
NiMoAC(500)	3.4	43

Con respecto a la longitud de los sulfuros de molibdeno, observamos que son más pequeños en los catalizadores NiMoAC, donde su longitud varía entre de 43 y 51 Å. Por otro lado, el efecto de incrementar la temperatura de calcinación repercute en disminuir el tamaño de los sulfuros; afectando de igual forma a las dos series de catalizadores (NiMo y NiMoAC).

En cuanto al apilamiento de los sulfuros de Mo, destaquemos que el apilamiento es menor en los catalizadores NiMoAC con respecto a los NiMo. El tamaño y apilamiento de los sulfuros debe tener un efecto sobre la cantidad y accesibilidad de los sitios activos.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.2 Evaluación de la actividad y selectividad catalítica en HDS de DBT

En este apartado se describe el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT.

5.2.1 Actividad catalítica en HDS de DBT

La evaluación de la actividad de los catalizadores preparados fue realizada en una reacción de HDS del DBT, como compuesto modelo, identificándose los productos principales de reacción.

La actividad catalítica se estudió a través de la conversión del DBT, que se expresa como la fracción del reactivo consumido para generar uno o varios productos a diferentes tiempos de reacción. El porcentaje de conversión de DBT se calculó de la siguiente forma:

$$\% \text{ Conversion DBT} = \frac{\text{moles DBT consumidos}}{\text{moles DBT iniciales}} * 100 \%$$

La literatura hace énfasis en el efecto de la temperatura de calcinación sobre catalizadores preparados en presencia de diferentes aditivos [37-39]. Se encontró que la descomposición del aditivo orgánico ocurre entre 200-500 °C; y esto explica el efecto significativo de la temperatura de calcinación en la actividad de los catalizadores preparados en presencia de aditivos orgánicos.

En la tabla 5.6 se muestra el desempeño de los catalizadores a las 4 y 8 horas de iniciada la reacción de HDS. Se observan las diferencias en la actividad de los catalizadores sintetizados, debidas a la temperatura de calcinación y al uso del aditivo orgánico. Para ambas series de catalizadores (NiMo y NiMoAC), se encontró que la actividad catalítica crece con el incremento de la temperatura de calcinación de 100 a 500°C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5.6. Conversión de DBT a 4 y 8 horas de reacción.

Catalizador	% Conversión de DBT (4h reacción)	% Conversión de DBT (8h reacción)
NiMo(100)	37	72
NiMo(500)	40	76
NiMoAC(100)	49	81
NiMoAC(200)	51	84
NiMoAC(300)	62	88
NiMoAC(400)	56	87
NiMoAC(500)	63	96

A continuación se muestran las gráficas de conversión de DBT vs. tiempo para los distintos catalizadores. En la figura 5.21 se muestra el efecto de la adición del aditivo orgánico a los catalizadores, en la síntesis de la serie NiMoAC, sobre su actividad en la reacción de HDS. Se observa que las conversiones obtenidas con los catalizadores NiMoAC fueron mayores, que las obtenidas con catalizadores similares NiMo; preparados sin la adición de AC. La figura 5.22 muestra el efecto de la temperatura de calcinación sobre la actividad de los catalizadores de la serie NiMoAC.

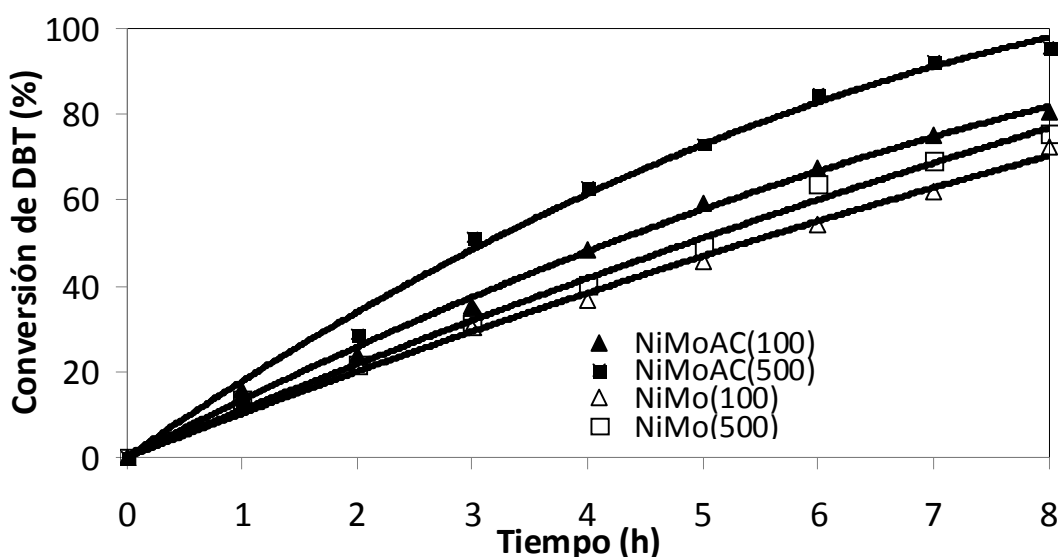


Figura 5.21. Conversión de DBT obtenida con los diferentes catalizadores NiMoAC y NiMo.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

