



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
(ING. QUÍMICA) – (PROCESOS)

Efecto de la adición de ácido cítrico en la actividad
catalítica para hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT de
catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃.

TESIS
QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
MAESTRO EN INGENIERÍA

PRESENTA:
ALINE VILLARREAL MEDINA

TUTOR:
DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS,
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM

MÉXICO, D.F. JUNIO 2013



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Herrera Nájera Rafael
Secretario: Dr. Cuevas García Rogelio
Vocal: Dr. Torres Mancera León Pablo
1^{er.} Suplente: Dr. Zanella Specia Rodolfo
2^{do.} Suplente: Dr. Ramírez Solís Jorge Fernando

Lugar o lugares donde se realizó la tesis: UNIDAD DE INVESTIGACIÓN EN CATÁLISIS, UNICAT, LABORATORIO 225, DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.

TUTOR DE TESIS:

DR. JORGE FERNANDO RAMÍREZ SOLÍS

FIRMA

MÉXICO, D. F. JULIO 2013

AGRADECIMIENTOS

A mi familia, a todos y cada uno de ellos por apoyarme en las buenas y en las malas durante estos dos años. Un agradecimiento especial a Angela, Rodrigo y Angélica por inspirarme a ser mejor.

A todas aquellas personas que a lo largo de mi vida han sido un apoyo y una inspiración.

A la Dra. Perla Castillo por todos sus consejos y enseñanzas que me han permitido ser una mejor persona a nivel profesional y personal.

Al Dr. Jorge Ramírez por confiar en mí, por todos los aportes y ayuda a mi trabajo y formación.

Al Dr. Rogelio Cuevas y a la Dra. Aída Gutiérrez por la ayuda en la parte experimental de este trabajo, por su paciencia, buen humor y disposición para trabajar que han dejado una huella en mí.

Al Dr. Luis Cedeño Caero por su ayuda en los experimentos de TPS, y por su compañía en el laboratorio.

A mis amigos y compañeros de la maestría: Nohemí, Edgar, Rodrigo, David, Marce, Antonio Vila, Victor, Sandra. Así como a mis maestros de los cuales he aprendido mucho y espero seguir contando con su amistad.

A los sinodales que con sus comentarios y correcciones contribuyeron a enriquecer este trabajo.

Al CONACYT por la beca para realización de estudios de maestría.

Al fondo CONACyT-SENER Proyecto – 116003 y al proyecto DGAPA PAPIIT-IN114112 por el apoyo financiero.

A la Facultad de Química de la UNAM por permitirme ser parte de esta gran institución.

RESUMEN

Para reducir la cantidad de azufre en diésel y cumplir con la legislación existente, es necesario eliminar las moléculas más refractarias hacia la hidrosulfuración, como los dibenzotiofenos sustituidos con grupos alquilo en posiciones 4 y 6 (por ejemplo el 4,6-dimetildibenzotiofeno). Estos compuestos, están impedidos estéricamente para que el átomo de azufre interactúe con el sitio catalítico. La desulfuración de moléculas como el 4,6-dimetildibenzotiofeno sólo se puede lograr creando catalizadores de hidrosulfuración con alta capacidad para hidrogenar primero los anillos aromáticos de la molécula para después, llevar a cabo el rompimiento de los enlaces C-S.

Los catalizadores típicos de hidrosulfuración son sulfuros de Mo promovidos con Ni o Co soportados sobre alúmina. La actividad de estos catalizadores puede incrementarse regulando la interacción fase activa soporte y utilizando un aditivo que maximice la promoción del Mo por el níquel. Por ello, en el presente trabajo se prepararon catalizadores NiMo soportados sobre alúmina parcialmente recubierta con sílice para reducir la interacción metal-soporte y se utilizó en la preparación del catalizador ácido cítrico con el objeto de lograr una alta incorporación de átomos de Ni en los bordes de los cristallitos de sulfuro de molibdeno y maximizar de este modo la promoción. Mediante el uso de técnicas de caracterización como la adsorción de moléculas sonda (CO) analizada por espectroscopia de infrarrojo, se evaluó el número y tipo de sitios activos (promovidos y no promovidos). Estos resultados se correlacionaron con las mediciones de actividad catalítica para investigar el efecto que sobre la actividad catalítica tiene la modificación del soporte de alúmina con sílice y la incorporación del ácido cítrico en los catalizadores según el método de adición de éste: impregnación simultánea o postratamiento.

Los resultados obtenidos muestran que la actividad catalítica se incrementa al recubrir parcialmente el soporte de alúmina con sílice y que el ácido cítrico interactúa de forma diferente con los componentes del catalizador según el método de adición. Los catalizadores preparados por impregnación simultánea tuvieron una menor actividad intrínseca que aquellos preparados por el método de postratamiento. Estos últimos tienen una mayor actividad a pesar de su menor dispersión, lo que sugiere que la mejora en la actividad se debe a la creación de catalizadores con un mayor apilamiento en los cristales de sulfuro de molibdeno, resultado que es congruente con la alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación observada en la hidrosulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

ABSTRACT

To reduce the amount of sulfur in diesel and satisfy the existing legislation, it is necessary to eliminate even the most refractory molecules, such as dibenzothiophenes and alkyl-substituted dibenzothiophenes (for example 4,6-dimethyldibenzothiophene). These compounds are sterically hindered so that the sulfur atom cannot interact with the catalytic site. Desulfurization of molecules such as 4,6-dimethyldibenzothiophene can only be achieved by creating hydrodesulfurization catalysts with high capacity to hydrogenate first aromatic rings of the molecule and then break the C-S bonds.

Typical hydrodesulfurization catalysts are made of molybdenum sulfide promoted with Ni or Co supported on alumina. The activity of these catalysts can be increased regulating the interaction of the active phase with the support and using an additive which maximizes the promotion of molybdenum by nickel. Therefore, in this study we prepared NiMo catalysts supported on alumina partially coated with silica to reduce the metal-support interaction and we added citric acid in the preparation to achieve a high incorporation of Ni atoms in the edges of molybdenum sulfide crystallites and thereby maximize promotion. By using techniques such as characterization of probe molecules (CO) analyzed by infrared spectroscopy, we assessed the number and type of active sites (promoted and non promoted). These results were correlated with catalytic activity measurements, to investigate the effect of the modification of the support and the addition of citric acid in the catalysts, according to two methods: simultaneous impregnation and posttreatment.

The results showed that the catalytic activity increased and that citric acid interacted differently with the catalyst components according to the method of addition. The catalysts prepared by simultaneous impregnation had a lower intrinsic activity than those prepared by the method of posttreatment. This catalyst also had a higher activity despite their lower dispersion, suggesting that the improvement in activity is due to the creation of catalyst with improved stacking in the molybdenum sulfide crystals, a result consistent with the high selectivity hydrogenation path observed in the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene.

ÍNDICE

1. Introducción.....	1
1.1. Dificultades de la hidrodesulfuración profunda.....	2
1.2 Catalizadores de hidrodesulfuración.....	4
1.3 Uso de agentes quelantes	6
Referencias del Capítulo 1.....	9
2. Antecedentes	11
2.1. Estructura de la fase activa en catalizadores de HDS	11
2.2. Soportes mixtos para catalizadores de HDS	13
2.3 Estudios previos sobre el uso de agentes quelantes en catalizadores de HDS..	14
Referencias del Capítulo 2	16
3. Desarrollo experimental	18
3.1. Preparación de soporte	18
3.2 Preparación de los catalizadores	19
3.2.1. Catalizadores sin ácido cítrico	19
3.2.2. Catalizadores con ácido cítrico	20
3.3 Características y composición de los catalizadores preparados	21
3.4 Activación de los catalizadores (Sulfuración)	21
3.5 Evaluación de la actividad catalítica	22
3.6 Medición de área superficial y volumen de poros	23
3.7 Análisis Termogravimétrico	24

3.8 Espectroscopia de Infrarrojo	25
3.9 Sulfuración a temperatura programada	26
Referencias del Capitulo 3	28
4. Resultados y discusión de resultados	29
4.1 Soluciones acuosas. Diagramas de predominio	29
4.2 Área superficial y volumen de poros	31
4.3 TGA - Análisis termogravimétrico	36
4.4 Pruebas de actividad catalítica	40
4.5 Análisis de las rutas de reacción para la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT	42
4.6. Espectroscopia de Infrarrojo	45
4.6.1. Espectroscopia de Infrarrojo región de OH	46
4.6.2. Adsorción de CO	47
4.6.3 Obtención del turnover frequency (TOF)	50
4.6.4. Estimación de la dispersión mediante espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido	51
4.7. Sulfuración a temperatura programada (TPS)	53
4.8. Actividad catalítica de catalizadores sulfurados diferentes rapideces de calentamiento	55
Referencias del Capítulo 4	57
5. Conclusiones.....	58
Apéndice 1.	60
Apéndice 2.	67

INTRODUCCIÓN

En la actualidad el ser humano acepta su responsabilidad frente a los problemas que puede ocasionar el desarrollo, por ejemplo: la contaminación derivada del uso del petróleo y sus derivados como combustibles.

Al realizarse la combustión de los derivados del petróleo los compuestos azufrados presentes (mercaptanos, tiofeno, benzotiofeno, etc.) producen óxidos de azufre, estos óxidos se convierten en la atmósfera en contaminantes como el H_2SO_4 componente de la lluvia ácida (1).

Tomando esto en cuenta y con el propósito de disminuir el impacto dañino causado por el uso de combustibles fósiles, distintos gobiernos han endurecido las normas que regulan la cantidad de azufre en las gasolinas y el diesel. En México la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-2005 establece que desde el año 2009 las gasolinas deben tener un promedio de 30 ppm de azufre y el diesel de 15 ppm como máximo.

Uno de los problemas que se tienen para alcanzar estas regulaciones es el incremento en el contenido de azufre en los petróleos extraídos en el mundo entero (2) como se muestra en la Figura 1 y en especial en México, donde el principal activo de extracción es Ku-Maloop-Zaap con una gravedad API de menos de 10 grados y un contenido de azufre del 5.01% en promedio (3).

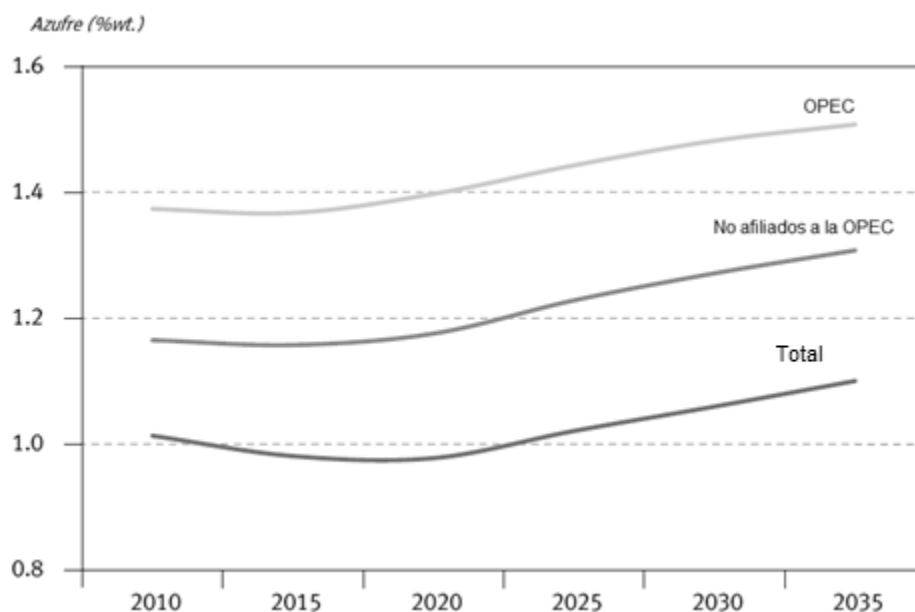


Figura 1. Evolución del contenido de azufre a nivel mundial. Datos tomados del World Oil Outlook 2011 (4).

Tomando en cuenta el aumento en el contenido de azufre en el petróleo, es indudable que para cumplir la regulación existente es necesario contar con mejores catalizadores de hidrodesulfuración, capaces de alcanzar las regulaciones establecidas.

Dificultades de la hidrodesulfuración profunda

En los destilados del petróleo existen moléculas de diversa reactividad hacia la hidrodesulfuración. Esta reactividad está relacionada con su aromaticidad y con el número de grupos alifáticos sustituidos en la molécula. En la Figura 2 se muestra una relación cualitativa entre las distintas moléculas azufradas, su tamaño y reactividad.

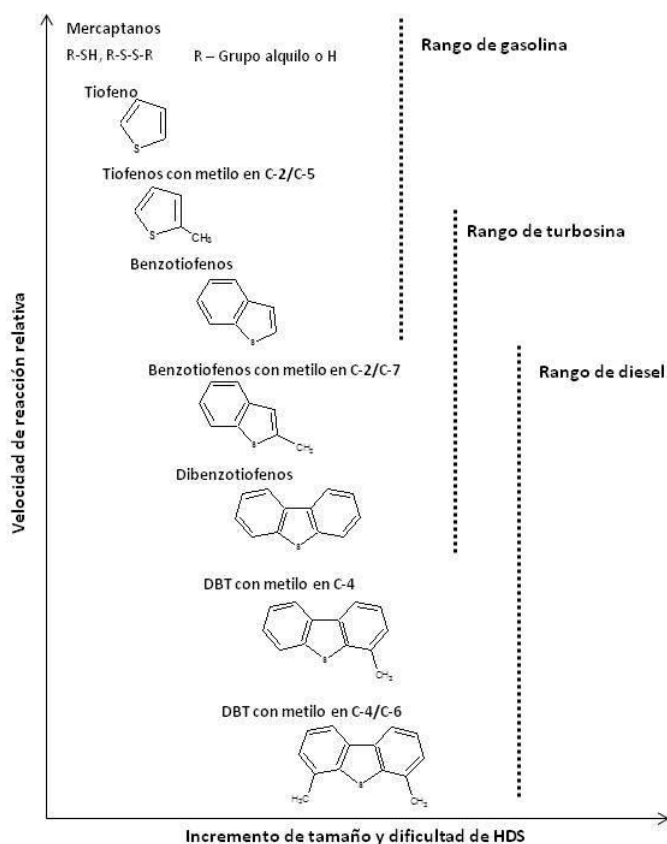


Figura 2. Velocidad de reacción relativa en HDS para distintas moléculas azufradas en función de su tamaño, adaptado de (5).

Se ha demostrado que las especies azufradas que permanecen en corrientes con un contenido de azufre menor a 500 ppm son dibenzotiofenos sustituidos con metilos. Estos compuestos, de los

cuales el 4,6-DMDBT es representativo, son muy difíciles de desulfurar debido a su impedimento estérico (6).

El efecto del impedimento estérico es evidente al analizar las rutas de la reacción de hidrodesulfuración de estas moléculas, mientras que el tiofeno, que no tiene impedimento estérico, reacciona casi únicamente mediante la ruta de desulfuración directa (DDS) , el dibenzotiofeno y el 4,6-DMDBT reaccionan por dos rutas principales con diferente selectividad. En la Figura 3 se muestra el esquema de reacción para el dibenzotiofeno (DBT) y en la Figura 4 para el 4,6-DMDBT (7).

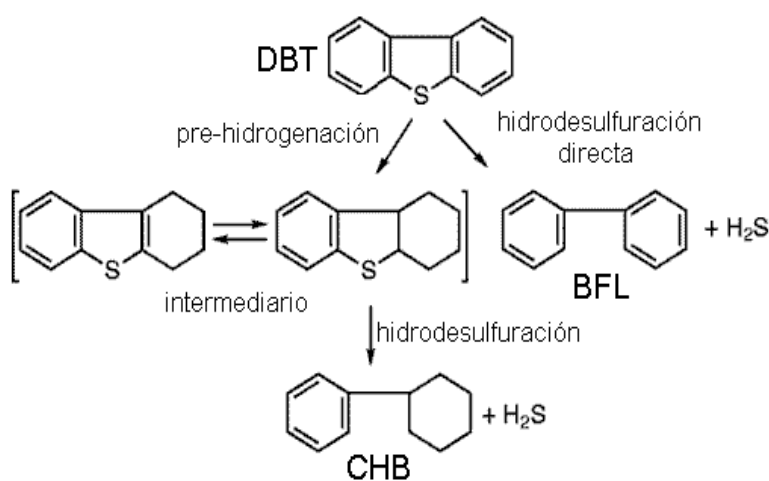


Figura 3. Principales rutas de reacción para la hidrodesulfuración del DBT.

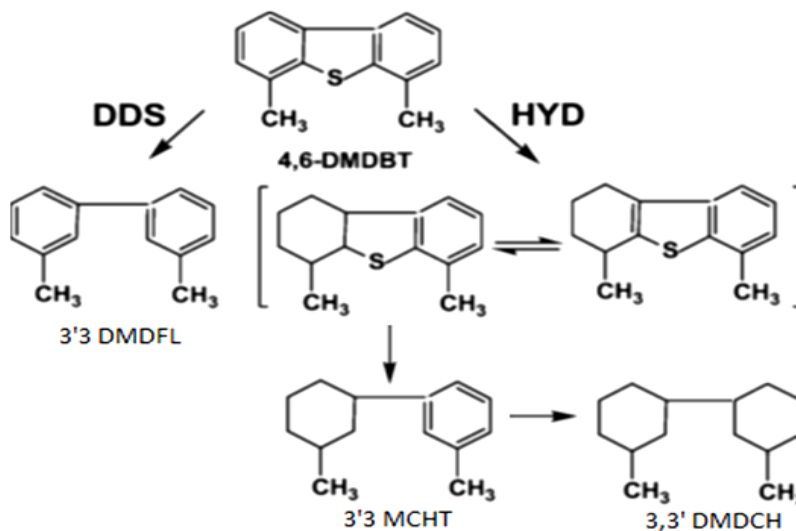


Figura 4. Principales rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, DDS (desulfuración directa) y HYD (hidrogenación).

La ruta de desulfuración directa (DDS) para moléculas de dibenzotiofeno y dibenzotiofeno sustituido nos lleva a formación de difenilos, mientras que la ruta de hidrogenación (HYD) involucra la pérdida del doble enlace de uno de los anillos bencénicos produciendo tetrahidrodibenzotiofeno, el cual es posteriormente desulfurado a ciclohexilbenceno (8).

Diversas investigaciones han demostrado que el dibenzotiofeno prefiere a la ruta de desulfuración directa, mientras que los dibenzotiofenos sustituidos reaccionan, principalmente, por la ruta de hidrogenación (9) (10) (11). De acuerdo con la literatura, al producir el intermediario hidrogenado se cambia la configuración espacial de la molécula de manera que se puede acceder al azufre previamente impedido estéricamente (12).

Por este motivo, cualquier mejora en la ruta de hidrogenación incrementa la actividad de hidrodesulfuración para la eliminación de 4,6-DMDBT. Se ha mostrado que la incorporación de níquel promueve la hidrogenación mucho más significativamente que el Co (uno de los dos promotores más usados en la HDS) (13), sin embargo ya que los máximos de actividad de HDS se obtienen a las mismas cargas promotor/(promotor+Mo) se puede suponer que todas estas reacciones ocurren en los mismos tipos de sitios, de los cuales se hablará a continuación, y la diferencia reside más bien en los mecanismos de reacción y diferencias en los pasos limitantes (14).

Catalizadores de hidrodesulfuración

Tradicionalmente se han utilizado catalizadores de MoS₂ promovidos con Co o Ni y soportados en alúmina como catalizadores para hidrodesulfuración.

Para explicar la actividad de estos catalizadores se han propuesto varios modelos, de los cuales el modelo Co(Ni)-Mo-S propuesto por Tøpsoe, et. al. (15) es el más ampliamente utilizado para explicar la naturaleza y propiedades de los sitios catalíticos. Este modelo explica como los átomos de promotor se intercalan en los cristales de MoS₂ y propone que los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados de Mo que se encuentran en esquinas y bordes de los cristales de la fase Co(Ni)-Mo-S.

Recientemente, el mismo Tøpsoe haciendo uso de la microscopía electrónica de tunelaje demostró la existencia otro tipo de sitios que tienen carácter metálico y están ubicados

adyacentes al borde en el plano basal de un cristal de MoS₂, los experimentos se realizaron en un cristal de MoS₂ soportado en oro. Estos sitios son capaces de llevar a cabo la hidrogenación (16), por lo tanto un mayor número de estos sitios resulta en una actividad para HDS de 4,6-DMDBT mayor.

En catalizadores soportados se ha reportado la presencia de dos tipos de fases, mostradas en la Figura 5:

a) La llamada tipo I que se caracteriza por tener una fuerte interacción con el soporte. Típicamente se encuentran en estructuras cristalinas de una sola capa de MoS₂. Este tipo de fase se encuentra, por ejemplo en alúmina donde se forman enlaces Mo-O-Al, los cuales provocan que se incremente la dificultad de sulfuración del Mo.

b) La fase tipo II, por el contrario, no presenta enlaces con el soporte lo que facilita la sulfuración del Mo. Se ha encontrado que esta fase es favorece la hidrogenación y se encuentra principalmente en cristales de más de una capa de MoS₂, aunque se ha sugerido su presencia en soportes con interacciones bajas como la sílice o el carbón (17).

Sin embargo, controlando cuidadosamente la preparación del catalizador es posible obtener sitios tipo II en cristales de una sola capa de apilamiento (18)- (19).

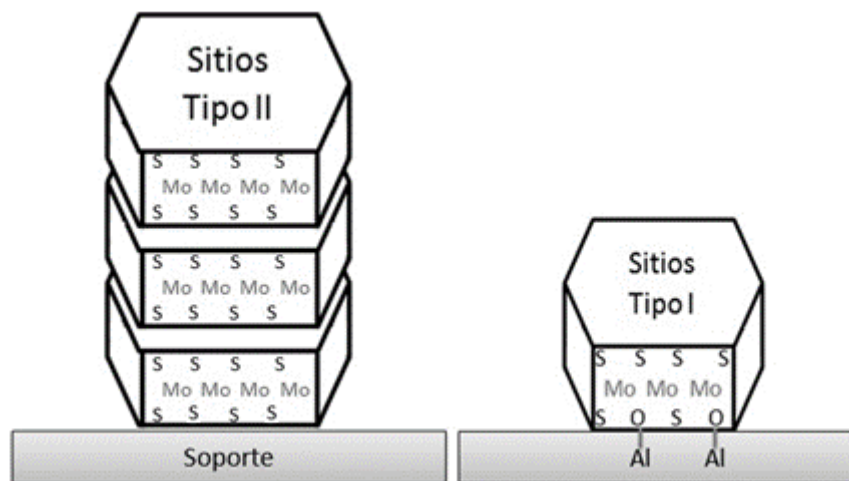


Figura 5. Sitios tipo I y tipo II

Recientemente se ha observado que una de las maneras de obtener los sitios tipo II, anteriormente mencionados, es agregando al soporte otro material capaz de disminuir las

interacciones del metal con la alúmina. En la literatura se reportan algunos de los métodos utilizados para lograr modificar éstas interacciones como: utilizar soportes distintos a la alúmina como carbón, titania y zirconia (20), o bien combinar alguno de los óxidos anteriores con alúmina en distintas proporciones (21) (22) (23). Ya que el tipo de soporte es sumamente relevante para los catalizadores de HDS, el uso de soportes mixtos ha sido estudiado ampliamente. El método de “deposición en solución” de SiO_2 sobre alúmina ha demostrado ser capaz de disminuir la dispersión del molibdeno debido a la sustitución de grupos OH reactivos (21) de la alúmina.

Uno de los métodos de incorporación de SiO_2 a la alúmina, el depósito en solución, ha demostrado ser capaz de eliminar la mayor parte de los OH tetraédricos, lo que disminuye la interacción del soporte con la fase activa facilitando la sulfuración de las especies oxidadas de Mo presentes en el catalizador (24).

Uso de agentes quelantes

Otro de los métodos para disminuir la interacción entre el soporte y la fase activa es el uso de agentes quelantes. Entre los más importantes se encuentran EDTA, CyDTA, ácido nitrilotretacético y ácido cítrico, estos han demostrado aumentar la actividad de los catalizadores de HDS, en algunos casos. Sin embargo, no se ha logrado explicar totalmente el papel de estos agentes durante la preparación de los catalizadores.

Uno de los efectos de la adición de quelantes a los catalizadores de HDS se encontró realizando análisis de TPS (sulfuración a temperatura programada). Se observó que la temperatura de sulfuración de los metales promotores aumenta al adicionar un agente quelante, logrando que la sulfuración del metal promotor se lleve a cabo después o al mismo tiempo que la del Mo (25) (26), lo cual disminuye la probabilidad de que el promotor forme una fase individual y favorece la formación de la fase Co-Mo-S.

Sin embargo, estos estudios han sido realizados utilizando EDTA, NTA y en algunos casos CyDTA (27), y no se encuentran en la literatura estudios similares utilizando ácido cítrico como agente quelante.

Otro efecto de la adición de agentes quelantes a los catalizadores de HDS es el aumento de la dispersión de los cristales de MoS_2 en el catalizador (28). Para el caso del ácido cítrico, el efecto en

la dispersión depende si el catalizador es promovido o no y del método de preparación. En catalizadores no promovidos el uso de ácido cítrico disminuye la dispersión cuando se agrega mediante el método de impregnación simultánea; pero, aumenta si se utiliza el método de postratamiento (29). Por otro lado, para catalizadores CoMo preparados con ácido cítrico en la disolución impregnante se mejoró la dispersión en un 50%, esta mejora ha sido atribuida a la presencia de un complejo superficial Mo/ácido cítrico (30).

En un artículo reciente, publicado por Klimova, et. al., se descarta la presencia de cualquier complejo formado entre el ácido cítrico y los metales presentes en el catalizador. Además, se sugiere que el efecto del ácido cítrico es debido al incremento de la viscosidad de estas soluciones durante el secado, lo que impide la redistribución de productos durante la etapa de secado (31).

Los estudios sobre el efecto del ácido cítrico en la actividad de catalizadores NiMo son escasos y no explican el papel del ácido cítrico en la formación de sitios tipo II en los catalizadores el propósito de este trabajo es proporcionar una explicación detallada de los efectos del ácido cítrico en la preparación de catalizadores NiMo soportados en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que ha demostrado ser un soporte capaz de promover por sí mismo la creación de sitios más activos para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT (24).

En estudios anteriores se ha encontrado que la actividad catalítica en catalizadores preparados con ácido cítrico depende principalmente de la cantidad de ácido cítrico adicionado (32), del método de incorporación (30) y del método de secado y/o calcinado (31) (33).

En este trabajo se evaluará el efecto de la relación Ni/ácido cítrico en la actividad catalítica para catalizadores preparados por impregnación simultánea. Además se evaluarán los efectos del método de adición del ácido cítrico preparando catalizadores por el método de impregnación simultánea y postratamiento.

Con el fin de identificar la actividad y el número de sitios activos, se estudiarán estos catalizadores analizando la adsorción de CO por FTIR que ha demostrado ser una herramienta eficaz para medir y diferenciar los sitios activos presentes en catalizadores NiMo y CoMo, en base a estas mediciones se obtendrá la actividad intrínseca por sitios catalítico expresada por el Turnover Frequency (TOF).

Como se mencionó anteriormente los cristales de MoS_2 en los cuales no se tienen enlaces Mo-O-Al son más activos en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT, estos cristales totalmente sulfurados se pueden obtener controlando la temperatura y rapidez de calentamiento durante la sulfuración, con esta motivación se evaluará la actividad catalítica para diferentes rampas de calentamiento en la sulfuración y se analizará la sulfuración mediante experimentos de sulfuración a temperatura programada.

En resumen, los objetivos de este trabajo son:

- ✓ Evaluar el efecto de la relación Ni/ácido cítrico en la actividad de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃.
- ✓ Evaluar el efecto del método de preparación (forma de incorporación del promotor) en la actividad catalítica.
- ✓ Evaluar y analizar el efecto del método de sulfuración en la actividad catalítica de catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃.
- ✓ Analizar el número y tipo de sitios activos formados al agregar ácido cítrico.
- ✓ Analizar cuál es la correlación entre el número y tipo de sitios activos y la actividad de los catalizadores en la desulfuración del 4,6-DMDBT.

Referencias

1. Wiesner, W. W. Azufre en combustibles. El Universo. 10-Enero-2012.
2. C. Song, X. Ma, Appl. Catal. B. 41 (2003) 207-238.
3. Rodríguez, Valverde, Diseño de una unidad de hidrosulfuración profunda de diesel: Evaluación de catalizadores con base en alúmina sintetizada por métodos alternativos. Universidad Autónoma Metropolitana. México, 2008.
4. OPEC. World Oil Outlook 2011. 2011. p. 289.
5. C. Song, Catal. Today 86 (2003) 211-263.
6. M. Daage, R. R. Chianelli, J. of Catal. 149 (1994) 414-427.
7. D. D. Whitehurst, H. Farag, T. Nagamasaku, K. Sakarishi, I. Mochida, Catal. Today 45 (1998) 299-305.
8. A. Stanislaus, A. Marafi, M. Rana, Catal. Today 153 (2010) 1-68.
9. N. Kagami, B. Vogelaar, A. D. van Langeveld, J. A. Moulijn, Appl. Catal. A: Gen. 293 (2005) 11-23.
10. W. Huamin, R. Prins, J. of Catal. 264 (2009) 31-43.
11. F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, J. of Catal. 191 (2000) 409-422.
12. G. Pérot, Catal. Today 86 (2003) 111-128.
13. M. Brémaud, L. Vivier, G. Pérot, V. Harlé, C. Bouchy, App. Catal. A: Gen. 289 (2005) 44-50.
14. M. Badawi, L. Vivier, G. Pérot, D. Duprez, J. of Molecular Catal. A: Chem. 293 (2009) 53-58.
15. H. Topsøe, B. S. Clausen, F. E. Massoth. Hydrotreating Catalysis—Science and Technology. Springer Verlag, Berlin, 1996 Vol. 11.
16. J. V. Lauritsen, M. Nyberg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, J. of Catal. 224 (2004) 94-106.
17. Y. Okamoto, K. Ochai, M. Kawano, K. Kobayashi, T. Kubota, App. Cat. A 226 (2002) 115.
18. S. Eijsbouts, L. C. A. van den Oetelaar, R. R. van Puijenbroek, J. of Catal. 229 (2005) 352-364.
19. A. Carlsson, M. Brorson, H. Topsøe, J. of Catal. 227 (2004) 530-536.

20. M. Breyse, P. Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat. *Catal. Today* 83 (2003) 5-16.
21. G. Muralidhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity. *Catal. Today* 86 (2003) 45–60.
22. Y. Okamoto, M. Breyse, G. Murali Dhar, C. Song. *Catal. Today* 86 (2003) 1-288.
23. M.S. Rana, J. Ramirez, A. Gutierrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S.K. Maity. *J. of Catal.* 246 (2007) 100-108.
24. Chicas Reyes, Angélica. Desarrollo de catalizadores de hidrotratamiento NiMoP soportados en alúmina recubierta por sílice. El Autor, 2007. Tesis de licenciatura-Ingeniería Química- UNAM.
25. K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Catal. Today* 20 (2006) 1777.
26. L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. of Catal.* 197 (2000) 26-33.
27. L. Medici, R. Prins, *J. of Catal.* 163 (1996) 38-49.
28. T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today*, 45 (1998) 271-276.
29. R. Nino Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto. *Appl. Catal. A: Gen.* 374 (2010) 228-236.
30. R. Nino Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, *Appl. Catal. A: Gen.* 360 (2009) 130-136.
31. T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito. *J. of Catalysis* 304 (2013) 29-46.
32. J. Escobar, M. C. Barrera, J. A. de los Reyes, J. A. Toledo, V. Santes, J. A. Colín, *J. of Molecular Catal. A: Chem.* 287 (2008) 33–40.
33. A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Chesalov, A. Yu, G. S. Litvak, A. S. Noskov ., *Catal. Today* 149 (2010) 19–27.

ANTECEDENTES

Estructura de la fase activa en catalizadores de HDS

Los catalizadores de HDS son tradicionalmente compuestos de sulfuro de molibdeno (o tungsteno) soportado en alúmina al cual se agregan otros metales de transición como Ni o Co para mejorar su actividad.

En los catalizadores de HDS el MoS_2 se encuentra en forma de cristales con estructura laminar, en la cual los átomos de azufre y de molibdeno se intercalan como se muestra en la Figura 6.

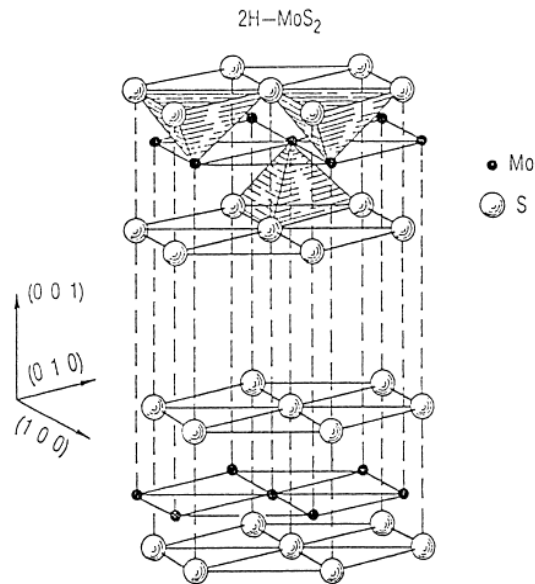


Figura 6. Representación de la estructura hexagonal del MoS_2 (1).

Dentro de cada capa de MoS_2 , cada Mo^{4+} está unido a seis S^{2-} , en una coordinación trigonal. En la literatura se encuentra que cada una de estas capas soportadas en alúmina mide alrededor de 3.5 nm (1).

Se ha propuesto que para catalizadores no promovidos los sitios activos se identifican con los sitios coordinativamente insaturados o CUS que se encuentran en iones de Mo con vacantes de azufre. Estos sitios se encuentran en las esquinas y bordes del MoS_2 . (2)

La relación entre la cantidad de sitios de borde y la actividad de HDS ha sido ampliamente demostrada mediante estudios de adsorción de O_2 y CO (3), además de la medición de los sitios CUS realizada por Knözinger mediante la técnica de espectroscopia de correlaciones angulares perturbadas (PAC) en 1995 (4).

Por otro lado, el equipo de Topsøe identificó mediante espectroscopia Mossbauer in situ, EXAFS e IR la existencia de la fase Co-Mo-S (5) en catalizadores promovidos. En esta fase los átomos del promotor se localizan en los bordes de los cristales de MoS_2 en el mismo plano que el Mo como se muestra en la figura. Estas estructuras también se encuentran los catalizadores promovidos con níquel dando lugar a la fase Ni-Mo-S.

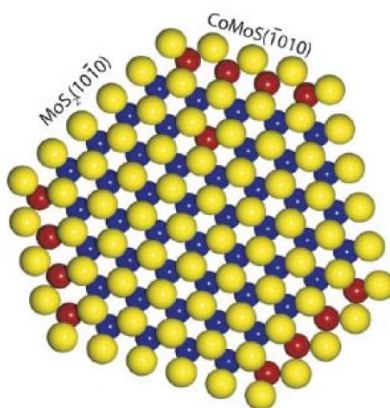


Figura 7. Representación esquemática de la fase Co-Mo-S (Bolas amarillas azufre, rojos cobalto y azules Mo) (6)

Como se dijo anteriormente el modelo Co-Mo-S es el más ampliamente utilizado, aún cuando en la literatura se encuentran otras explicaciones al efecto promotor. Por ejemplo, Harris y Chianelli proponen que el efecto promotor del níquel o cobalto es electrónico, y se debe a que los metales promotores (Co y Ni) pueden donar electrones aumentando el número de electrones en el orbital 4d del Mo. Esto provoca que los enlaces Mo-S se debiliten y las vacantes aniónicas se creen con mayor facilidad (7).

Topsøe, et. al. también observaron en estudios posteriores que al eliminar las interacciones entre la fase activa y el soporte se obtenían estructuras con una mayor actividad catalítica, a estas estructuras las llamo fase tipo II, en contraparte a la fase tipo I de menor actividad catalítica (5)

En un intento por comprender como se pueden crear sitios tipo II y haciendo uso de la microscopia electrónica de tunelaje se descubrió un nuevo tipo de sitios a los que se llamó "sitios BRIM". Estos

sitios se encuentran localizados adyacentes a las orillas en el plano basal de cristales de MoS_2 y tienen un carácter fuertemente metálico, gracias a este carácter son capaces de unirse a las moléculas azufradas y si se encuentra hidrogeno en un sitio adyacente se puede llevar a cabo una reacción de hidrogenación (5).

Otra ventaja de los sitios BRIM es que no son envenenados por H_2S , lo que explica porque las reacciones de HYD no son inhibidas debido a la presencia de H_2S , lo que explica la falta de inhibición de las reacciones de hidrogenación por la presencia de H_2S (5).

La conexión entre la mayor actividad catalítica observada en los catalizadores con sitios tipo II y sitios BRIM se demostró utilizando cálculos de DFT (teoría del funcional de la densidad). Se encontró que los enlaces Mo-O al soporte típicos de sitios tipo I (baja actividad) disminuyen en gran medida el carácter metálico de los sitios BRIM, lo que afecta su capacidad para llevar a cabo reacciones de hidrogenación (8).

Es por este motivo que los métodos de preparación de catalizadores de HDS se enfocan en promover la formación de sitios tipo II, y además con el propósito de crear el mayor número de sitios activos posibles, se prefiere que estos sitios tipo II se encuentren en estructuras con de MoS_2 de una sola capa. Uno de los métodos para lograrlo es el uso de soportes mixtos.

Soportes mixtos para catalizadores de HDS

La importancia del soporte en los catalizadores de HDS ha sido establecida ampliamente en la literatura (9). Tradicionalmente, la alúmina ha sido usada como soporte debido a que su uso contribuye a una buena dispersión de la fase activa además de poseer gran estabilidad térmica y buenas propiedades mecánicas, la desventaja de esta son las fuertes interacciones con el Mo y la formación de enlaces Mo-O-Al (10).

Por el contrario, soportes como el SiO_2 no interactúan fuertemente con la fase sulfurada y tienen gran área superficial pero la dispersión alcanzada es muy baja (9). Con el propósito de combinar las mejores propiedades de ambos soportes se ha propuesto la utilización de soportes mixtos SiO_2 - Al_2O_3 .

Se sabe que los grupos OH tetraédricos de la alúmina favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación de los catalizadores, formando enlaces Mo-O-Al que no se eliminan durante el procedimiento de sulfuración (11).

Por este motivo, se ha propuesto modificar la superficie de la Al_2O_3 con SiO_2 disminuyendo la cantidad de OH s tetraédricos (12), lo que disminuirá la interacción de la fase activa con el soporte. En la literatura se reportan dos métodos para lograrlo: el depósito en solución y el depósito de vapor químico.

En el depósito en solución, el SiO_2 se obtiene a partir de TEOS, el cual es disuelto en un sistema anhidro, por ejemplo en etanol. La ventaja de este método es que se lleva a cabo a bajas temperaturas, pero el recubrimiento alcanzado es menor que con el depósito de vapor químico.