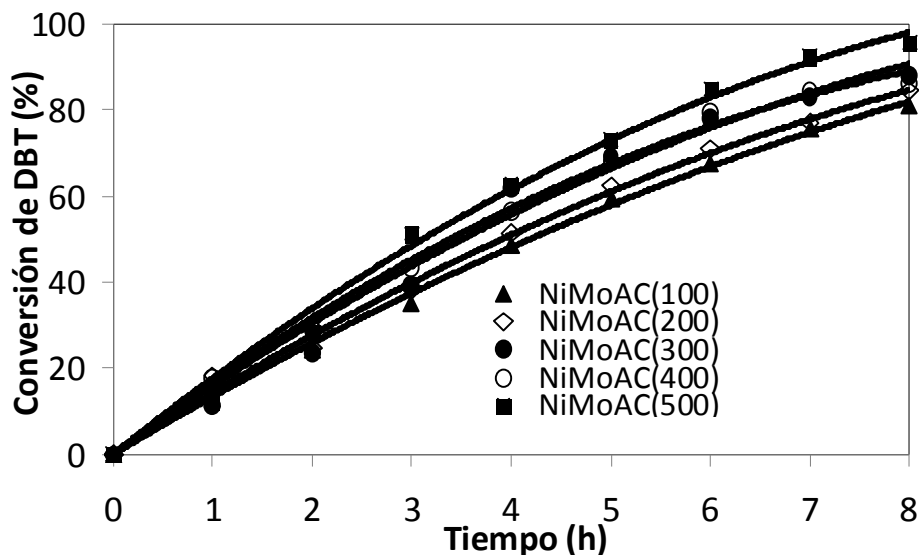


Figura 5.22. Conversión de DBT obtenida con los diferentes catalizadores NiMoAC.

En la figura 5.22 se puede ver que el catalizador más activo es el NiMoAC(500) donde ya fue retirado en su mayoría el aditivo orgánico. Los catalizadores más activos de cada serie (NiMo y NiMoAC) fueron los que han recibido tratamiento térmico a temperaturas mayores.

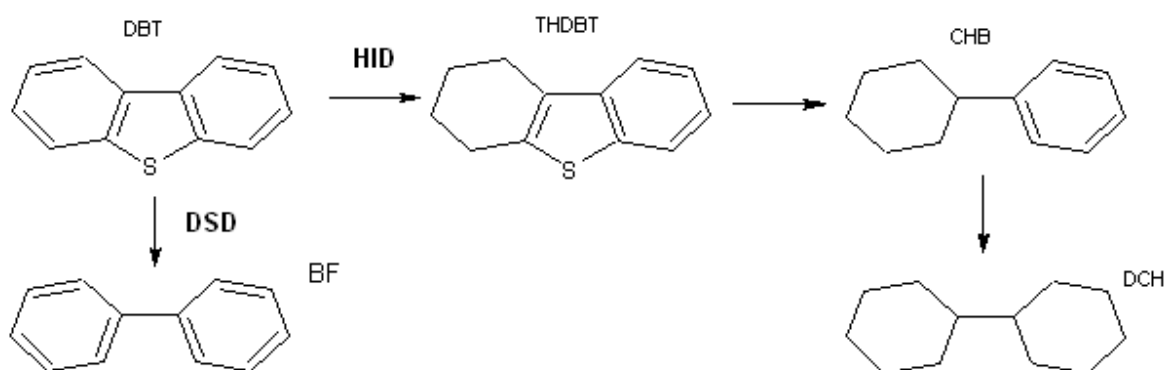
5.2.2 Selectividad de los catalizadores en HDS de DBT

La tabla 5.7 muestra los productos de la reacción de la HDS del DBT, siendo los de interés el bifenilo (BF) y el ciclohexilbenceno (CHB), los cuales son los productos de las rutas de desulfuración directa e hidrogenación respectivamente; el tetrahidrodibenzotiofeno es el intermediario en la ruta de hidrogenación y el dicitclohexilo es producto de la hidrogenación del CHB con un exceso de hidrógeno.

El esquema 5.1 muestra las rutas de hidrodesulfuración del DBT, donde se contemplan las dos vías por las cuales el DBT reacciona en presencia de hidrógeno, para producir hidrocarburos sin azufre: la ruta de desulfuración directa (DSD) que lleva

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

a la formación de bifenilo (BF), y la ruta de hidrogenación (HID) que da como producto principal ciclohexilbenceno (CHB).