El soporte obtenido ha mostrado ser térmicamente estable ya que se forma un enlace Si-O-Al, además el área superficial y el volumen de poros de este soporte permanece casi constante con respecto a la alúmina (13)

Tomando esto en cuenta en el presente trabajo los catalizadores preparados están soportados en SiO_2/Al_2O_3 con un contenido de SiO_2 del 6% en peso, que corresponde a un recubrimiento superficial de la alúmina del 13% (determinado mediante mediciones de punto isoeléctrico, lo que significa que se tiene aproximadamente una monocapa de SiO_2 en el soporte) (14) (15).

Estudios previos sobre el uso de agentes quelantes en catalizadores de HDS

Otro de los métodos utilizados para promover la formación de sitios tipo II en catalizadores de HDS es el uso de agentes quelantes, entre los que destacan el EDTA, NTA, CyDTA y ácido cítrico. Ya que estas moléculas forman quelatos cuando se unen con los metales la presencia de estos agentes quelantes se espera que afecte la estructura del Ni ó Co y el Mo durante la preparación del catalizador.

Pero no todos los agentes quelantes modifican la actividad de igual manera. En la literatura se reporta que la relación entre la actividad catalítica y la cantidad de agente quelante/metal tiene un máximo dependiendo del tipo de agente quelante. Esto sugiere la interacción del metal y el agente quelante durante la impregnación del catalizador (16) (17). Esta interacción está

relacionada con la constante de acomplejamiento propia de cada sistema agente quelante-metal a un determinado pH (18) (19).

Cuando se usan quelantes, el método de secado y calcinado no puede superar la temperatura de descomposición del mismo y el paso de calcinación antes de la sulfuración debe ser omitido (16) (20) (21). Algunos autores sugieren que la temperatura de secado máxima debe estar alrededor de los 100-110°C (22), cuando el complejo(s) formado entre el Ni o Mo y el quelante no ha sido destruido.

En el caso del ácido cítrico, no se han encontrado resultados concluyentes sobre su efecto en la actividad catalítica. Para catalizadores no promovidos, la actividad no mejora al adicionar ácido cítrico, independientemente del método de preparación del catalizador (impregnación simultánea y postratamiento), excepto cuando el contenido de Mo es mayor al 20% en peso y el ácido cítrico se agrega posteriormente a que el catalizador es secado y calcinado. En este caso, la mejora se debe a que el ácido cítrico es capaz de redissolver las partículas de MoO_3 formadas durante la calcinación, formando un compuesto superficial que debilita las interacciones entre el Mo y el soporte disminuyendo el tamaño del cristal y favoreciendo el grado de sulfuración del Mo (17).

Para catalizadores promovidos, se ha preferido trabajar con catalizadores NiW y CoMo. En el primer caso, el uso de ácido cítrico aumenta el nivel de promoción y disminuye el tamaño del cristal ligeramente, aumentando la dispersión. Sin embargo, el cambio en la actividad catalítica es pequeño o nulo, además no se detecta la formación del complejo Ni-ácido cítrico en la solución impregnante mediante espectroscopia UV-Vis (23).

A este respecto, aún cuando muchos autores afirman que el rol del ácido cítrico es simplemente acomplejar al metal promotor en la solución impregnante (24) (25), existe evidencia de que ni el complejo con Mo ni el citrato de níquel existen a los pH de las soluciones impregnantes (~ 1 pH) (26) (19). Sin embargo, se sugiere la formación de un complejo superficial entre el ácido cítrico y el promotor, incrementando su temperatura de sulfuración evitando la formación de cristales de sulfuros de níquel y mejorando la incorporación del Ni o Co a la fase $\text{Co}(\text{Ni})\text{-Mo}(\text{W})\text{-S}$ (21; 16).

Pero también el Mo es afectado por la adición de ácido cítrico. Como se mencionó anteriormente el ácido cítrico es capaz de redissolver el MoO_3 mejorando la dispersión. Además en un artículo publicado recientemente se menciona que, cuando no existe la formación de un complejo, el ácido

cítrico mejora la dispersión debido al aumento de la viscosidad de la solución evitando la redispersión de los metales colocados durante la impregnación (27).

Por último, se ha encontrado que el ácido cítrico también interactúa con la alúmina ya que forma residuos carbonosos durante la sulfuración, lo que puede disminuir la longitud y aislar las partículas de WS_2 y siendo un ácido es capaz de reaccionar con los OH básicos y neutros de la alúmina, lo que disminuye la interacción entre esta y el soporte y facilita la formación de sitios tipo II (21; 19; 23).

Como se puede ver en los párrafos anteriores no existe en la literatura un estudio comprensivo acerca del efecto del ácido cítrico en catalizadores NiMo, y no hay ningún artículo que estudie el efecto de la adición de ácido cítrico en catalizadores NiMo/SiO₂/Al₂O₃, lo que justifica los objetivos anteriormente planteados para este trabajo.

Referencias

1. Grimblot, J., Catal. Today 41 (1998) 111-128.
2. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis—Science and Technology.. Berlin: Springer Verlag, 1996, Vol. 11.
3. S. J. Tauster, T. A. Pecoraro, R. R Chianelli, J. of Catal. 63 (1980) 515.
4. P. Mottner, B. Tilam, A. Lerf, G. Ledezma, H. Knözinger, J. of Phys. Chem 99 (1995) 8260-8269.
5. H. Topsoe, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 3-8.
6. J. V. Lauritsen, J. Kibsgard, G. H. Olesen, P. g. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Norskov, B. S. Clausen, H. Topsoe, E. Laesgard, F. Besenbache, J. of Catal. 249 (2007) 220.
7. S. Harris, R. R. Chianelli, J. of Catal. 98 (1986) 17.
8. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, Catal. Today 107–108 (2005) 12–22.
9. M. Breyse, J. L. Portefaix, M. Vriniat, Catal. Today, 10 (1991) 489-505.
10. P. Arnoldy, J. A. Moulijn, J. of Catal. 92 (1985) 35.
11. F.E. Massoth, G. Murali Dhar, J. Shabtai, J. of Catal. 85 (1994) 52.
12. M. V. Landau, D. Berger, J. of Catal. 159 (1996) 236.

13. Sánchez Minero, José Felipe. Modelamiento cinético del sistema de reacción 4,6-DMDBT-naftaleno-carbazol utilizando catalizadores NiMo/Al₂O₃-SiO₂. Tesis para obtener el grado de Doctor en Ingeniería, UNAM:El autor, 2009. pág. 236.
14. F. J. Gil-Llambía, A. M. Escudey-Castro, J. C. S. Chem. Común 478 (1982)
15. M. Niwa, J. of Chem. 94 (1990) 6641.
16. J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín. J. of Mol. Catal. A: Chem. 287 (2008) 33-40.
17. N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl. Catal. A: General 374 (2010) 228–236.
18. J. A. Bergwerff, T. Visser, B. M. Weckhuysen, Catal. Today 130 (2008) 117–125.
19. J. A. Bergwerff, T. Visser, B. R. G. Leliveld, B. D. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, J. of the American Chem. Soc. 126 (2004) 14548-14556.
20. T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, Catal. Today 45 (1998) 271-276.
21. M. Sun, D. Nicosia, R. Prins. Catal. Today 86 (2003) 173–189.
22. A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, O. V. Klimov, Chesalov, A. Yu, G. S. Litvak, A. S. Noskov, Catal. Today 149 (2010) 19–27.
23. H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, Appl. Catal. A: Gen. 403 (2011) 75-82.
24. T. Fujikawa, Catal. Surveys from Asia 10 (2006) 89-97.
25. J. A. Bergwerff, T. Visser, B. M. Weckhuysen, Catal. Today 130 (2008) 117–125.
26. E. Beltowska-Lehman, P. Ozga, Electrochimica Acta, 43 (1998) 617-629.
27. T. E. Klimova, D. Valencia, J. A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, J. of Catalysis 304 (2013) 29-46.
28. N. Rinaldi, Usman, K. Al-Dalama, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl. Catal. A: Gen. 360 (2009) 130-136.
29. A. Jos van Dillen, R. J.A.M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong, J. of Catal. 216 (2003) 257–264.
30. N. Rinaldi, T. Kubota, Y. Okamoto, Appl. Catal. A: Gen. 374 (2010) 228-236.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen las técnicas experimentales utilizadas para la preparación de catalizadores y soportes, así como los procedimientos seguidos durante las pruebas de caracterización.

Preparación de soporte

El soporte Si/Al fue sintetizado en el laboratorio. Para ello se agregó la cantidad adecuada del precursor de sílice (Tetraetilortosilicato, Aldrich 98%) a la alúmina comercial (SASOL) para obtener un soporte con 94% en peso de alúmina y 6% en peso de sílice.

El procedimiento de preparación se muestra en la Figura 8, el soporte sintetizado tiene un área superficial de 202.39 m²/g.

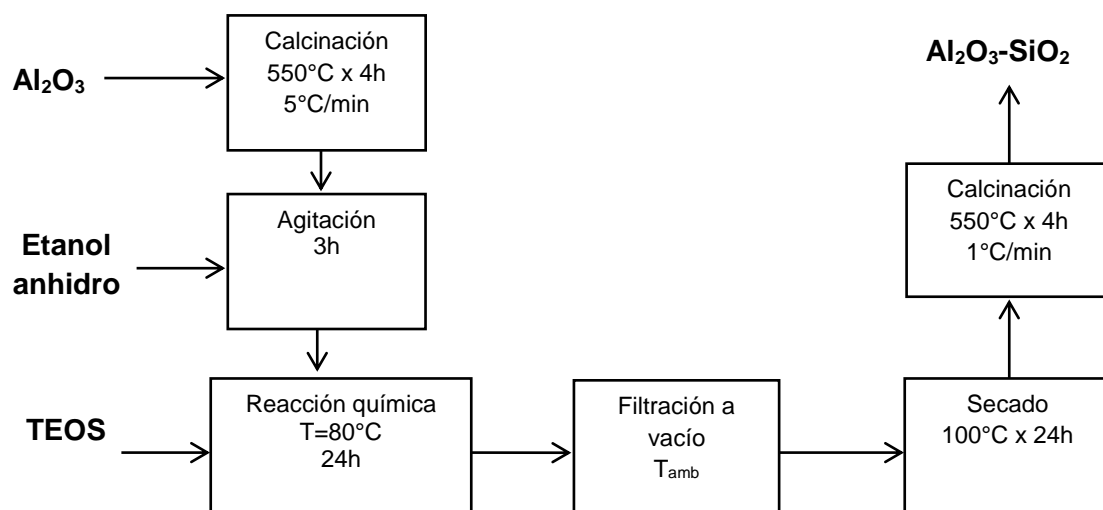


Figura 8. Diagrama de flujo de la preparación del soporte.

Mediante este método de preparación el sílice se ha depositado en los OH's más reactivos de la alúmina, lo que disminuye la interacción de esta con la fase activa, facilitando la formación de sitios tipo II.

Preparación de los catalizadores

Ya que el objetivo de esta tesis es cuantificar los cambios en la actividad catalítica en catalizadores NiMo soportados en $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ al agregar ácido cítrico, se prepararon dos catalizadores con ácido cítrico adicionado por el método de impregnación y uno más preparado por el método de postratamiento. Asimismo se preparó un catalizador NiMo/ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ seco y calcinado. Ya que la preparación del catalizador por el método de postratamiento involucra una reimpregnación, se preparó un catalizador NiMo Rehidratado con el procedimiento mostrado a continuación.

La carga de Mo en todos los catalizadores se mantuvo constante en 2.8 at de Mo/ nm^2 y la relación Ni/(Ni + Mo) fue de 0.2, en todos los casos la impregnación de los metales fue simultánea.

Catalizadores sin ácido cítrico

Para preparar los catalizadores de referencia (sin ácido cítrico) se utilizó el método siguiente:

1. El soporte se impregnó con la cantidad adecuada de disolución acuosa de heptamolibdato de amonio (HMA) $[(\text{NH}_4)_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.98%) y nitrato de níquel (Aldrich, 99.8%) $[\text{NiNO}_3]$ para obtener la concentración arriba mencionada.
2. A continuación se dejó madurar el catalizador por 4 horas en un ambiente húmedo.
3. Inmediatamente después se colocó el catalizador en un desecador durante toda la noche.
4. Después de moler ligeramente el catalizador para homogeneizarlo, este se pone a secar en una estufa BINDER-WTC lentamente hasta alcanzar 373 K donde se mantiene durante 12 h con un flujo transversal de aire.
5. Una vez acabado el secado el catalizador se coloca en una mufla para ser calcinado durante 12 h a 400°C.
6. Una vez calcinado el catalizador se muele ligeramente y se guarda en un ambiente seco.

En el caso del catalizador rehidratado, se preparó el catalizador siguiendo los pasos arriba mencionados y posteriormente el catalizador se reimpregnó con agua desmineralizada hasta

alcanzar el volumen de impregnación incipiente, después se repitió el procedimiento de maduración, secado y calcinación.

Catalizadores con ácido cítrico

Para averiguar cuál es la cantidad de ácido cítrico que provoca una mayor actividad catalítica se prepararon catalizadores con una relación ácido cítrico/Ni de 0.66 y 2.5 por el método de impregnación simultánea con el siguiente procedimiento:

1. El soporte se impregno con la cantidad adecuada de una disolución acuosa que contiene heptamolibdato de amonio (HMA) $[(\text{NH}_4)\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ (Aldrich, 99.98%), nitrato de níquel (Aldrich, 99.8%) $[\text{NiNO}_3]$ y ácido cítrico (Aldrich, 99%) en las cantidades suficientes para alcanzar las relaciones antes mencionadas.
2. Este catalizador se deja madurar durante 4 h en una atmósfera húmeda.
3. Al terminar la etapa de maduración, el catalizador se coloca en un desecador durante toda la noche.
4. El catalizador homogeneizado previamente se pone a secar en una estufa BINDER-WTC lentamente hasta alcanzar 373 K donde se mantiene durante 12 h con un flujo transversal de aire.
5. Por último, se muele ligeramente y guarda en un ambiente seco.

Otro método reportado en la literatura (1) para agregar el ácido cítrico a los catalizadores es por el método de postratamiento, en el cual un catalizador previamente seco y calcinado es reimpregnado con una solución que contiene ácido cítrico para mejorar la dispersión. En este trabajo se preparó un catalizador con una relación ácido cítrico/Ni de 2.5 con el procedimiento experimental siguiente:

1. Se prepara una disolución con la cantidad de ácido cítrico (Aldrich, 99%) correspondiente a la relación mencionada arriba
2. Con una cantidad suficiente de ella se impregna un catalizador NiMo previamente calcinado.
3. Se coloca en un ambiente húmedo durante 4h y posteriormente se coloca en un desecador durante toda la noche.

4. Finalmente se homogeneiza y coloca en una estufa BINDER-WTC donde se seca a 373 K durante 12 h.

Características y composición de los catalizadores preparados.

Para tener una visión panorámica y clara de los catalizadores preparados se muestra la siguiente

Tabla 1:

Tabla 1. Características y composición de los catalizadores

Nomenclatura	Catalizador	Método de preparación	Composición
NiMo	NiMo/SiO ₂ (6%)/Al ₂ O ₃ Calcinado	Impregnación simultánea	8% peso Mo 2% peso Ni
NiMo Rehidratado	NiMo/SiO ₂ (6%)/Al ₂ O ₃ Calcinado	Impregnación simultánea y reimpregnación	8% peso Mo 2% peso Ni
NiMo-AC(0.66)	NiMo/SiO ₂ (6%)/Al ₂ O ₃ Ni/AC=0.66	Impregnación simultánea	7% peso Mo 2% peso Ni 5% peso ácido cítrico
NiMo-AC(2.5)	NiMo/SiO ₂ (6%)/Al ₂ O ₃ Ni/AC=2.5	Impregnación simultánea	7% peso Mo 2% peso Ni 15% peso ácido cítrico
NiMo-AC(2.5) PT	NiMo/SiO ₂ (6%)/Al ₂ O ₃ Ni/AC=2.5	Postratamiento	7% peso Mo 2% peso Ni 15% peso ácido cítrico

Activación de los catalizadores (Sulfuración)

Para que el catalizador sea activo, se requiere transformar el MoO_3 a la fase sulfurada, mediante el siguiente procedimiento:

Cabe mencionar que la rampa de sulfuración en el caso de las pruebas de actividad catalítica para diferentes rapidezces de calentamiento durante la sulfuración, las rampas de calentamiento fueron de 1, 3 y 10 °C/min independientemente del catalizador.

1. Se coloca 0.2 g en el reactor tubular en forma de “U” el cual cuenta con una cama de cuarzo donde se queda el catalizador.
2. Se hace pasar un flujo 15 mL/min de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15%) por una de las ramas del reactor de manera que salga el oxígeno presente en el catalizador.
3. Sin suspender el flujo se inicia el calentamiento del reactor por medio de un horno.
4. La rapidez de calentamiento es de 5°C/min (o 1°C/min en el caso de los catalizadores que contienen ácido cítrico) hasta alcanzar los 400°C donde se mantiene por 4 h.
5. Después se deja enfriar lentamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, sin interrumpir el flujo de H_2S .

Evaluación de la actividad catalítica

Una vez activado el catalizador, se introduce en un reactor por lotes de alta presión marca Parr, como el mostrado en la Figura 8, para evaluar la actividad catalítica en la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT de los catalizadores preparados.



Figura 9. Reactor por lotes para la evaluación de actividad catalítica.

La secuencia de reacción se detalla a continuación:

1. Adicionar 40 mL de disolución de 1000 ppm de S (contenido en la molécula de 4,6-DMDBT) en decano (Aldrich, 99.8%) al reactor.
2. Agregar los 0.2 g de catalizador previamente activado al reactor y presionar el reactor a 750 psi con H₂.
3. Calentar e iniciar la agitación hasta que el reactor alcance 320°C
4. Llevar a cabo la reacción durante 6 h tomando muestras a los siguientes tiempos: 0, 0.5, 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 horas
5. Las muestras obtenidas durante la reacción fueron analizadas en un cromatógrafo HP 6890, equipado con un detector FID.

Medición de área superficial y volumen de poros

Para medir el área superficial y volumen de poros de los catalizadores y soportes preparados se utilizó el método de fisisorción de nitrógeno o método BET (Brunauer-Emmett-Teller).

Este método, publicado en 1938, se utiliza como estándar para mediciones de área superficial y volumen de poros para sólidos con macro y mesoporos (2), debido a su precisión y reproducibilidad.

El punto principal del método BET es la obtención de la isoterma de adsorción, la cual representa el volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa (P/P°).

Mediante el método de BET se obtuvo información sobre: el área específica (a_{BET}), volumen de poros (V_p) y distribución de poros (D_p) del soporte y de los catalizadores. El análisis se efectuó en un analizador automático Micrometrics TriStar Surface area and porosity analyzer.

Antes de la medición, las muestras sin ácido cítrico fueron desgasificadas por 3h a 270°C en la unidad Micrometrics VacPrep 061 Sample Degas System. Mientras que las muestras que contienen ácido cítrico fueron desgasificadas 3h a 120°C.

En el caso de los catalizadores que contienen ácido cítrico, se midieron las propiedades texturales en estado sulfurado, para conocer si el área superficial y volumen de poros se recuperaban después de la sulfuración. Para este propósito los catalizadores fueron activados según el procedimiento descrito en la sección: Activación de los catalizadores, posteriormente se hizo pasar por el reactor de sulfuración una corriente de N_2 de 15-29 mL/min durante 20 min. Una vez colocada la muestra en la unidad de pretratamiento se hizo vacío durante 20 min y se realizaron las mediciones de manera habitual.

Análisis Termogravimétrico

La técnica de análisis termogravimétrico tiene por objetivo determinar los cambios de peso producidos por cambios en la temperatura, estos análisis se llevan a cabo en equipos capaces de medir con mucha precisión los cambios de masa producidos (3).

El analizador consiste en una balanza de precisión en cuyo plato se carga la muestra. Una vez cargada, la atmosfera es purgada con un gas inerte. Posteriormente la muestra es calentada mediante un horno eléctrico (este horno puede alcanzar temperaturas de hasta 1500°C) (3).

Además de los efectos sobre la actividad catalítica que tiene el uso de ácido cítrico, se espera que la mayor parte de este se elimine durante la sulfuración. Sin embargo, al tratarse de una sustancia

orgánica que es sometida a calentamiento más allá de su temperatura de descomposición es probable que se formen residuos carbonosos que disminuyan la actividad catalítica.

Con el objetivo de determinar la descomposición del ácido cítrico durante el proceso de sulfuración, se realizaron análisis termogravimétricos del catalizador NiMo y de los catalizadores NiMo-AC (2.5) y NiMo-AC (2.5) PT que son aquellos que contienen la mayor cantidad de ácido cítrico (15% peso).

En este trabajo los experimentos de análisis termogravimétrico fueron llevados a cabo en un equipo TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA donde cada muestra se calentó en atmósfera inerte hasta 400°C (5 °C/min, 50 mL/min) por 4 horas, estas condiciones fueron usadas para simular los cambios térmicos que ocurren durante el proceso de sulfuración.

Una vez que las muestras se enfriaron a temperatura ambiente, se realizó la calcinación del catalizador para determinar la cantidad de carbón presente. Con este propósito se calentó el catalizador en atmósfera oxidante (flujo de aire de 50 mL/min) hasta 700°C utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

En la siguiente figura se muestran las condiciones utilizadas en este experimento:

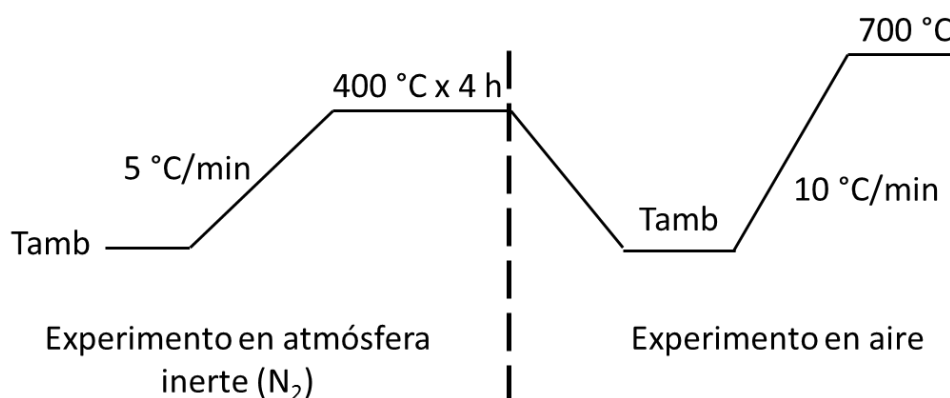


Figura 10. Condiciones utilizadas en el análisis termogravimétrico

Espectroscopia de Infrarrojo

La espectroscopia de infrarrojo es una técnica ampliamente utilizada para la caracterización de catalizadores debido a la gran cantidad de información que proporciona.

En esta técnica se registra las longitudes de onda que absorbe una sustancia en la región de infrarrojo, esta energía en forma de radiación es absorbida en las sustancias para efectuar cambios en los niveles vibracionales de energía de una molécula.

Ya que las vibraciones moleculares suceden a valores cuantizados de energía, las frecuencias de vibración de los diferentes enlaces en una molécula dependen de la masa de los átomos que esta contenga y de la fuerza de los enlaces que los unen.

Esto significa que mediante la espectroscopia de infrarrojo es posible obtener la estructura de los compuestos de interés. En algunos casos, ya que las moléculas que se desea investigar no son visibles en el infrarrojo, es necesario utilizar moléculas sonda que al interactuar con ellas nos den información sobre la estructura y naturaleza de las sustancias de interés.

En los catalizadores de hidrodesulfuración los sitios activos son sitios coordinativamente insaturados (CUS), que se localizan en las orillas del cristal del MoS₂. Se ha encontrado que estas vacantes pueden ser caracterizadas mediante moléculas sonda como el CO y NO. Sin embargo, ya que el NO tiene el inconveniente de oxidar parcialmente a la fase sulfurada se ha preferido el uso de CO.

La adsorción de CO en la fase sulfurada se lleva a cabo a bajas temperaturas y las bandas que se observan en el espectro obtenido ya se encuentran reportadas en la literatura (4; 5).

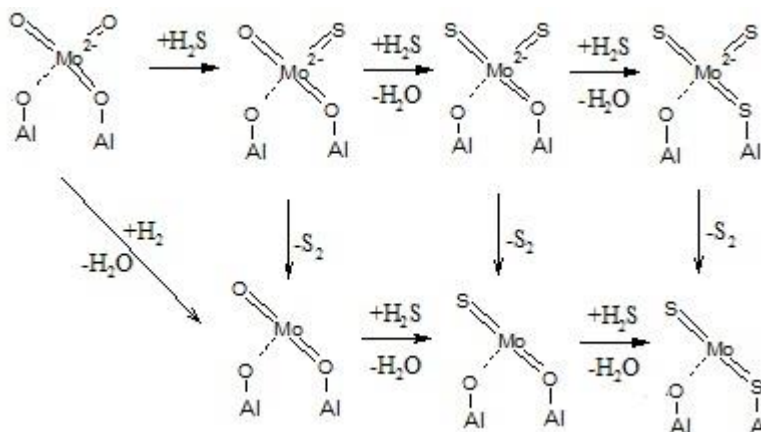
Para las mediciones de FT-IR en los catalizadores sulfurados, los catalizadores pulverizados se presionaron entre obleas de apoyo a 6mg/cm². La pastilla obtenida se introdujo en una celda de IR con ventanas de KBr y se sulfuró a las mismas condiciones usadas para la reacción usando una mezcla de 15% H₂S/H₂. Después fue pretratada desgasificándola durante 4h a 723 K. Finalmente, pequeñas dosis de CO fueron introducidas a una temperatura de 100 K hasta alcanzar una temperatura de 1 Torr. Los espectros IR fueron tomados después de cada pulso con un espectrómetro FTIR Nicolet 6700.

Para analizar las características de los grupos OH presentes en el soporte se estudió la región de 4000 a 2500 cm^{-1} en condiciones de vacío y temperatura controlados para el soporte y el soporte impregnado con ácido cítrico. Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente en un espectrómetro FTIR Nicolet 6700.

Sulfuración a temperatura programada.

La activación de los catalizadores es un paso crucial en la preparación de catalizadores más activos, por este motivo es necesario investigar los cambios que ocurren en la superficie del catalizador durante la sulfuración.

El mecanismo de sulfuración del Mo más comúnmente aceptado fue propuesto por Arnoldy, et. al.



(6) y se muestra en la figura siguiente:

Este mecanismo involucra el consumo de H₂S debido al de -O por -S sobre Mo⁶⁺, seguida de una producción de H₂S asociada a la reducción del Mo formar Mo⁴⁺ que es la valencia más aceptada para el MoS₂. El consumo final de H₂S corresponde a la sulfuración completa de Mo⁴⁺.

La técnica de sulfuración a temperatura programada se utilizó para obtener información acerca de las distintas especies que se sulfuran durante el proceso de activación del catalizador. Esta técnica monitorea el consumo o producción de H₂S en una corriente gaseosa mediante un detector UV-Vis (se monitorea la longitud de 200 nm) y un detector de conductividad térmica conforme se incrementa la temperatura.

Figura 11. Mecanismo de sulfuración del óxido de Molibdeno soportado.

El procedimiento experimental consiste en:

1. Colocar 0.25 g de la muestra en la cama del reactor de cuarzo.
2. Posteriormente se hace pasar una corriente de Ar de 20 mL/min a temperatura ambiente durante media hora.
3. Para obtener una línea base se espera a que se establezca un equilibrio de fisorción entre la muestra y la corriente de H₂S/H₂ (5% vol. de H₂S) haciendo pasar un flujo continuo de esta mezcla de 20 mL a temperatura ambiente.
4. Una vez que se obtiene la línea base se inicia el calentamiento utilizando la rampa deseada (1, 3 o 10 °C/min) hasta alcanzar los 400°C donde se mantiene la temperatura constante por media hora.

Referencias

1. H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, *Applied Catalysis A: General* 403 (2011) 75-82.
2. G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catalysis Today* 41 (1998) 207-219.
3. Manual del equipo TA Instruments SDT 2960 Simultaneous DSC-TGA . [En línea] [Citado el: 31 de 01 de 2013.] <http://www.ices.astar.edu.sg/ices/documents/TAInstruments.pdf>.
4. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J. F. Paul and E. Payen, *J. of Phys. Chem.* 110 (2006) 1261-1270.
5. Angela S. Rocha a, A. C. Faro Jr., L. Oliviero, J. Van Gestel, F. Maugé, *J. of Catal.*, 252 (2007) 321-334.
6. P. Arnoldy, J. L. de Booijs, B. Scheffer, and J. A. Moulijn, *J. of Catal.* 122 (1985) 122

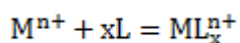
RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Soluciones acuosas. Diagramas de predominio

En la literatura se menciona que el efecto benéfico sobre la actividad catalítica de la adición de un aditivo como el ácido cítrico durante la preparación de un catalizador de hidrodesulfuración, se debe a la formación de un complejo en solución entre cualquiera de los metales Ni y Mo y el ácido cítrico. Sin embargo, debe recordarse que la formación de complejos es dependiente de la concentración de los metales, del agente quelante y del pH de la solución impregnante.

Para saber si en la preparación de los catalizadores estudiados en este trabajo se forman complejos en solución, se trazaron los diagramas de predominio de especies con ayuda del programa libre MEDUSA[®] desarrollado en el Royal Institute of Technology en Suecia.

Los equilibrios de disolución acuosa de los metales requieren de las constantes de formación de cada uno de los compuestos que están presentes en la disolución según el siguiente equilibrio de formación general:



Por lo tanto, la constante de formación tiene la forma:

$$\beta = \frac{[ML_x^{n+}]}{[M^{n+}][L]^x}$$

Cuando se utiliza el método de impregnación a volumen de poro, las soluciones acuosas empleadas para impregnar los catalizadores son muy concentradas debido a que el volumen de impregnación solo es equivalente al volumen poroso y a que la cantidad de metales que se desea colocar en el catalizador es generalmente alta. Para este trabajo todas las soluciones preparadas fueron 0.74 M de Mo y 0.4 M respecto al níquel.

A estas concentraciones, existen en la solución las especies formadas por Mo⁶⁺ y Ni²⁺ además de complejos formado por Mo o Ni con ácido cítrico a distintos valores de pH como se muestra en las figuras Figura 12 y Figura 13 respectivamente.

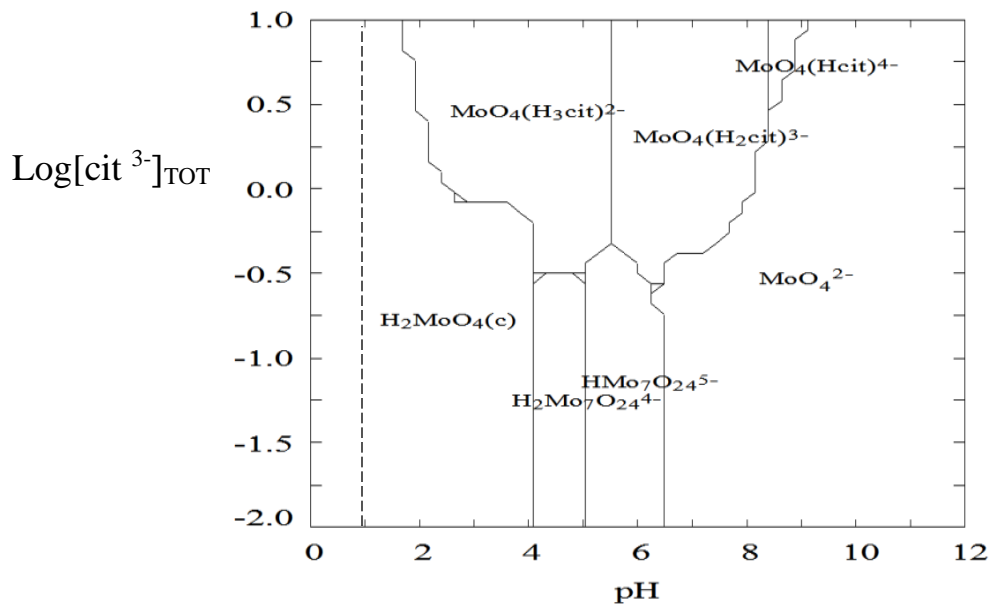


Figura 12. Diagrama de especiación del sistema Mo^{6+} - Cit^{3-} .

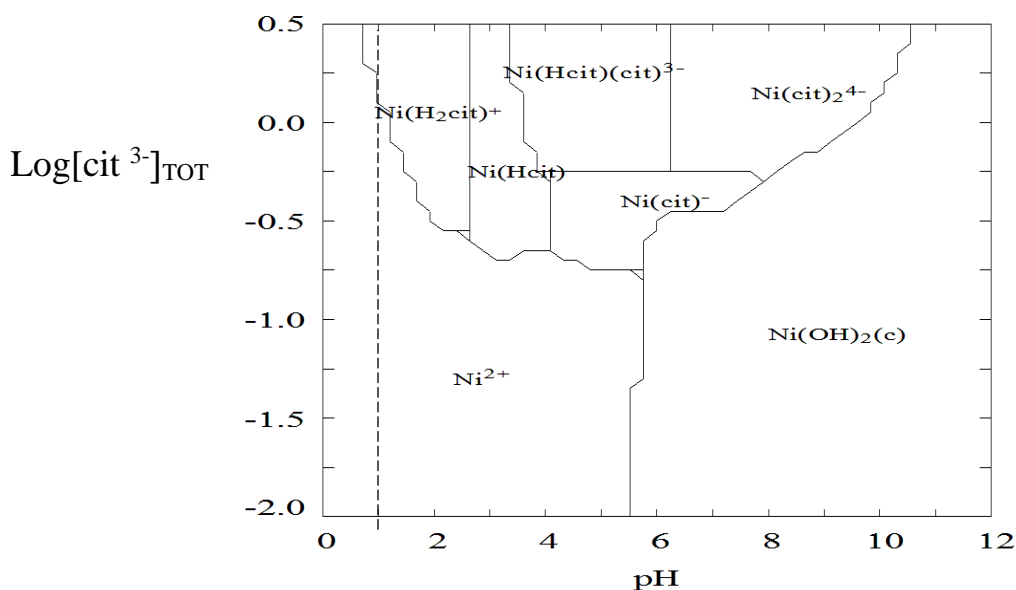


Figura 13. Diagrama de especiación Ni^{2+} - cit^{3-} .

Cómo se observa en los diagramas de predominio, a pH de 1 (que es el de las soluciones impregnantes con ácido cítrico) no se forman complejos con ninguno de los dos metales presentes en la disolución. Sino que se tienen especies como el H_2MoO_4 y Ni^{2+} así como iones citrato con distinta carga, como se observa en la Figura 14.

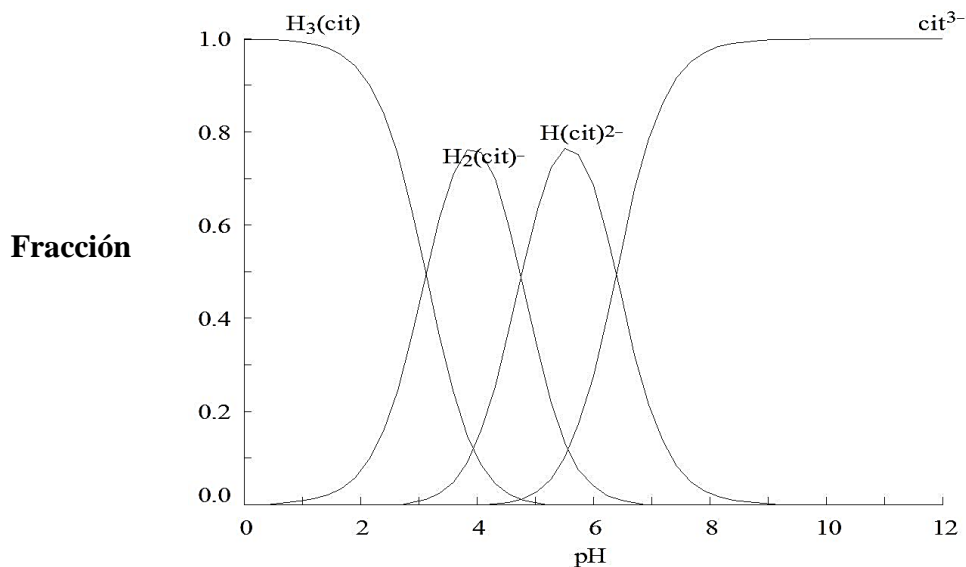


Figura 14. Distribución de especies de iones citrato presentes en solución a distintos pH.

En resumen, los diagramas de predominio de especies muestran que las soluciones impregnantes utilizadas en esta tesis no contienen complejos de Mo o Ni con ácido cítrico, sino iones en solución como $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6+}$, Ni^{2+} y la especie $H_3(\text{cit})$. Eso quiere decir que en estos catalizadores no se forma ningún complejo Ni-ácido cítrico o Mo-ácido cítrico debido a que el pH es muy bajo y no favorece la formación de complejos.

Área superficial y volumen de poros

Con el fin de conocer las propiedades texturales (área superficial y volumen de poros) del soporte sintetizado $\text{SiO}_2(x\%)/\text{Al}_2\text{O}_3$ y de los catalizadores soportados en este se utilizó la técnica de fisorción de nitrógeno. Los resultados obtenidos se muestran a continuación:

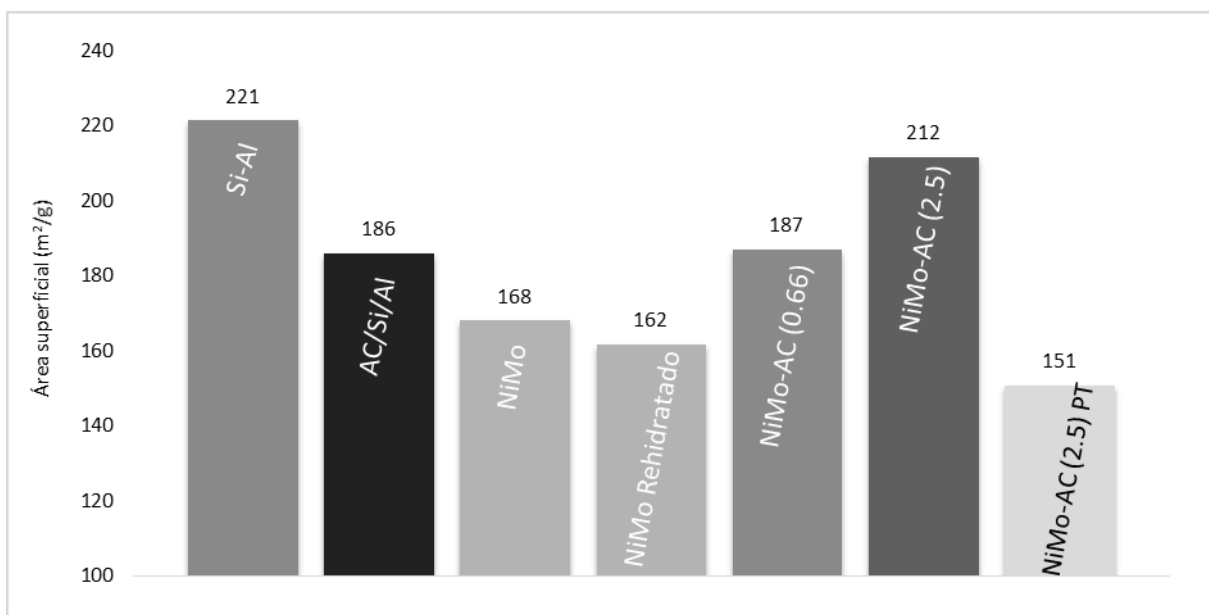


Figura 15. Resultados de área superficial para catalizadores no sulfurados y soporte.