Esquema 5.1. Rutas de hidrodesulfuración del DBT (HID - ruta de hidrogenación, DSD – ruta de desulfuración directa).

Tabla 5.7. Productos de la reacción de la HDS del DBT.

Productos	Estructura química
Bifenilo (BF)	
Ciclohexilbenceno (CHB)	
Dicalcexileno (DCH)	
Tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT)	

La tabla 5.8 muestra la relación BF/CHB, que es el cociente entre los productos principales de las dos rutas de la HDS del DBT: el BF de la desulfuración directa y el CHB producto desulfurado de la ruta de hidrogenación; relación obtenida cuando la reacción lleva un avance del 50% de conversión de DBT.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se puede observar que la selectividad de los catalizadores hacia una ruta específica se modifica radicalmente con la adición del ácido cítrico, sumada a la manipulación de la temperatura de calcinación, trayendo esto un impacto directo en la reacción, pues es una variable fácil de manipular en el proceso de síntesis.

Tabla 5.8. Selectividad de los catalizadores NiMo y NiMoAC al 50% de conversión de DBT.

Catalizador	Temperatura de calcinación (°C)	BF/CHB al 50% de conversión de DBT
NiMo(100)	100	0.76
NiMo(500)	500	0.91
NiMoAC(100)	100	3.01
NiMoAC(200)	200	1.63
NiMoAC(300)	300	0.85
NiMoAC(400)	400	0.62
NiMoAC(500)	500	0.46

Así observamos con la adición del ácido cítrico un incremento en la relación BF/CHB, lo cual indica que al agregar dicho aditivo favorecemos la DSD con respecto a la HID. Este resultado se puede atribuir a una mejor dispersión de las especies de Mo oxidadas y sulfuradas obtenidas con el uso de AC. Con respecto al efecto de la temperatura de calcinación, se observa que al ir incrementando la temperatura del tratamiento térmico, disminuye paulatinamente la relación BF/CHB hasta ser favorecida la HID sobre la DSD. Es decir, se da una inversión de la relación de rutas cuando el catalizador NiMoAC se calcina entre 200 y 300°C. Esto es sumamente importante dado que permite direccionar la reacción hacia una ruta u otra según convenga, con la manipulación adecuada de la temperatura de calcinación, una variable sencilla de manejar.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el caso de los catalizadores NiMo preparados sin AC, se observa que al modificar la temperatura de calcinación de 100 a 500°C no se modifica mucho la selectividad, mostrando ambos catalizadores preferencia por la ruta HID (figura 5.23, tabla 5.8).

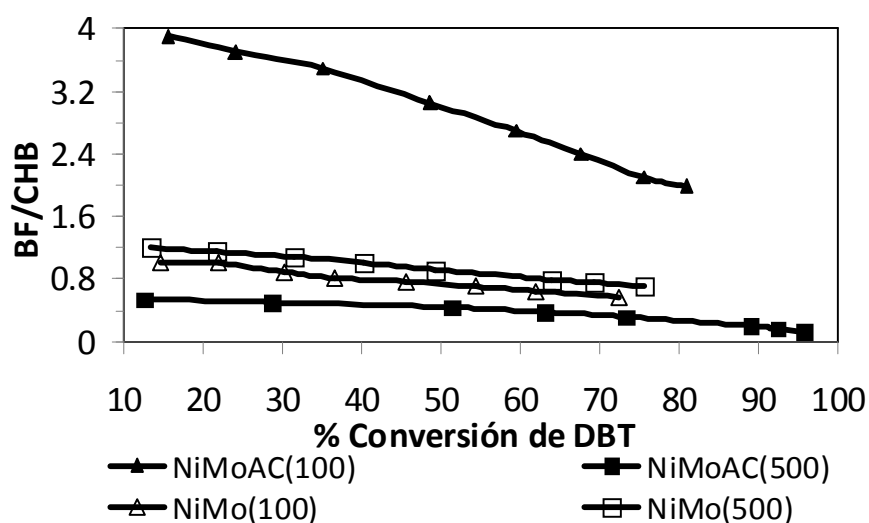


Figura 5.23. Selectividad (BF/CHB) de los catalizadores NiMoAC y NiMo calcinados a 100 ó 500 °C, en la HDS de DBT.