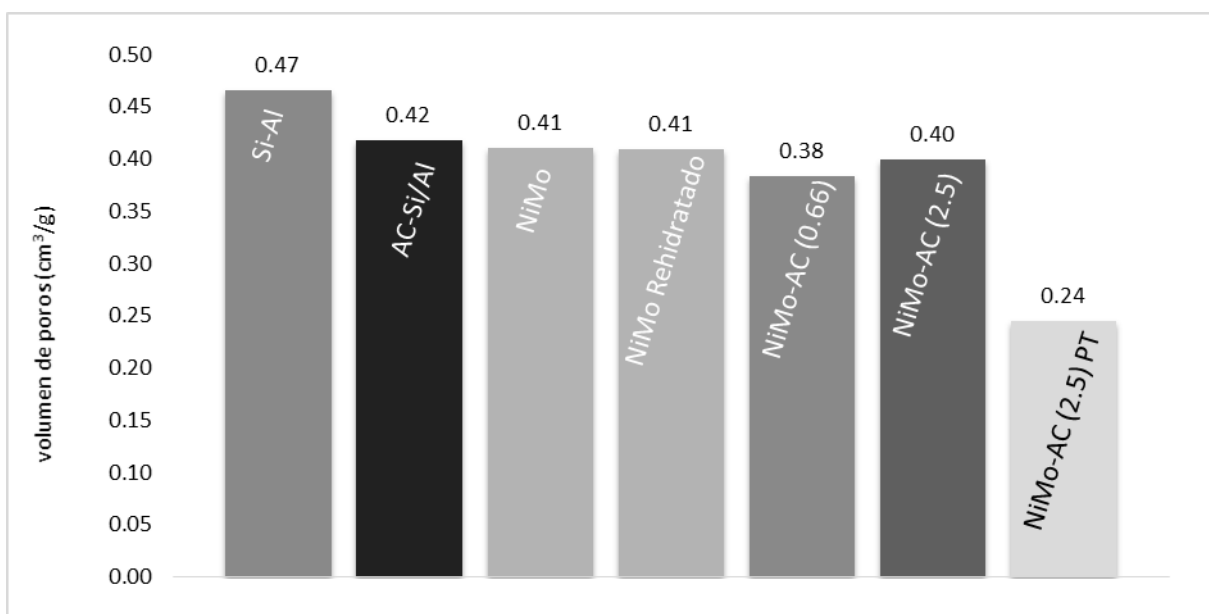


Figura 16. Resultados de volumen de poros para catalizadores no sulfurados y soporte.

La adición de las fases metálicas y de ácido cítrico por post-tratamiento causa una disminución en el área superficial y el volumen de poros para todos los catalizadores preparados.

Cuando se adiciona ácido cítrico, se observa la creación de nuevos poros que entran en la región de los mesoporos (> 500 Å) como se muestra en la Figura 17Figura 12. Además de crear nuevos poros, el ácido cítrico mejora la distribución de las especies en la etapa de maduración y previene el aglomeramiento de estos en la boca de los poros, para los catalizadores NiMo-AC (0.66) y NiMo-

AC (2.5) preparados por el método de impregnación simultánea, debido al incremento de viscosidad de la solución de ácido cítrico durante el secado (los datos de viscosidad en función del % en peso de ácido cítrico en solución se presentan en el apéndice 2).

En la Figura 18, se observa la gráfica de distribución de poros de un soporte impregnado con ácido cítrico, resalta que la mayor parte de los poros se pierden en la región de 70 a 90 Å y los poros nuevos tienen un diámetro mayor a 700 Å. Con el soporte impregnado con ácido cítrico, se observa claramente la formación de mesoporos antes de la impregnación de los metales precursores, lo que ocurre siempre que se utilizan soluciones impregnantes de ácido cítrico.

Esta eliminación de poros pequeños y posterior creación de poros de mayor diámetro indica el pH de impregnación es capaz de disolver parcialmente las paredes de los poros del soporte.

En el catalizador que se preparó mediante el método de postratamiento (NiMo-AC (PT)), el área superficial y el volumen de poros disminuyeron más con respecto a todos los catalizadores reportados (68% y 53% de disminución respectivamente). Esta reducción de las propiedades texturales en estos catalizadores se debe a la doble impregnación durante la preparación. La primera impregnación (con una solución que contiene los metales precursores de la fase activa) provoca una primera disminución del área superficial y volumen de poros. El segundo paso en la preparación, la impregnación con ácido cítrico, causa la disolución del soporte y la consiguiente pérdida de poros mencionada anteriormente.

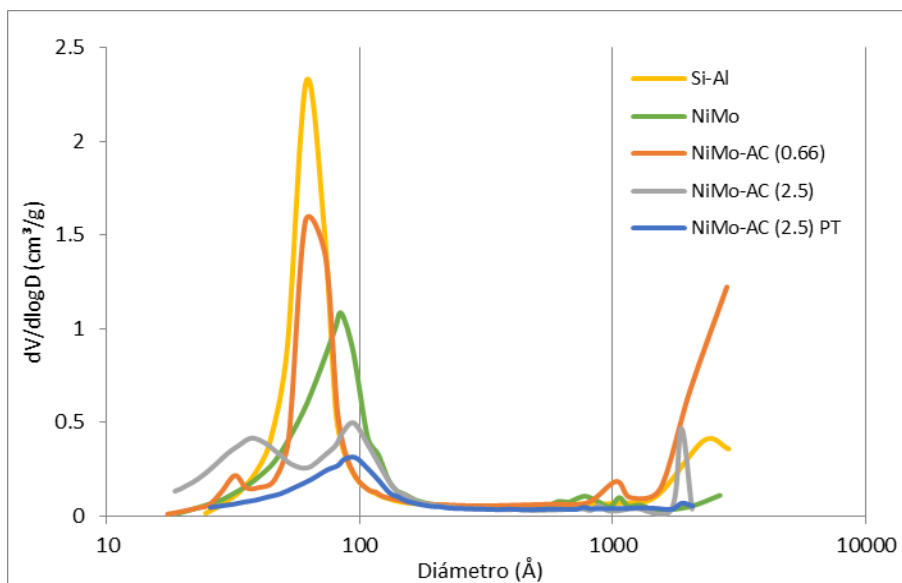


Figura 17. Distribución de poros para los catalizadores y el soporte.

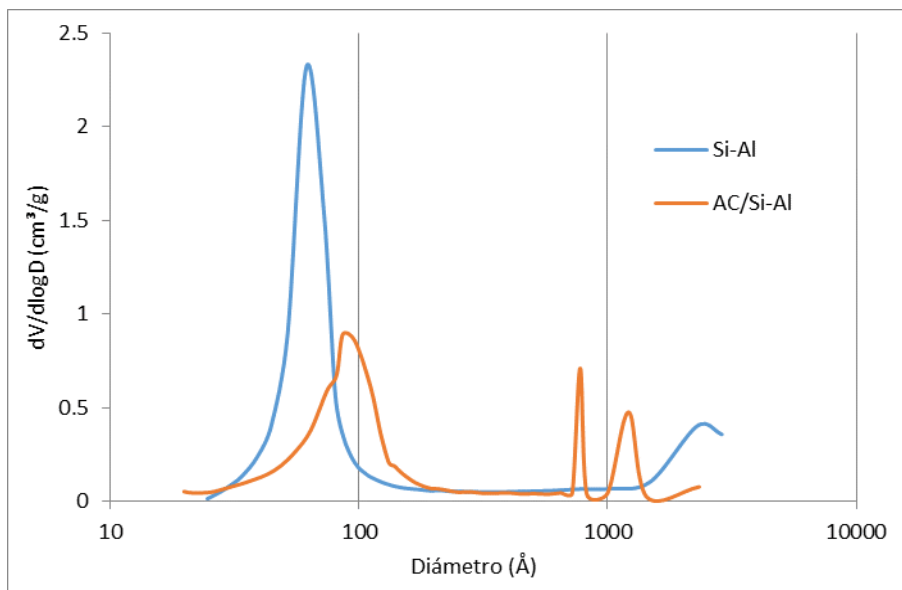


Figura 18. Distribución de poros para el soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con y sin ácido cítrico.

En el caso del catalizador rehidratado (NiMo Rehidratado), los resultados muestran que ni el área superficial ni el volumen de poros se modifica sustancialmente, en contraste con los catalizadores preparados con ácido cítrico. Debido a que el agua sólo redistribuye las especies impregnadas sin modificar el soporte.

En cuanto al tipo de poros presente en el catalizador, indicado por las isothermas de fisisorción de nitrógeno, se tienen sólidos que constan de partículas esféricas con poros de forma cilíndrica indicada por curvas del tipo IV con histéresis tipo H1 para todos los catalizadores. Una isoterma típica encontrada en este trabajo se muestra en la Figura 19.

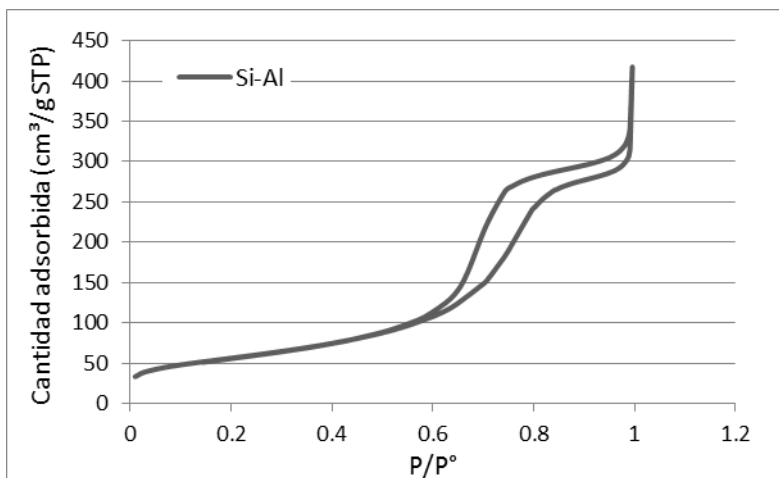


Figura 19. Isotherma de adsorción para el soporte $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, muestra la forma típica de isoterma e histéresis de los catalizadores reportados en este trabajo.

En resumen, los resultados de fisorción de nitrógeno indican una disminución mayor del área superficial y volumen de poros para los catalizadores preparados con ácido cítrico, especialmente cuando este se adiciona por el método de postratamiento. Cuando se impregna ácido cítrico en la misma solución que contiene Ni y Mo, la disminución de área superficial y volumen de poros es la misma independientemente de la cantidad de ácido cítrico, esto indica que los poros que se pierden son los mismos.

En cuanto a la modificación de área superficial y volumen de poro después de la sulfuración, la figuras 9 y 10 muestran que ninguna de las dos propiedades se recupera después de la sulfuración.

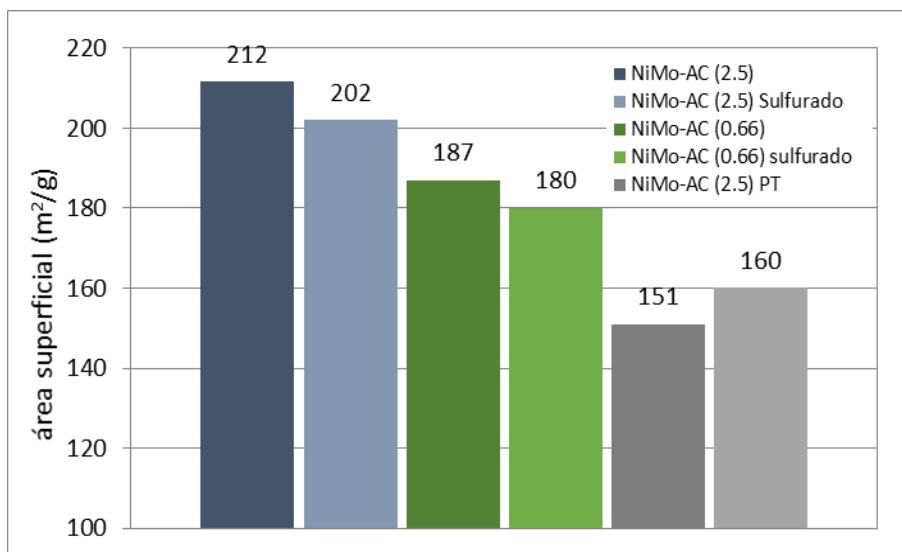


Figura 20. Área superficial de catalizadores secos y sulfurados.

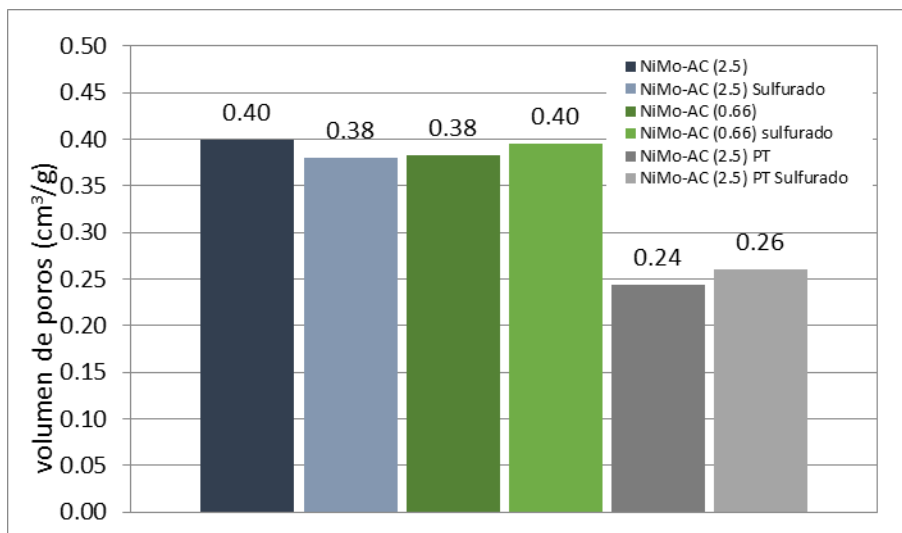


Figura 21. Volumen de poros de catalizadores secos y sulfurados

TGA - Análisis termogravimétrico

Para investigar los cambios que sufre el ácido cítrico durante el proceso de sulfuración se llevaron a cabo análisis termogravimétricos en nitrógeno, calentando a 5 °C/min hasta 400 °C durante 4 h (para simular el calentamiento que se lleva a cabo durante la sulfuración) y posteriormente la calcinación de los catalizadores NiMo, NiMo-AC (2.5) y NiMo-AC (2.5) PT.

Para el catalizador NiMo (que no contiene ácido cítrico) mostrado en la Figura 22, los resultados muestran una disminución constante de la masa de la muestra después de los 100°C y hasta 400 °C. Esta disminución del 3% del peso inicial de la muestra se debe a la pérdida de agua y de grupos OH del soporte. Durante las 4 h donde la temperatura se mantuvo constante en 400°C para simular la etapa isotérmica de la sulfuración, la pérdida de peso fue de menos de 0.05%, indicando que la pérdida de peso se da mayormente durante la rampa de calentamiento.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

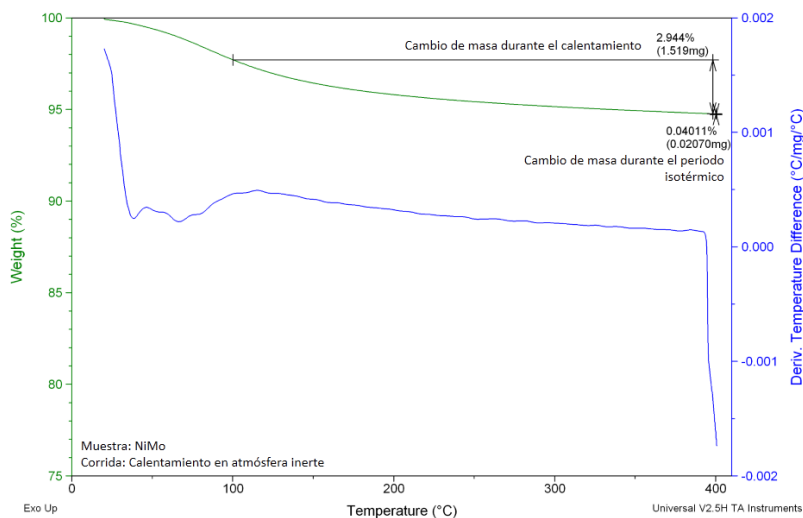


Figura 22. Análisis TG del catalizador NiMo en atmósfera inerte (N₂).

La calcinación de este catalizador mostrado en la Figura 23 muestra sólo una disminución del 0.54% del peso inicial de la muestra, sin eventos endotérmicos o exotérmicos considerables. Esta medición servirá como referencia para diferenciar la pérdida de peso atribuida al ácido cítrico de otras pérdidas de peso. El aumento de peso durante la calcinación se debe a la formación de óxidos de las especies metálicas presentes.

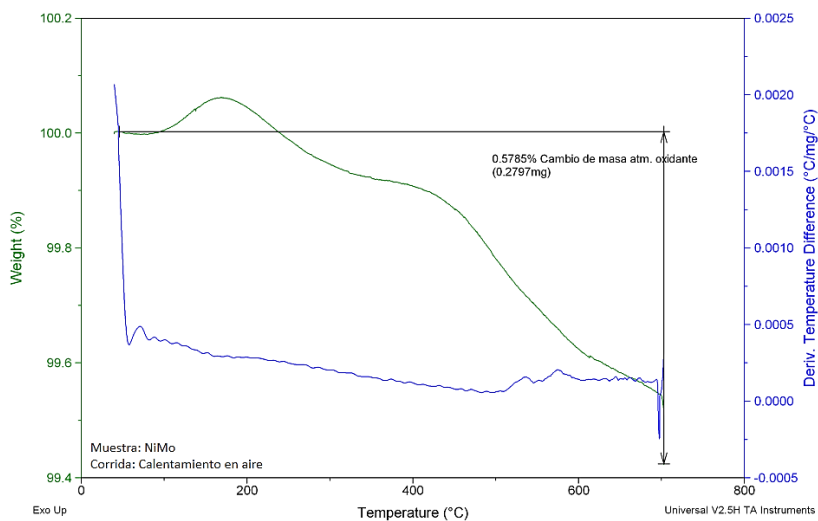


Figura 23. Análisis TG de la calcinación del catalizador NiMo.

Para el catalizador con ácido cítrico, NiMo-AC (2.5), mostrado en la Figura 24, la pérdida de masa durante el calentamiento realizado en atmósfera inerte fue de 11.03%, 3.7 veces mayor que la del catalizador sin ácido cítrico. Descontando la pérdida de peso debida a los grupos OH la pérdida de

masa asociada al ácido cítrico sería de 8.036 %. Esta pérdida de masa, está relacionada con 3 eventos endotérmicos y uno exotérmico.

El primer evento exotérmico se realiza de 111.64 a 239.86 °C, con un mínimo en 179.8 °C, esta temperatura puede ser atribuida a la fusión del ácido aconítico (C₆H₆O₆), producto de la descomposición del ácido cítrico. El evento exotérmico siguiente, con máximo en 291.79 °C puede atribuirse a la descomposición del ácido aconítico seguido de su ebullición.