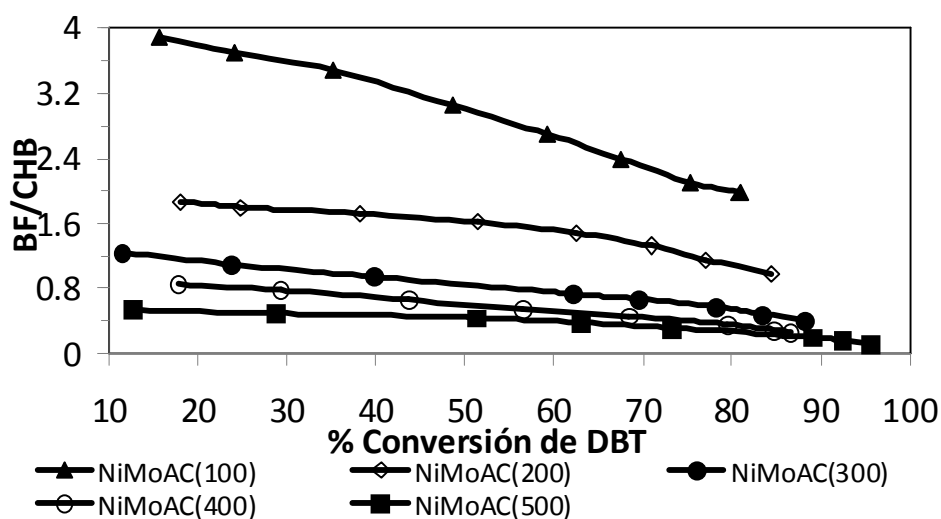


Figura 5.24. Selectividad (BF/CHB) de los catalizadores NiMoAC calcinados a diferentes temperaturas en la HDS de DBT.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados anteriores muestran el efecto considerable que la temperatura de calcinación tiene sobre la actividad y selectividad de los catalizadores preparados con ácido cítrico [37-39]. Este efecto se representa gráficamente en la figura 5.25, donde se grafican las relaciones BF/CHB y CHB/BF, respecto a la temperatura de calcinación. Se observa que a las temperaturas de calcinación menores de $\sim 270^\circ\text{C}$, el catalizador NiMoAC muestra preferencia por la ruta de DSD. Sin embargo, a temperaturas de calcinación mayores a 270°C la HID se convierte en la ruta preferencial.

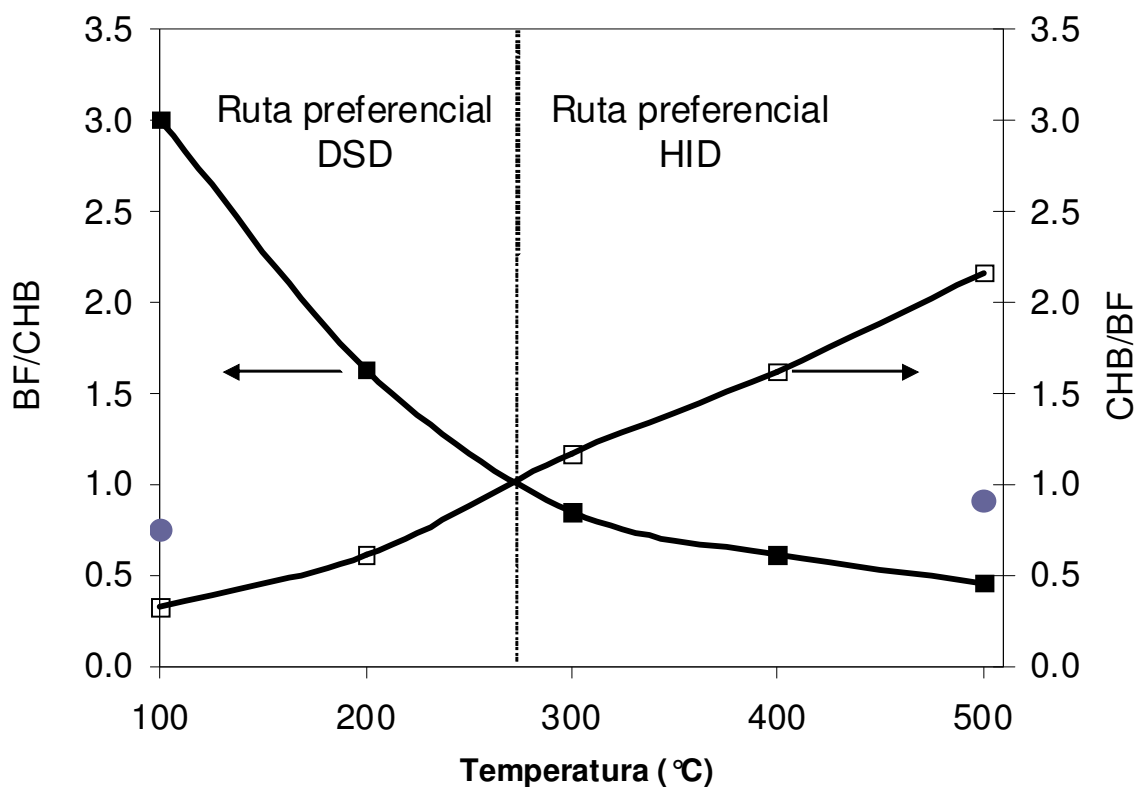


Figura 5.25. Relación de rutas de HDS del DBT para los catalizadores NiMoAC (■, □) y NiMo (●) respecto a la temperatura de calcinación.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los catalizadores NiMo se muestran en la figura 5.25 como dos puntos azules, con la idea de observar que la relación BF/CHB no se ve alterada significativamente con el incremento de la temperatura de calcinación, lo que hace el comportamiento de estos catalizadores diferentes de los de la serie NiMoAC.

6. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis, se estudió el efecto de la temperatura de calcinación en el comportamiento catalítico y en las características de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15; preparados por co-impregnación de Mo y Ni, en presencia de ácido cítrico. Los catalizadores de esta serie, denominada NiMoAC, se compararon con los catalizadores similares, preparados sin el uso del aditivo orgánico (AC). Se observaron diferencias significativas en las características y selectividad de ambas series de catalizadores (NiMoAC y NiMo).

Para los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados sin AC, se observó que las fases metálicas depositadas se aglomeran (DRX). Así en el catalizador calcinado a temperatura baja (100 °C) se detectó la presencia de la fase cristalina de $(\text{NH}_4)_4[\text{H}_6\text{NiMo}_6\text{O}_{24}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que a mayor temperatura de calcinación (500 °C) se transformó a NiMoO_4 . La formación de estas fases cristalinas no se detectó en las muestras preparadas con el uso de AC y calcinadas a diferentes temperaturas.

Los resultados de la caracterización de los catalizadores en su estado oxidado por DRS y TPR, también confirman que la adición de AC en las disoluciones que se usan para la preparación de catalizadores de Ni y Mo, resulta en el aumento de la dispersión de las especies de Mo^{6+} en coordinación octaédrica en la superficie del SBA-15 y el incremento de la proporción de especies de Mo^{6+} fáciles de reducir.

La caracterización de los catalizadores sulfurados por TEM permite concluir que el uso de AC mejora también la dispersión de partículas de la fase activa, MoS_2 . En general, las partículas observadas en los catalizadores preparados con AC fueron de menor longitud y menor apilamiento que en los catalizadores similares preparados sin el aditivo orgánico. También se notó que la temperatura de calcinación de los catalizadores NiMoAC en la etapa previa a la sulfuración afecta la morfología de las partículas de MoS_2 .

6. CONCLUSIONES

Los resultados de la evaluación de la actividad catalítica de las muestras preparadas en HDS de DBT mostraron que los catalizadores de la serie NiMoAC fueron más activos que las referencias correspondientes NiMo preparados sin el AC.

También se observó un comportamiento interesante en la selectividad de los catalizadores NiMoAC en función de la temperatura de su calcinación. A temperaturas de calcinación bajas (100 y 200°C), los catalizadores de esta serie mostraron una preferencia clara hacia la ruta de DSD. Al contrario, cuando las muestras fueron calcinadas a 300-500°C, ellas fueron más propensas para transformar el DBT vía la HID. Este comportamiento peculiar se observó solamente para los catalizadores preparados con el uso del aditivo orgánico (AC) y, probablemente, está relacionado con los cambios en las características de las especies de Mo oxidadas y sulfuradas que tienen lugar durante la eliminación del AC, principalmente en el intervalo de temperatura de 130 – 300°C.

Los catalizadores de la serie NiMo preparados sin el aditivo orgánico no sufrieron cambios significativos en su actividad y selectividad debido al cambio en la temperatura de calcinación de 100 a 500 °C.

Finalmente se puede concluir que la habilidad de los catalizadores de la serie NiMoAC para modificar su selectividad en función de la temperatura del tratamiento previo a la etapa de sulfuración ofrece la posibilidad única de ajustar las funcionalidades del catalizador de HDS hacia la hidrogenólisis e hidrogenación de las moléculas refractarias de azufre y preparar el catalizador con características acorde a las necesidades y conveniencias del proceso.

Síntesis de SBA-15

En una síntesis típica se utilizaron 4 g de Pluronic, 120 ml de solución 2M de HCl y 8.5 g de TEOS.

Las proporciones necesarias de HCl concentrado y agua destilada para obtener 120 ml de solución 2 M de HCl son:

$$0.12L \left(\frac{2\text{mol}}{1L} \right) \left(\frac{36.45\text{gHCl}}{1\text{molHCl}} \right) \left(\frac{1\text{mlHCl}}{0.985\text{gHCl}} \right) \left(\frac{100}{37} \right) = 24\text{ml de HCl concentrado}$$

en 96 ml de H₂O.