Durante el periodo isotérmico a 400 °C, la disminución de la masa de la muestra fue de 0.15% del cual sólo 0.1% se puede atribuir a la eliminación de ácido cítrico, ya que el otro 0.05 % de pérdida de peso también se observó en el catalizador sin ácido cítrico.

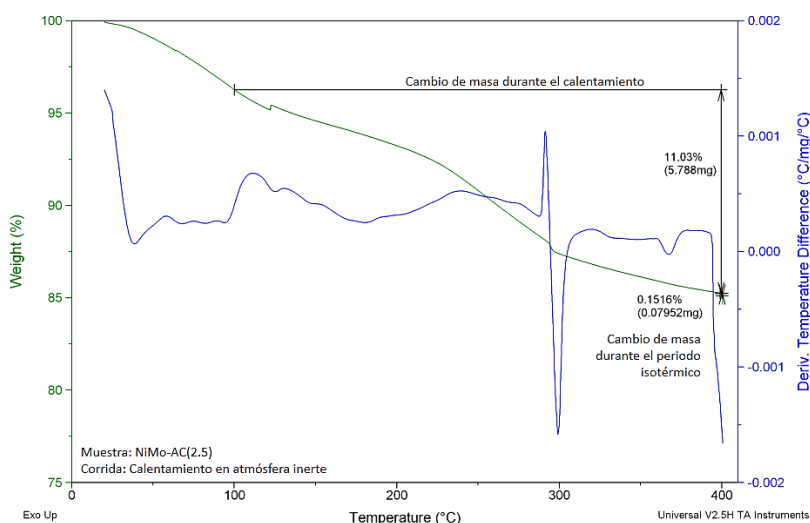


Figura 24. Análisis TG del catalizador NiMo-AC (2.5) en atmósfera inerte.

La calcinación (Figura 25) del catalizador NiMo-AC (2.5) provoca una pérdida de peso del 0.6127%, del cual sólo se puede asignar a la pérdida causada por el ácido cítrico el 0.073%. Finalmente, la pérdida de peso relacionada con el ácido cítrico es de 8.11%, lo que indica que durante el proceso de sulfuración se pierde el 62% del ácido cítrico colocado en el catalizador.

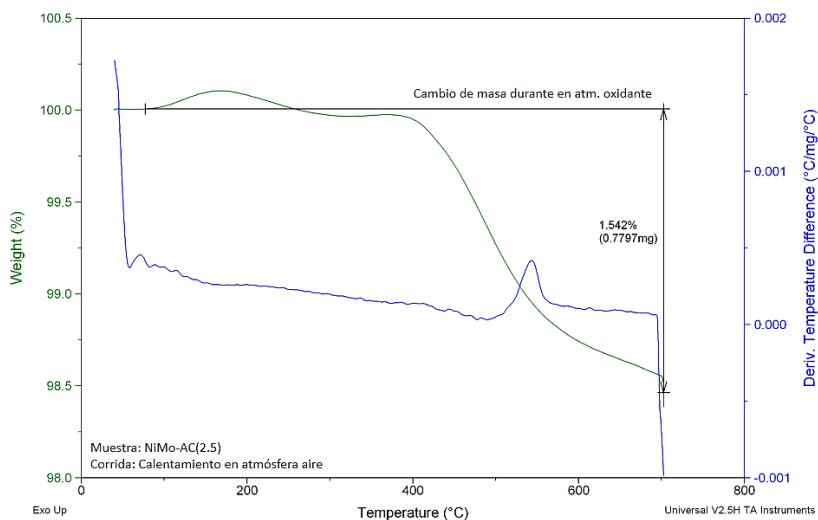


Figura 25. Análisis TG de la calcinación del catalizador NiMo-AC (2.5)

Cuando el ácido cítrico se adiciona después de haber impregnado y calcinado las fases de Ni y Mo, catalizador NiMo-AC(2.5) PT, durante el calentamiento a 400°C en atmósfera inerte se pierde el 16.77 % en masa, del cuál sólo el 13% corresponde al ácido cítrico (el 3% restante puede asociarse pérdida de grupos hidroxilo), posteriormente durante el periodo isotérmico el catalizador pierde un 0.06% como se muestra en la Figura 26.

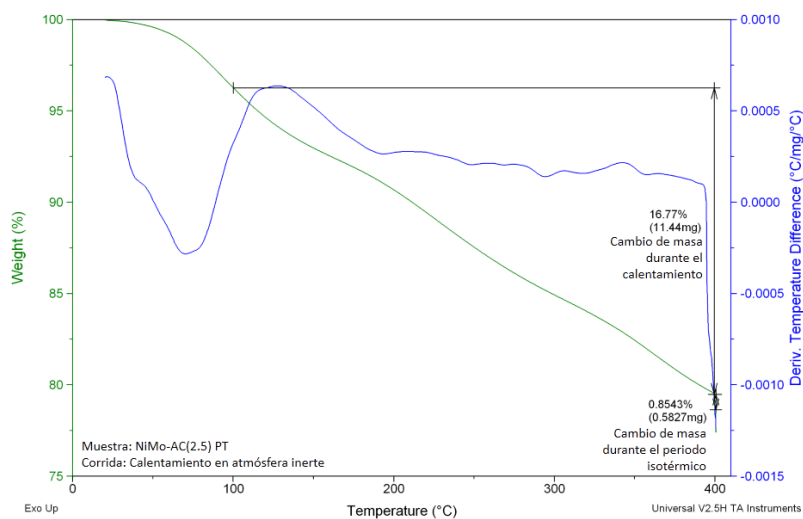


Figura 26. Análisis TG del catalizador NiMo-AC (2.5) PT en atmósfera inerte.

En cuanto a la calcinación en aire del catalizador NiMo-AC(2.5) PT (Figura 27) la pérdida de masa debida al ácido cítrico fue de 3.3%. Sumando la pérdida de masa durante el calentamiento en

nitrógeno más la pérdida durante la calcinación podemos concluir que en este catalizador se eliminó el ácido cítrico prácticamente por completo después del calentamiento.

El termograma de la calcinación muestra un evento endotérmico que inicia en 422.7 °C y termina en 546.1 °C, con un mínimo en 494.1 °C. Este evento se observó ligeramente en análisis termogravimétrico del catalizador NiMo-AC (2.5) mostrado en la figura 16. El siguiente evento es exotérmico y se observa en los dos catalizadores, este último evento puede ser atribuido a la combustión de las especies carbonosas provenientes de la descomposición del ácido cítrico.

Las pruebas de calcinación presentan además un evento exotérmico final que corresponde a la combustión del carbón contenido en el catalizador. La temperatura máxima de este evento es 30 °C más alta en el catalizador preparado mediante el método de postratamiento lo que puede indicar que las especies carbonosas se encuentran en mayor interacción con el soporte o bien que se tienen especies de carbón más ordenadas.

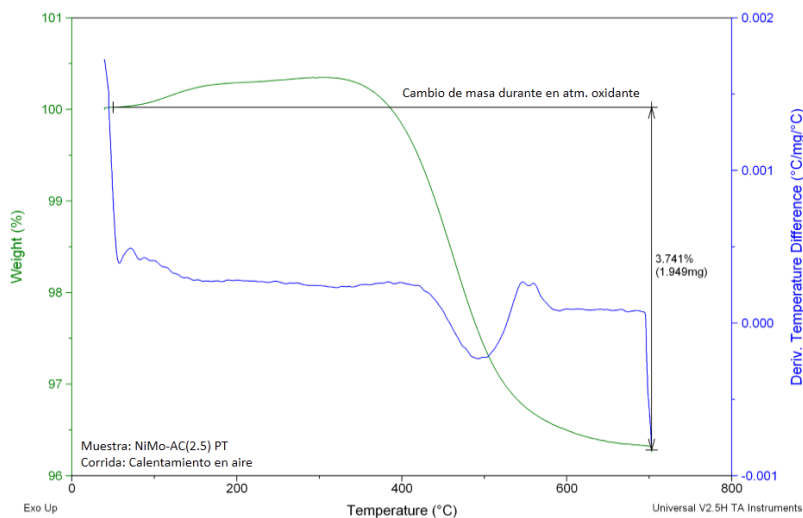


Figura 27. Análisis TG de la calcinación del catalizador NiMo-AC (2.5) PT

En resumen, las pruebas de análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) nos permiten decir que del 60 al 90% del carbón presente en el catalizador se elimina cuando se calienta el catalizador a 400°C y se mantiene a esta temperatura durante 4h (como ocurre durante la sulfuración).

La caracterización de los catalizadores mostrada hasta este momento muestra que en las condiciones de preparación de estos catalizadores el ácido cítrico acompleja al Ni ni al Mo. Sin

embargo, el ácido cítrico provoca un pH de impregnación muy bajo lo que disuelve parcialmente al soporte causado la disminución del área superficial y volumen de poros, además de acuerdo con lo mencionado en la literatura (1) el ácido cítrico impide la migración de las especies impregnadas debido al incremento de la viscosidad durante el secado.

Pruebas de actividad catalítica.

Los resultados de las pruebas de actividad catalítica para los catalizadores sulfurados (los catalizadores calcinados fueron sulfurados a 5°C/min hasta 400 °C x 4 h y los catalizadores secos, que contienen ácido cítrico fueron sulfurados a 1 °C/min a 400°C x 400 h se muestran en la gráfica 17:

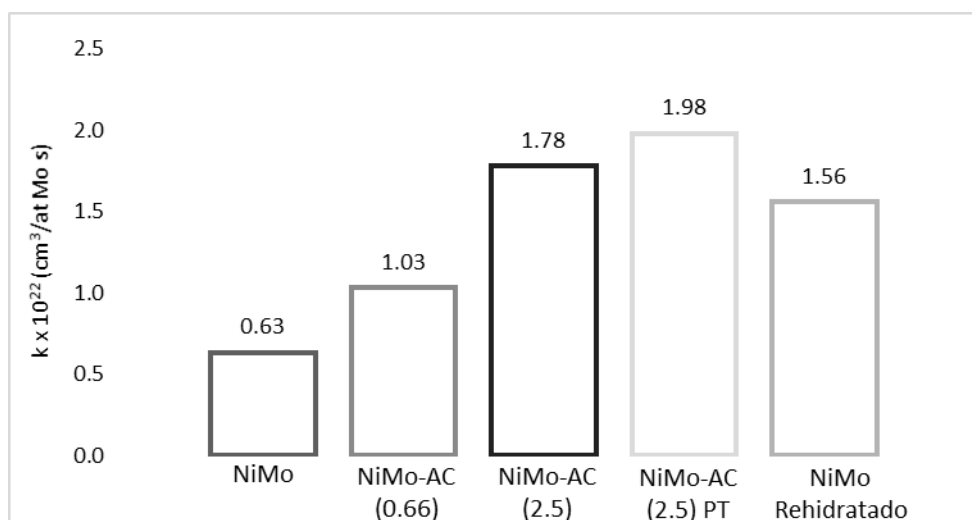


Figura 28. Actividad catalítica. HDS de 4,6 - DMDBT

De acuerdo a los resultados obtenidos, la adición de ácido cítrico a un catalizador NiMo/SiO₂/Al₂O₃ aumenta la actividad catalítica, pero este incremento en la actividad depende de la cantidad de ácido cítrico incorporada en el catalizador y del método de adición del ácido cítrico durante la impregnación.

Para lograr una actividad catalítica más alta, la cantidad de ácido cítrico debe ser suficiente para interactuar con el promotor y con los otros componentes del catalizador (Mo y soporte), ya que cuando se adiciona la cantidad de ácido cítrico correspondiente a la relación Ni/ácido cítrico = 0.66 al promotor (Ni) se obtiene un catalizador **1.6 veces** más activo que el catalizador de referencia (NiMo), mientras que cuando la cantidad de ácido cítrico que se adiciona es 4 veces mayor, se obtienen catalizadores hasta **3.3 veces** más activos.

Utilizando la relación Ni/ácido cítrico=2.5, que fue la que dio la mayor actividad, se comparó la actividad de catalizadores en los que el ácido cítrico se adicionó junto con los precursores de Mo y Ni o después de impregnar y calcinar los precursores (método de postratamiento). Se encontró que el catalizador con mayor actividad catalítica es NiMo-AC-2.5 PT pero el incremento sólo es del **10% con respecto al catalizador preparado por el método de impregnación simultánea.**

Para descartar el efecto de la mejora de la actividad lograda únicamente por la redisolución-precipitación de las fases soportadas, se midió la actividad catalítica para un catalizador NiMo/SiO₂/Al₂O₃ calcinado y vuelto a impregnar con agua. Este catalizador fue 2.4 veces más activo que el catalizador NiMo pero **26% menos activo** que el catalizador NiMo-AC (2.5) PT.

Este último resultado nos lleva a pensar además de redissolver el MoO₃ o NiO que existen en el catalizador después de calcinado, el ácido cítrico tiene otro efecto que será estudiado más adelante.

En las mediciones de actividad catalítica, se observa el efecto de la actividad intrínseca de cada sitio y del número de sitios que se encuentran en el catalizador. Para determinar si el uso de ácido cítrico incrementa la actividad intrínseca de los sitios se realizaron experimentos de espectroscopia de IR de adsorción de CO cuyos resultados se muestran más adelante en este capítulo.

En resumen, la actividad catalítica aumenta al incorporar ácido cítrico en la preparación de catalizadores, la mejora es mayor cuando se pone una relación molar 1:1 (Ni/ácido cítrico =2.5) entre el ácido cítrico y el Mo y se prepara el catalizador mediante el método de postratamiento.

Análisis de las rutas de reacción para la reacción de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT.

Se ha encontrado que la molécula de 4,6-DMDBT (usada en este trabajo) se hidrodesulfura siguiendo principalmente dos rutas de reacción paralelas mostradas en la Figura 29. La primera ruta se desulfuración directa (DDS) produce dimetildifenilo (3,3'-DMDFL). La segunda ruta de reacción, llamada ruta de hidrogenación, consiste en la hidrogenación de un anillo aromático lo que aumenta la flexibilidad de la molécula que de este modo pierde fácilmente el azufre produciendo dimetilciclohexiltolueno (3,3'-DMDCHT) así como dimetilciclohexilo (3,3'-DMDCH) (2).

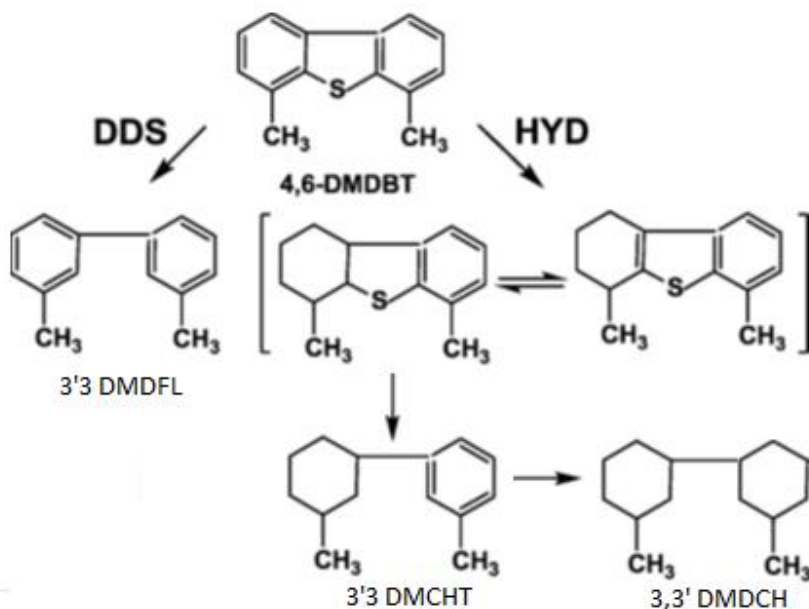


Figura 29. Rutas de reacción para la hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT

Cabe mencionar que el esquema de reacción mencionado arriba no es exhaustivo, ya que no muestra todos los posibles productos de reacción, ni todas las posibles rutas de reacción. Sin embargo, trabajos anteriores y la distribución de productos obtenida en este trabajo indican que este esquema describe ajusta convenientemente los resultados (3).

Usando cromatografía de gases, se determinaron los productos de reacción que se encontraban en el reactor, de esta manera se calculó el rendimiento definido con la fórmula siguiente:

$$\text{Rendimiento} = \frac{C_i^t}{C_{4,6\text{-DMDBT}}^0}$$

Donde:

C_i^t : es la concentración de la especie i en el tiempo t y

$C_{4,6\text{-DMDBT}}^0$: es la concentración inicial del 4,6-DMDBT en la mezcla de reacción.

A continuación se muestran las gráficas de selectividad para cada uno de los catalizadores (Figura 30):

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

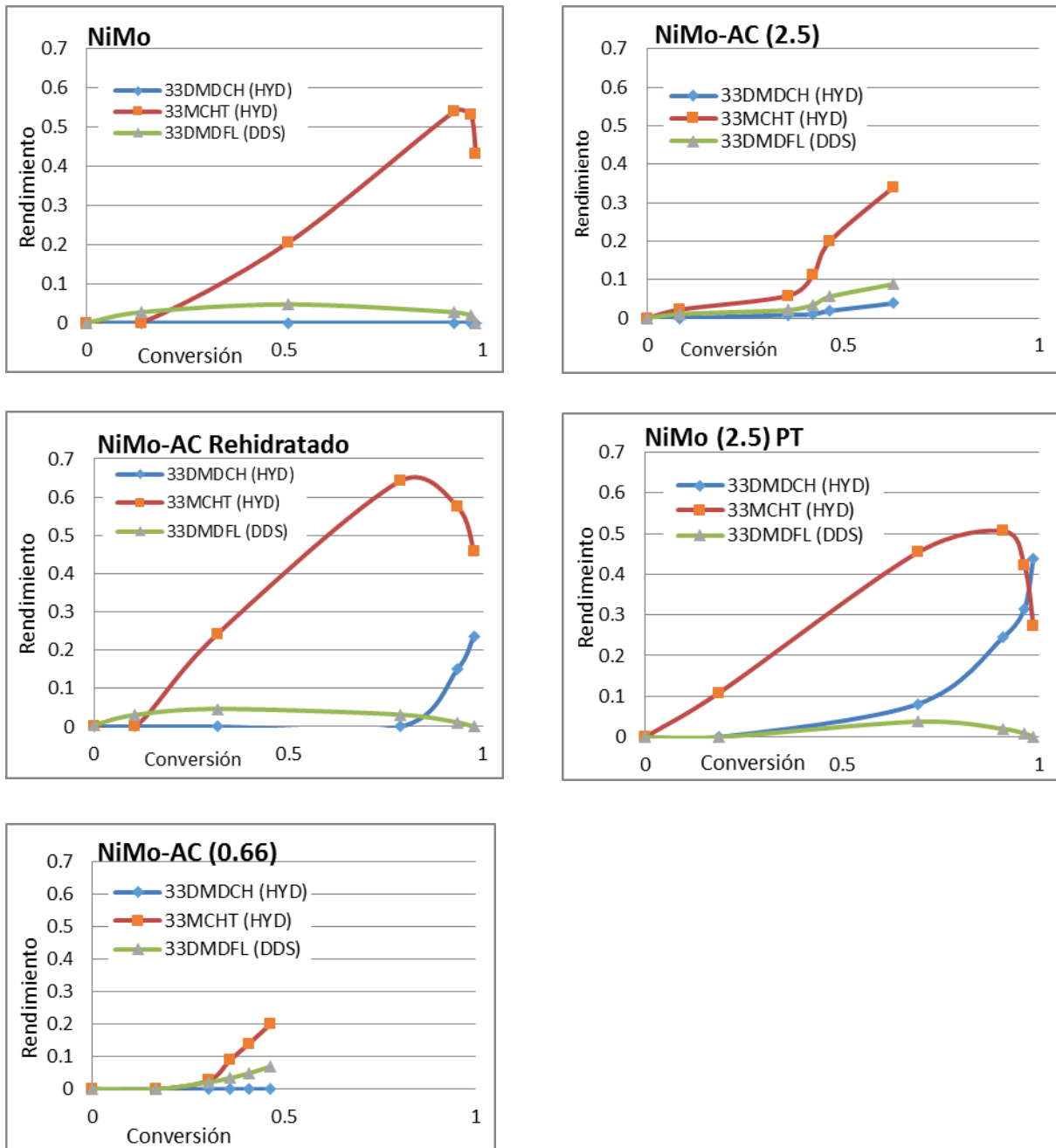


Figura 30. Gráficas de rendimiento vs conversión para todos los catalizadores.