Preparación de catalizadores NiMo

Se prepararon catalizadores, con una composición en peso de 12% de MoO₃ y 3% de NiO. Para ello se determinaron las cantidades de precursores de Mo y Ni por gramo de soporte, necesarias para preparar un gramo de catalizador:

$$\left(\frac{0.12\text{gMoO}_3}{0.85\text{gSBA-15}} \right) \left(\frac{1\text{molMoO}_3}{143.9\text{gMoO}_3} \right) \left(\frac{1\text{molHMA}}{7\text{molMoO}_3} \right) \left(\frac{12359\text{gHMA}}{1\text{molHMA}} \right) \left(\frac{100}{99} \right) = 0.1749\text{gHMA/gSBA-15}$$

$$\left(\frac{0.03\text{gNiO}}{0.85\text{gSBA-15}} \right) \left(\frac{1\text{molNiO}}{74.7\text{gNiO}} \right) \left(\frac{1\text{molNitNi}}{7\text{molNiO}} \right) \left(\frac{290.81\text{gNitNi}}{1\text{molNitNi}} \right) = 0.1374\text{gNitNi/gSBA-15}$$

Donde NitNi es el nitrato de níquel hexahidratado, Ni (NO₃)₂•6H₂O.

Una vez determinada la cantidad de sales precursoras de acuerdo a la cantidad de soporte, estas deben disolverse en el volumen de impregnación correspondiente a esta misma cantidad de soporte.

7. APÉNDICES

La composición en peso de los distintos catalizadores NiMoAC es diferente, ya que al estar calcinados a diferentes temperaturas; el catalizador pierde peso conforme se calcina a temperaturas mayores (ver TGA, cap. 5.1.1). La composición de cada catalizador de la serie NiMoAC se muestra en la tabla 7.1.

Tabla 7.1. Composición de los catalizadores NiMoAC (% peso).

Catalizador	Temperatura de calc. [°C]	Soporte SBA-15 [%]	MoO ₃ [%]	NiO [%]	Ácido cítrico [%]
NiMoAC(100)	100	69.66	9.83	2.46	18.05
NiMoAC(200)	200	73.54	10.38	2.59	13.48
NiMoAC(300)	300	81.40	11.49	2.87	4.24
NiMoAC(400)	400	84.04	11.86	2.96	1.14
NiMoAC(500)	500	85.00	12.00	3.00	0.00

Volumen de impregnación

El volumen de impregnación del soporte SBA-15 fue determinado experimentalmente y resultó ser igual a 3 mL/g

$$V_{IMP} = 3 \text{ ml } H_2O / g \text{ SBA-15}$$

Cálculo del grado de reducción en TPR

Del termograma se realiza una integración del área bajo la curva que posteriormente el equipo traduce a consumo de hidrogeno y arroja el valor total de consumo experimental de H₂ utilizado para la reducción del catalizador en el intervalo de temperatura especificado. El consumo teórico para los catalizadores NiMo es 65 mL de H₂/g catalizador, que es la cantidad requerida para la reducción completa de Mo⁶⁺ A Mo⁰ y de Ni²⁺ a Ni⁰.

7. APÉNDICES

Por ejemplo para el caso del NiMo(500) es 18.61 mL/g.

$$\alpha = \frac{\text{Consumo de } H_2}{\text{Consumo teórico de } H_2}$$

Entonces sustituido y calculado el grado de reducción es:

$$\alpha_{NiMo(500)} = \frac{18.61 \text{ mL/g}}{65 \text{ mL/g}} = 0.29$$

Tarjetas del Joint Committee of Powder Diffraction Standards (JCPDS)
para la identificación de los compuestos en DRX de polvos
Fase cristalina NiMoO₄, número: 33-0948

Crystal structure			
<i>Published crystallographic data</i>			
Space group	I2/m (12)	2.727	36 -3 1 2
Crystal system	monoclinic	2.465	<1 -2 3 1
Cell parameters	a=9.509 Å b=8.759 Å	2.331	8 2 0 2 Doubly indexed line.
	c=7.6678 Å β=113.13 °	2.331	8 -3 0 3 Doubly indexed line.
Cell volume	587.31 Å ³	2.323	10 -1 3 2
Z	8	2.307	4 -4 0 2
Diffraction data			
<i>Published diffraction lines</i>			
d [Å]	Int.	hkl	Remark
			2.284 1 -4 1 1
			2.188 14 0 4 0 Doubly indexed line.
			2.188 14 4 0 0 Doubly indexed line.
			2.154 <1 2 3 1
6.19	80	1 1 0	2.094 5 3 2 1
5.5	4	0 1 1	2.09 5 -1 4 1
4.665	11	1 0 1	2.062 45 3 3 0
4.373	1	0 2 0	1.998 1 -4 1 3
4.373	1	2 0 0	1.982 3 1 4 1
4.085	3	-2 1 1	1.957 4 2 4 0 Doubly indexed line.
3.711	15	-1 2 1	1.957 4 4 2 0 Doubly indexed line.
3.513	48	-1 1 2	1.916 24 -2 0 4
3.166	5	-3 0 1	1.847 1 -5 1 2 Doubly indexed line.
3.095	100	2 2 0	1.847 1 4 1 1 Doubly indexed line.
3.002	2	2 1 1	1.836 3 -1 1 4
2.769	15	1 3 0	1.828 2 -3 1 4

Cálculo de la energía de borde

La energía de borde se calculó con el método reportado en el artículo de Weber y col. [40]. A partir del espectro UV-Vis se elabora una segunda grafica $(F(R)h\nu)^2$ en función de $h\nu$; y trazando una recta tangente a la curva resultante se obtiene en la intersección con el eje X el valor de la energía de borde (E_g).