Para poder determinar que catalizador favorece la ruta de hidrogenación se reporta en valor de θ que es la relación entre productos de hidrogenación y productos de desulfuración directa para una conversión del 50%, los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Relación de productos HYD/DDS a 50% de conversión.

Catalizador	Productos de HYD _{50%}	Productos de DDS _{50%}	$\theta = \frac{\text{Productos de hidrogenación}}{\text{Productos de desulfuración directa}}$
NiMo	0.23	0.05	4.91
NiMo Rehidratado	0.40	0.04	9.88
NiMo-AC(0.66)	0.24	0.07	3.41
NiMo-AC (2.5)	0.28	0.06	5.02
NiMo-AC (2.5) PT	0.40	0.03	15.88

Como era de esperarse, debido al impedimento estérico, los catalizadores con mayor actividad son aquellos en los que la ruta de hidrogenación se ve favorecida. Cabe resaltar que la reimpregnación del catalizador con agua provoca un aumento en la selectividad hacia la ruta de hidrogenación de 2 veces al comparar con un catalizador NiMo y que la impregnación con ácido cítrico logra incrementar esta selectividad hasta 3 veces.

En resumen, el ácido cítrico mejora la selectividad hacia la ruta de hidrogenación. Esta mejora en la selectividad puede ser muy grande en el caso del catalizador preparado por el método de postratamiento (3.3 veces). Otro método de preparación que aumenta la selectividad es la reimpregnación del catalizador.

Los resultados mostrados hasta ahora indican que el ácido cítrico evita que el Mo y Ni interactúen con la alúmina formando compuestos no activos catalíticamente, además que evita que se formen enlaces Mo-Al, se ha demostrado que la formación de estos enlaces evita una sulfuración completa del Mo y crea sitios activos de baja actividad.

Espectroscopia de Infrarrojo

En este trabajo la espectroscopia de infrarrojo se utilizó para caracterizar el tipo y cantidad de grupos OH presentes en el soporte y en el soporte modificado con ácido cítrico. Además se utilizó

espectroscopia de infrarrojo para cuantificar y caracterizar el número y tipo de sitios activos presentes en el catalizador utilizando CO como molécula sonda.

Espectroscopia de Infrarrojo región de OH

Se sabe que los grupos hidroxilo en coordinación tetraédrica presentes en la alúmina tienen alta reactividad y favorecen el anclaje del óxido precursor de la fase activa durante la calcinación. Para incrementar la actividad de los catalizadores es necesario regular estas interacciones soporte-especies de Mo, es decir evitar las interacciones entre el Mo y los OH's más reactivos de la alúmina con el fin de evitar el trióxido de Mo a la alúmina durante la calcinación. En este trabajo la alúmina fue recubierta con sílice para eliminar estos grupos OH como se muestra en el espectro siguiente:

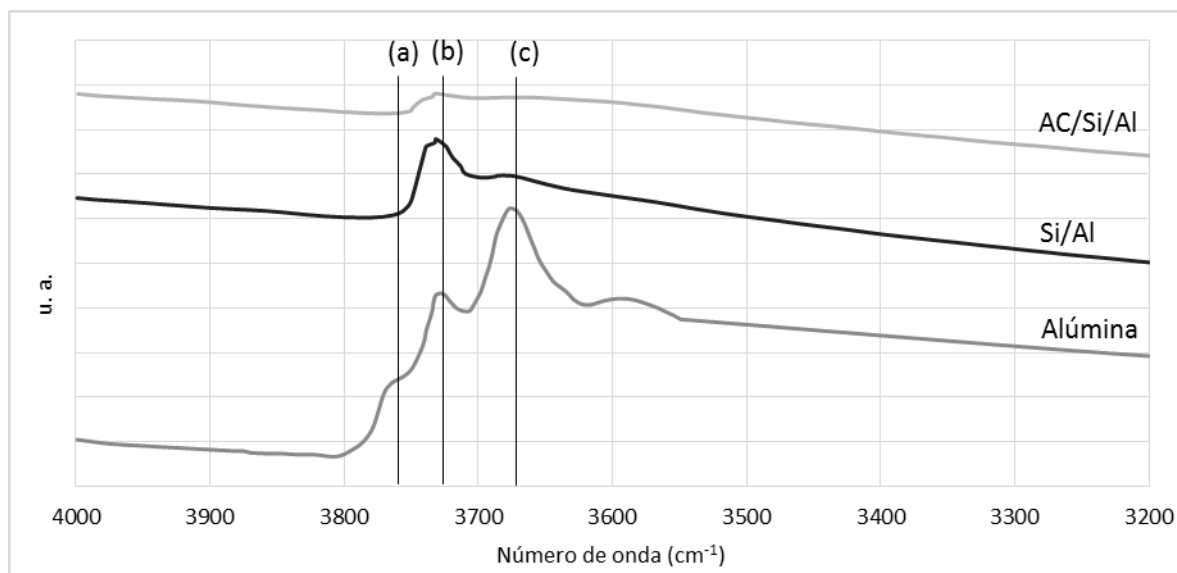


Figura 31. Espectros de la región de OH. Bandas mostradas (a) OH's tetraédricos (3775 cm⁻¹), (b) OH tipo II (3730 cm⁻¹) y (c) OH tipo III (3680 cm⁻¹).

El espectro del soporte Si/Al, muestra dos picos en 3730 y en 3675 cm⁻¹, que de acuerdo con Knözinger and Ratnasamy representan grupos OH tipo II (puentes de OH entre dos átomos de Al³⁺) y tipo III (puentes entre grupos OH anclados a tres Al³⁺). El pequeño y casi imperceptible hombro en 3695 cm⁻¹ es atribuido a puentes de hidrógeno entre grupos OH que no han sido removidos mediante el proceso pretratamiento. En este espectro no aparece la banda correspondiente a los OH tetraédricos de (3775 cm⁻¹), así como tampoco se observa la banda correspondiente a grupos silanol de (3748 cm⁻¹).

Para el soporte impregnado con ácido cítrico se encuentran bandas en 3730 y 3675 cm^{-1} correspondiente a los grupos anteriormente mencionados, la intensidad de la banda en 3730 cm^{-1} es 60% menos intensa que para el espectro anterior. Por otro lado la banda que aparece en 3675 cm^{-1} es ligeramente más intensa en el caso del espectro sin ácido cítrico.

En resumen, los resultados indican que durante el proceso de postratamiento el ácido cítrico reacciona con los OH básicos presentes en el soporte, provocando la disminución en el número de OH's con los cuales puedan interactuar los precursores de la fase activa. Esta disminución puede dar lugar a una menor dispersión de los cristales de MoS_2 en el soporte.

Sin embargo, la interacción del ácido cítrico con los OH's del soporte también provoca la formación de sitios altamente selectivos hacia la ruta de hidrogenación, lo que aumenta la actividad catalítica para la hidrosulfuración de 4,6-DMDBT.

Adsorción de CO

El monóxido de carbono ha probado ser una sonda con enormes ventajas para la caracterización de sitios activos en catalizadores de HDS de Mo promovidos con níquel, ya que se puede obtener información de los sitios coordinativamente insaturados (CUS) presentes en el catalizador y del soporte.

El CO interacciona con los CUS debido a la falta de densidad electrónica de estos, la interacción es una polarización simple y no se forma un enlace coordinado verdadero, la frecuencia de vibración de este enlace nos indica en qué tipo de sitio se ha adsorbido el CO.

Para los catalizadores NiMo se han encontrado las siguientes bandas características las cuales se muestran con sus correspondientes asignaciones de acuerdo con la bibliografía (3) en la tabla 3:

Tabla 3. Posición de las bandas en espectros de infrarrojo de adsorción de CO.

Posición del pico (cm^{-1})	Asignación
2060	Mo en bordes parcialmente promovidos
2085	Fase Ni-Mo-S
2110	Mo no promovido

2120	Fase Ni-Mo-S (100% promovido)
2156	OH's soporte
2190	Al ³⁺ acidez de Lewis

Para los catalizadores estudiados se muestran los espectros correspondientes a 1 Torr al equilibrio en la Figura 32.

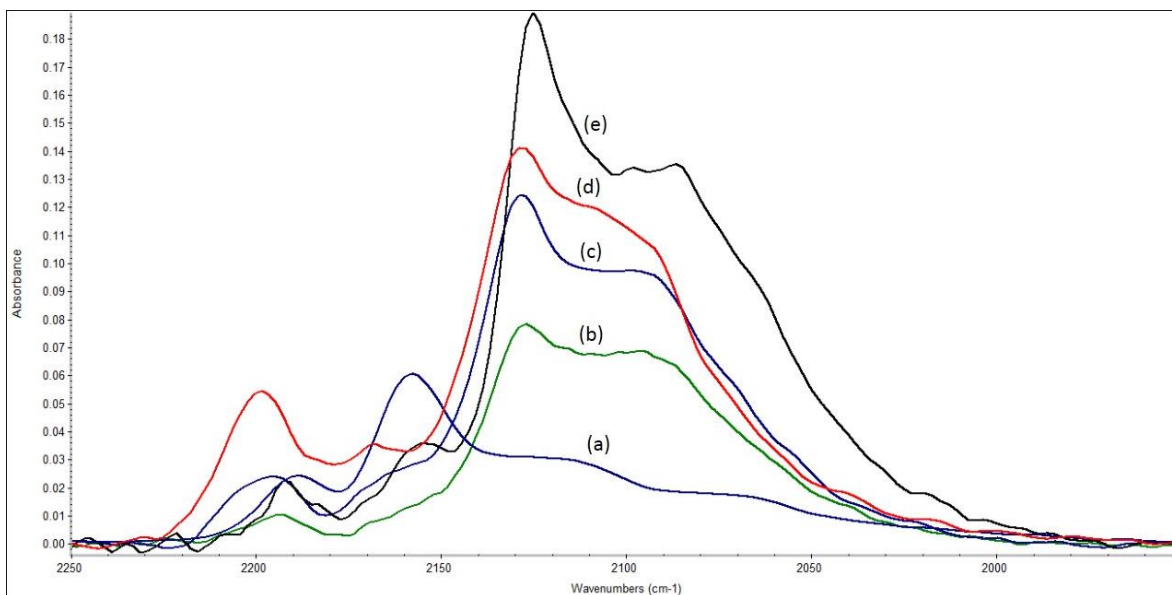


Figura 32. Espectros de 1 Torr al equilibrio (a) Mo/SiO₂/Al₂O₃ (b) NiMo (c) NiMo rehidratado (d) NiMo-AC (2.5) y (e) NiMo-AC (2.5) PT.

En los espectros correspondientes a 1 Torr al equilibrio de CO se observan todas las bandas mencionadas en la literatura pero la intensidad de estas bandas cambia dependiendo del catalizador. La existencia de todas las bandas en el espectro de infrarrojo indica, entre otras cosas, que ninguna de las metodologías utilizadas para preparar el catalizador es capaz de formar catalizadores con todos los sitios de Mo promovidos.

La banda correspondiente a sitios Ni-Mo-S 100% promovidos (es decir un borde de Mo totalmente sustituido con Ni) incrementa su intensidad en el orden NiMo<NiMo rehidratado<NiMo-AC(2.5)<NiMo-AC(2.5) PT, ya que se supone que estos sitios son los más activos se espera que la

actividad catalítica y el TOF (frecuencia con la que ocurre el ciclo catalítico por unidad de tiempo) sigan esa tendencia.

Utilizando CO como molécula sonda para catalizadores NiMo, no es posible cuantificar de manera precisa los sitios promovidos y los no promovidos ya que la adsorción se da en todos los sitios sulfurados desde los primeros pulsos y por ello no es posible determinar el coeficiente de absorción de cada banda. Para ejemplificar este comportamiento se muestran en la Figura 33 los espectros correspondientes a los cinco primeros pulsos de CO adsorbidos en el catalizador NiMo-AC (2.5) PT.

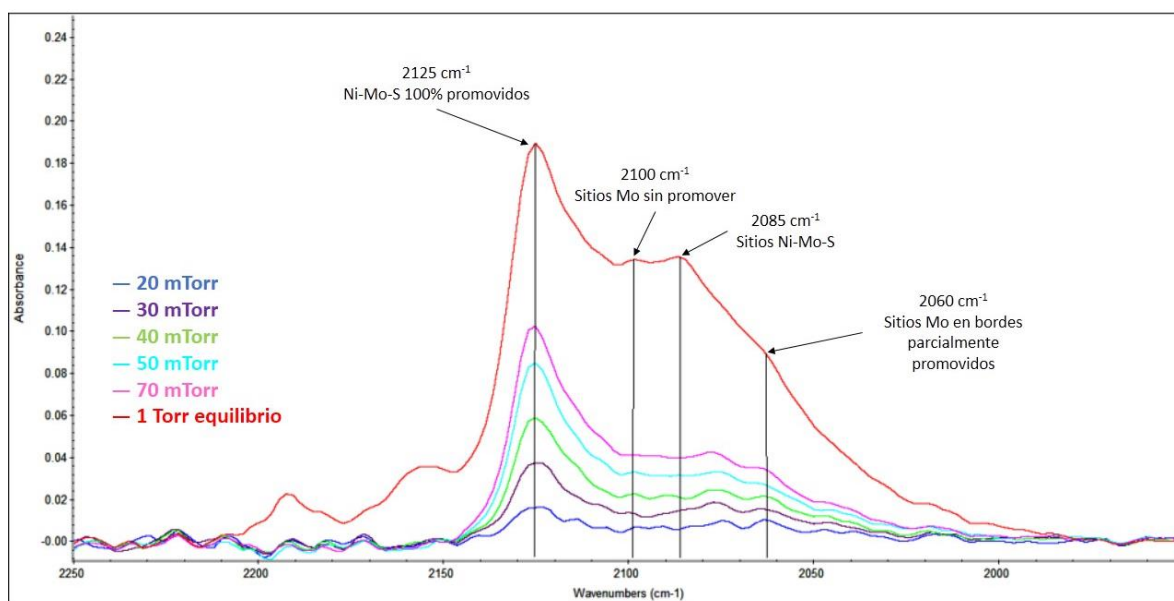


Figura 33. Espectros de 1 Torr al equilibrio y 5 primeros pulsos de adsorción de CO para el catalizador NiMo-AC (2.5) PT.

En los espectros anteriores se observa que las bandas ubicadas en 2125 y 2085 cm^{-1} correspondientes a los sitios Ni-Mo-S 100% promovidos y a sitios Ni-Mo-S aparecen desde la introducción del primer pulso y continúan subiendo con la misma relación de intensidades hasta el tercer pulso de CO, cuando la banda de 2125 cm^{-1} sube mucho más rápidamente debido, probablemente a la adsorción del CO en los sitios Mo sin promover cuya banda se encuentra ubicada en 2100 cm^{-1} .

Este comportamiento encontrado en todos los catalizadores nos permite asignar con claridad la banda ubicada en 2085 cm^{-1} a sitios Ni-Mo-S y no a S_x como se menciona en algunos artículos (5).

Además de la región anteriormente mencionada se analizó la región de 1800 a 1100 cm^{-1} con el propósito de identificar bandas correspondientes a restos de carbón en el catalizador. Se ha reportado en la literatura, que las bandas correspondientes a carbón se encuentran en 1575 y 1475 cm^{-1} (C en enlaces alifáticos y aromáticos) (6).

Los espectros de infrarrojo en la región 1100 a 1800 cm^{-1} correspondientes a 1 Torr al equilibrio de los catalizadores analizados se muestran en la figura siguiente:

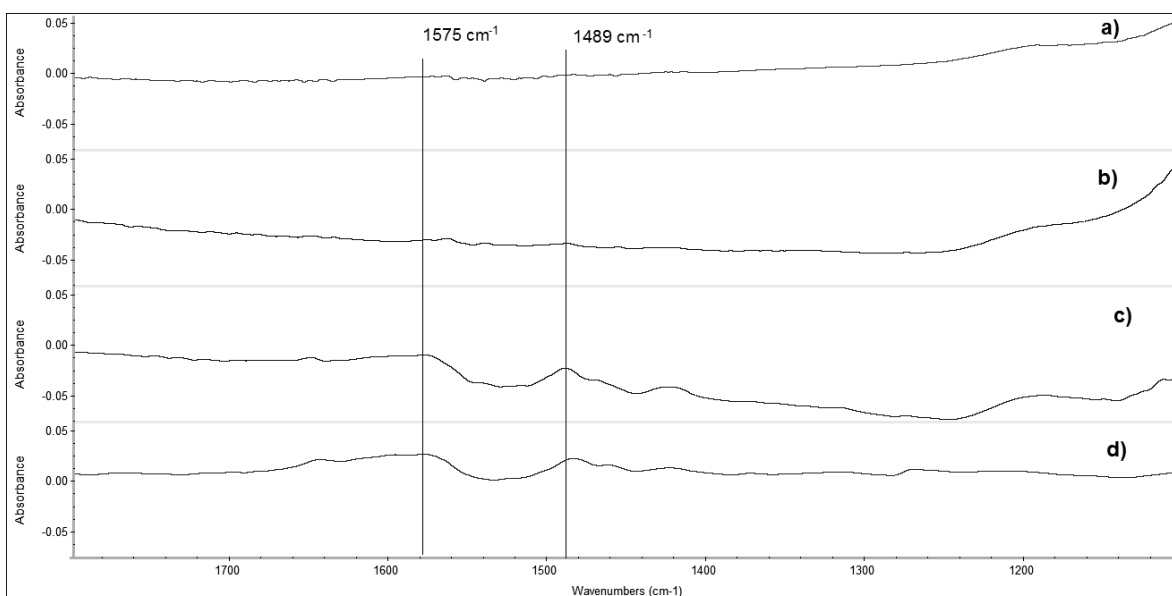


Figura 34. Espectros de infrarrojo de adsorción de CO. a) NiMo, b) NiMo Rehidratado, c) NiMo-AC(2.5) y d) NiMo-AC(2.5) PT.

Se observa claramente en los espectros las bandas correspondientes a carbón en los catalizadores preparados con ácido cítrico, mientras que los catalizadores sin ácido cítrico no presentan estas señales. La intensidad de las bandas es aproximadamente la misma y ambas bandas se encuentran en la misma proporción, lo cual indica que se tiene al final de la sulfuración, aproximadamente la misma cantidad de residuos carbonosos independientemente del método de adición del ácido cítrico.

Obtención del turnover frequency (TOF).

En catálisis heterogénea se usa el TOF (turnover frequency) para expresar el número de veces que se lleva a cabo el ciclo catalítico por unidad de tiempo por sitio activo o por átomo de molibdeno. Esta medida de la actividad tiene como principal ventaja que sólo toma en consideración el sitio

catalítico, expresando la actividad intrínseca de un sitio activo de Mo, independientemente de la cantidad de metal activo que contenga el catalizador.