Las constantes involucradas son $h=4.1357 \cdot 10^{-15}$ eV s (constante de Planck) y $v=c/\lambda$, donde c es la velocidad de la luz ($c=2.9972 \cdot 10^8$ m s⁻¹), y λ esta en m.

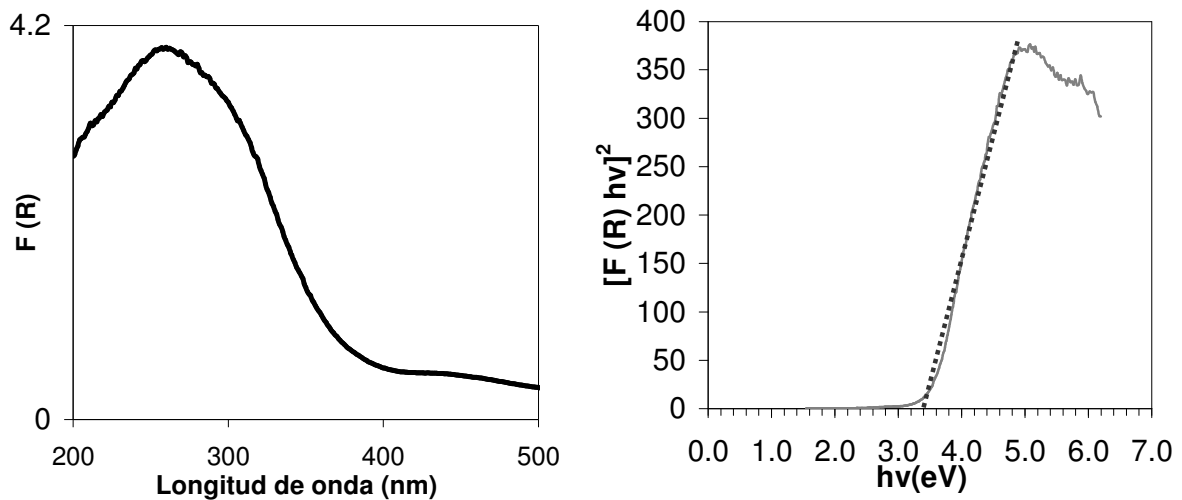


Figura 7.1. Ejemplo de cálculo de E_g para el catalizador NiMoAC(500).

El ejemplo mostrado en la figura 7.1 es para el catalizador NiMoAC(500) que tiene una energía de borde de 3.4 eV.

Cálculo del parámetro de celda y espesor de pared en DRX-a.b.

Las ecuaciones empleadas parten del fundamento de la ley de Bragg útil para explicar la difracción de un haz de rayos X en un cristal [12].

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen } \theta \dots \dots \dots (1)$$

7. APÉNDICES

Donde:

d_{hkl} = distancia interplanar

hkl = índices de reflexión de línea o índices de Miller

n = número entero (1,2,3,4...)

θ = ángulo entre el plano y el haz incidente

λ = longitud de onda del haz

Posteriormente se hace el siguiente tratamiento matemático para obtener las expresiones empleadas para los cálculos en el capítulo de resultados.

$$\text{Despejando de (1)} \quad d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\text{sen}\theta} \dots\dots\dots(2)$$

Considerando que el recíproco de d_{hkl} (d_{hkl}^*) es un vector de dos dimensiones que se define como la distancia del origen de una celda unitaria al plano (hkl), lo definimos de la siguiente forma para una celda unitaria hexagonal:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \dots\dots\dots(3) \text{ donde } a \text{ y } c \text{ son parámetros de celda}$$

El plano utilizado para los cálculos es el (100) por ser el de mayor intensidad, entonces $h=1$, $k=0$ y $l=0$, por lo cual la ec. (3) queda reducida a:

$$a_0 = \frac{2d_{(100)}}{\sqrt{3}} \dots\dots\dots(4)$$

Con el parámetro de celda a_0 y el diámetro de mesoporos de desorción se calculó el espesor de pared de los poros:

$$\delta = a_0 - D_{des} \dots\dots\dots(5)$$

8. BIBLIOGRAFÍA

1. www.imp.mx.
2. Federal Register. Rules and Regulations, Part III Environmental Protection Agency, (May 1, 2006) 71, number 83.
3. R. Zeisler, K. E. Murphy, D. A. Becker, W. C. Davis, W. R. Nelly, S. E. Long, J. R. Sieber, *Anal. Bioanal. Chem.* **386** (2006) 1137.
4. Diario Oficial de la Federación, Especificaciones de los combustibles fósiles para protección ambiental (30 de enero de 2006) pág. 64.
5. K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel. *App. Catal. A: General* **189** (1999) 205.
6. B. C. Gates, H. Topsoe, *Polyhedron*, **16** (1997) 3213.
7. M. H. Pinzon. A. Centeno, S.A. Giraldo, *Appl. Catal. A: General*, **302** (2006) 118.
8. A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz. *J. Catal.*, **220** (2003) 486.
9. S.I. Kim, S.I. Woo, *J. Catal.*, **133** (1992) 124.
10. Y.W. Chen, M.Ch. Tsai, *Catal. Today*, **50** (1999) 57.
11. M. V. Landau. *Catal. Today*, **36** (1997) 393.
12. L. Peña Hernández, “Efecto de la modificación del soporte SBA-15 con óxidos metálicos sobre la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo en hidrodesulfuración de dibenzotiofeno”, Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2009.
13. F. J. Ortega García, P. Vega Merino, H. Pasaflores Terrazas, “Una alternativa para producir diesel de ultra bajo azufre”. *Tecnol. Ciencia (IMIQ)* **21** (2006) 115.
14. F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, *Appl. Catal. A: General*, **170** (1998) 1.
15. E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today*, **39** (1997) 13.
16. J. Blanco, “Catálisis fundamentos y aplicaciones industriales”, Trillas, 1976.
17. M. Breyse, J.L. Portefaix, M. Vrinat, *Catal. Today*, **10** (1991) 489.
18. D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science*, **279** (1998) 548.

8. BIBLIOGRAFÍA

19. D. G. Valencia Mendoza, "Efecto del promotor (Ni y Co) en catalizadores de HDS soportados en materiales nanoestructurados SBA-15", Tesis de maestría, Facultad de Química UNAM, 2009.
20. R. Prins, M. Egorova, A. Rôthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasakar, P. Kukulka, *Catal. Today*, **111** (2006) 84.
21. B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martin, A. López Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Today*, **86** (2003) 73.
22. A. Ishihara, F. Dumeegnil, J. Lee, K. Mitsuhashi, E.W. Qian, T. Kabe, *Appl. Catal. A: General*, **289** (2005) 163.
23. G. C. Schuit, B. C. Gates, *Alche Journal*, **19** (1973) 417.
24. M. Pérez Torres, "Efecto de la temperatura de calcinación y tipo de soporte en el desempeño de catalizadores Ni/W", Tesis de Licenciatura, Facultad de Química, 2008.
25. O. Y. Gutiérrez Tinoco, "Nuevos materiales Ti- y Zr-SBA-15 preparados por injertado químico, caracterización y aplicación en catalizadores de HDS", Tesis de maestría, Facultad de Química, 2005.
26. H. Tøpsoe, N. Tøpsoe, O. Sorensen, R. Candia, B. S. Clausen, S. Kalesoe, E. Pedersen, *Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem. Prepr.*, **28** (1983), 1525.
27. J. V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olensen, *J. Catal.* **249** (2007) 220.
28. H. Tøpsoe, "Hydrotreating Catálisis Science and Technology", Springer-Verlag, 1996.
29. H. R. Reinhoudt, R Troost, A. D. Van Langeveld, J. A. R. Van Veen, S. T. Sie, A.J. Moulijn, *J. Catal.* **203** (2001) 509.
30. A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Yu. A. Chesalov, G.S. Litvak, A. A. Noskov, *Catal. Today*, **149** (2010) 19.
31. P. Blanchard, C. Lamonier, A. Griboval, E. Payen, *Appl. Catal. A* **322**(2007)33.

8. BIBLIOGRAFÍA

32. L. Lizama, M. Pérez, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 174 (2008) 1251.
33. K. Inamura, K. Ushikawa, S. Matsuda, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 468.
34. D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.
35. L. Y. Lizama Hoth, “Desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración preparados a partir de heteropoliácidos soportados en SBA-15 modificado con Al, Zr y Ti”, Tesis de Doctorado, Facultad de Química, 2009.
36. V. B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A. Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 28 (1999) 57.
37. J. A. R. van Veen, E. Gerkema, A.M. van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 22 (1987) 1684.
38. Y. Ohta, T. Shimizu, T. Honma, M. Yamada, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 161.
39. T. Fujikawa, H. Kimura, K. Kiriyama, K. Hagiwara, *Catal. Today* 111 (2006) 188.
40. R.S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470.