Por este motivo, es de suma importancia obtener el TOF de los catalizadores preparados en este trabajo para lo cual se utilizó la espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier, con el procedimiento mostrado en el apéndice 1.

Cabe señalar que debido a que utilizando CO como molécula sonda para catalizadores NiMo no se puede distinguir entre sitios promovidos y no promovidos, el TOF reportado en la figura 24 se refiere a la actividad catalítica por sitio sulfurado.

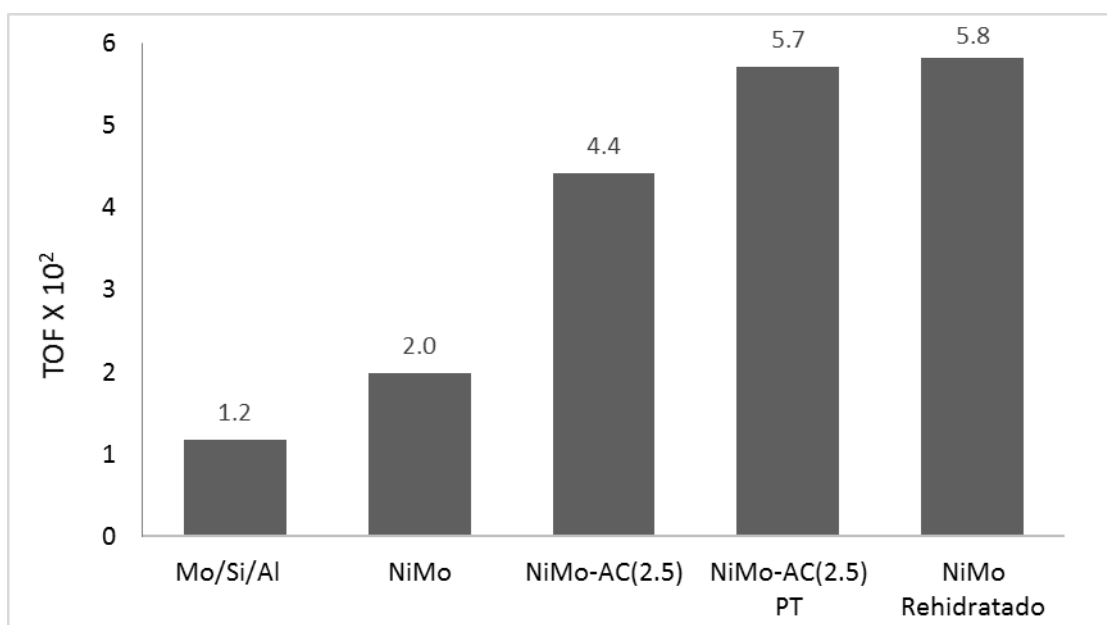


Figura 35. Gráfica de TOF (1/s) por sitio sulfurado.

Los resultados mostrados en la gráfica anterior siguen la misma tendencia mostrada por los resultados de actividad, ya que los catalizadores NiMo Rehidratado y NiMo-AC(2.5) PT muestran un TOF muy parecido, por otro lado el catalizador impregnado por el método de impregnación simultánea NiMo-AC(2.5) tiene un TOF del doble del catalizador convencional.

Debido a las restricciones en la técnica de caracterización no se puede decir que el ácido cítrico hace que la actividad intrínseca de los sitios catalíticos cambie ya que el TOF reportado al ser por sitio catalítico refleja la actividad intrínseca de sitios promovidos y no promovidos. Sin embargo, los resultados sugieren que en el catalizador NiMo-AC (2.5) PT la mejora en la actividad catalítica

se debe a la formación de un mayor número de sitios NiMo de alto TOF, lo cual se puede observar en la mayor intensidad en la banda de 2120 cm^{-1} correspondiente a sitios Ni-Mo-S 100% promovidos.

Estimación de la dispersión mediante espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido

En trabajos anteriores se ha mencionado que la cantidad de CO adsorbida en sitios de Al^{3+} y OH^- s es una medida de la fracción de soporte sin cubrir en los catalizadores sulfurados. Por lo tanto una mayor cantidad de CO adsorbido en el soporte significa un menor recubrimiento del soporte por la fase activa (7).

En la gráfica 25 se muestra la cantidad de CO adsorbido en sitios del soporte, se debe recordar que entre menor sea la cantidad de CO adsorbida mayor es la dispersión. El procedimiento de determinación de la cantidad de CO adsorbida en estos sitios se muestra en el apéndice 1.

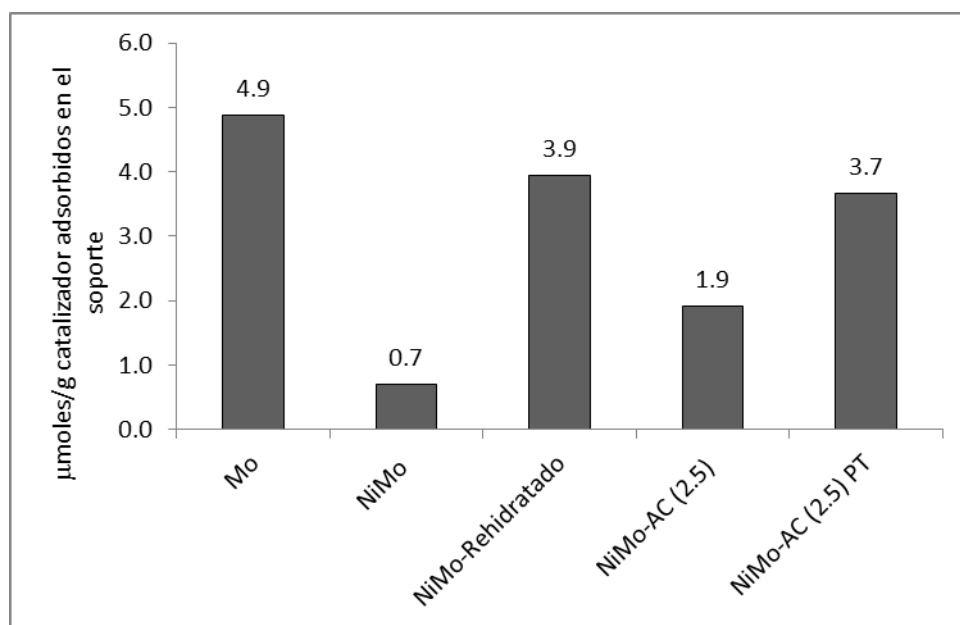


Figura 36. Cantidad de CO adsorbido en sitios del soporte.

Los resultados de dispersión indican que la adición de Ni al catalizador sin promover disminuye siete veces la cantidad de CO adsorbido en el soporte, lo que coincide con la literatura, donde se indica que la dispersión aumenta al adicionar el promotor.

Los resultados muestran que reimpregnar un catalizador disminuye la dispersión de la fase activa. De los dos catalizadores reimpregnados, el catalizador NiMo rehidratado tiene una dispersión ligeramente menor que el catalizador NiMo-AC (2.5) PT. Ya que la actividad catalítica toma en

cuenta el número de sitios expuestos (dispersión x total de sitios) y la actividad de cada sitio, este resultado explica porque la actividad catalítica del catalizador con ácido cítrico es ligeramente superior que la actividad del catalizador rehidratado, aun cuando el TOF de estos catalizadores es el mismo.

También la incorporación del ácido cítrico por el método de impregnación simultánea disminuye la dispersión. Esto se puede deber a que el ácido cítrico interactúa con el soporte de la misma manera que cuando se agrega el ácido cítrico a un catalizador calcinado.

Los resultados anteriores muestran que el ácido cítrico interactúa con el soporte, esta interacción puede evitar una alta interacción del Mo con los OH's de la alúmina y por lo tanto la formación de enlaces Mo-Al. Se espera que la sulfuración de los catalizadores preparados con ácido cítrico sea más completa, con este propósito se realizaron experimentos de sulfuración a temperatura programada que nos darán información acerca de la velocidad y el mecanismo de sulfuración.

Sulfuración a temperatura programada (TPS)

Con el fin de evaluar el efecto de la rapidez de calentamiento durante la sulfuración se realizaron TPS de los catalizadores NiMo Rehidratado y NiMo-AC (2.5) PT utilizando tres rampas de calentamiento: 10, 3 y 1 °C/min.

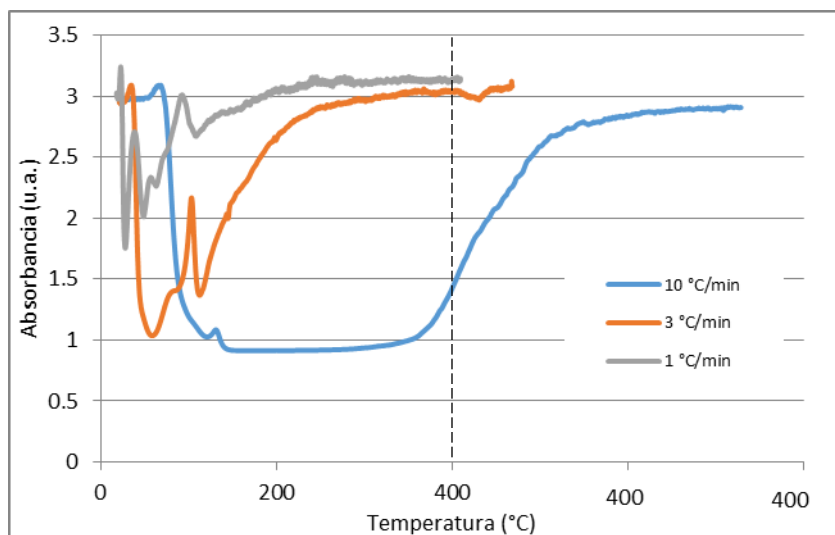


Figura 37. TPS del catalizador NiMo Rehidratado con diferente rapidez de calentamiento durante la sulfuración.

Para el catalizador sin ácido cítrico se observa en la Figura 37 que la sulfuración se lleva a cabo de forma diferente dependiendo de la rapidez de calentamiento. Cuando la rapidez de sulfuración es

muy rápida se observa que el regreso a la línea base se efectúa a temperatura mayor que cuando la rapidez de calentamiento es muy lenta, esto quiere decir que se puede obtener el mismo grado de sulfuración de las especies presentes en el catalizador a menor temperatura.

Al utilizar la rapidez de calentamiento de 10°C/min se obtienen dos zonas de consumo de H₂S separadas brevemente por una zona de producción de H₂S, la primera zona (menos de 140 °C) corresponde a la sulfuración total o parcial superficial de Mo⁶⁺, para esta rampa la mayor parte de la sulfuración se lleva a cabo a temperaturas mayores a 140°C lo que corresponde a la sulfuración de Mo⁴⁺ (zona II).

Por otro lado para la rampa de 3°C/min la mayor parte de la sulfuración se lleva a cabo en la primera zona que corresponde a la sulfuración de Mo⁶⁺, mientras que la T_{máx} del pico de producción de H₂S que divide la región I y II disminuye 30°C lo que significa que la reducción del Mo⁶⁺ puede comenzar a temperaturas más bajas si la rapidez de calentamiento es lenta. Congruente con esto, cuando la rampa de calentamiento es más baja, 1°C/min, la T_{máx} disminuye 10 °C más. Se puede observar que la disminución de T_{máx} es linealmente proporcional a la rapidez de calentamiento.

En el caso del catalizador con ácido cítrico se realizó TPS a la misma rampa de calentamiento como se muestra en la gráfica 26.

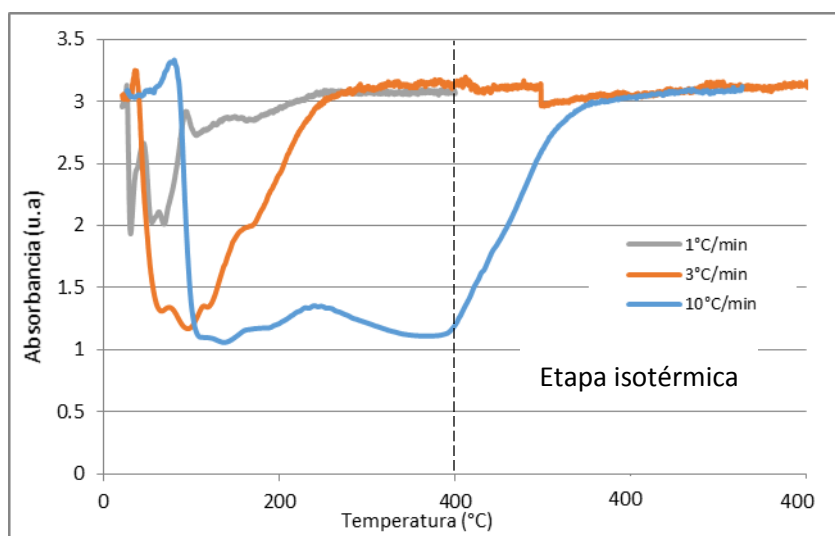


Figura 38. TPS del catalizador NiMo-AC-2.5 PT con diferente rapidez de calentamiento durante la sulfuración.

La adición del ácido cítrico por el método de postratamiento muestra una disminución en la temperatura a la cual el TPS regresa a la línea base en cada rampa de calentamiento, y el pico de producción de H₂S sólo se observa claramente en la rampa de calentamiento de 1°C/min. Para este catalizador la T_{máx} disminuye también de forma lineal con la rapidez de calentamiento siendo esta disminución más pronunciada que la del catalizador que no contiene ácido cítrico.

El regreso a la línea base en este catalizador también ocurre a una temperatura más baja, lo que muestra que la adición de ácido cítrico mejora la sulfuración de las especies precursoras de la fase activa y que este beneficio es mayor cuando la sulfuración se lleva a cabo con una rapidez de calentamiento lenta.

Tabla 4. Resultados de TPS

Catalizador	Rapidez de calentamiento (°C/min)	T _{máx} (°C)
NiMo-AC-0.0 PT	1	91.25
	3	102.14
	10	132.5
NiMo-AC-2.5 PT	1	92.95
	3	159.44
	10	241.49

Los resultados indican que una menor rapidez de calentamiento permite observar varios pasos de producción y consumo de H₂S que no son observables al calentar más rápidamente. Además la producción de H₂S asociada a la reducción de Mo⁶⁺ inicia a una temperatura más baja.

Para analizar el efecto de la rapidez de sulfuración en la actividad catalítica se realizaron pruebas de actividad catalítica cuyos resultados se muestran a continuación.

Actividad catalítica de catalizadores sulfurados diferentes rapidezces de calentamiento

Para conocer el efecto en la actividad catalítica de la rapidez de calentamiento durante la sulfuración, se realizaron reacciones de HDS de 4,6-DMDBT según el procedimiento mencionado en el capítulo de procedimiento experimental.

Los resultados mostrados en la Figura 39 indican que cuando el calentamiento durante la sulfuración es rápido la actividad catalítica es pequeña, pero puede ser duplicada al calentar lentamente durante la sulfuración.

Los resultados presentados muestran que la sulfuración es un paso primordial de la preparación de los catalizadores y que la rapidez de sulfuración es una variable fundamental durante la sulfuración.

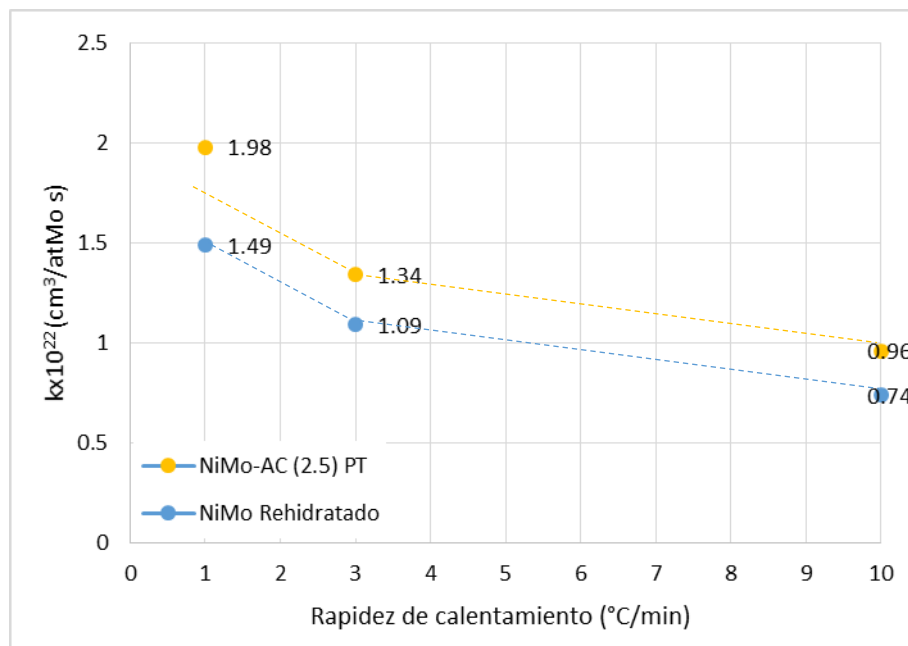


Figura 39. Actividad catalítica para distintas rapidezces de sulfuración. Catalizador NiMo-AC-2.5 PT (HDS de 4,6-DMDBT a 320 °C y 1200 PSI)

En resumen, los experimentos de TPS mostraron que el ácido cítrico mejora la sulfuración de los catalizadores NiMo. También una disminución en la rapidez de calentamiento durante la sulfuración provoca una mejora en la actividad, probablemente porque al permanecer más tiempo a bajas temperaturas se sulfura la mayor parte del Mo⁶⁺.

Esta diferencia de actividad entre un catalizador con y sin ácido cítrico sulfurado lentamente, puede deberse a que la dispersión del catalizador con ácido cítrico es mayor que la del catalizador rehidratado o bien a que el ácido cítrico es capaz de incrementar el número de sitios con una actividad intrínseca más alta.

En resumen, el papel del ácido cítrico adicionado mediante el método de impregnación simultánea es mejorar la dispersión de las especies y evitar que éstas migren a la boca de los poros durante el secado, provocando una alta actividad catalítica. Por otro lado, el ácido cítrico adicionado por el

método de postratamiento interactúa con el soporte reduciendo el número de sitios OH's evitando y, disuelve las partículas cristalinas de óxidos de molibdeno o níquel que se hayan formado durante a calcinación del catalizador. Esto crea sitios activos con una alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación, que tienen alta actividad catalítica intrínseca.

Referencias

1. Barbooti, M. M., Al-Sammerrai, D. A., *Thermochimica Acta* 98 (1986) 119-126.
2. H. Topsøe, B. Hinnemann, J. K. Nørskov, J. V. Lauritsen, *Catalysis Today* 107–108 (2005) 12–22.
3. F. Sánchez-Minero, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, C. Fernández-Vargas, P. Torres-Mancera, R. Cuevas-García, *Catalysis Today* 133-135 (2008)
4. A. S. Rocha, A. C. Faro Jr., L. Oliviero, J. Van Gestel, F. Maugé., *Journal of Catalysis* 252 (2007) 321-334.
5. A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.-F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem.*, 110 (2006) 1261-1270.
6. B. M. Vogelaar, P. Steiner, A. D. van Langeveld, S. Eijsbouts, J. A. Moulijn, *Applied Catalysis A: General* 251 (2003) 85–92.
7. P. Rayo, J. Ramírez, P. Torres-Mancera, G. Marroquín, S. K. Maity, *Fuel* 100 (2021) 34-42.

CONCLUSIONES

De acuerdo la hipótesis planteada al inicio de este trabajo, el ácido cítrico es capaz de incrementar la actividad de catalizadores NiMo soportados en un soporte mixto SiO_2 (6%) – Al_2O_3 . Sin embargo, el aumento en la actividad no se debe a la formación de un complejo entre los metales activos y el ácido cítrico (como se muestra en los diagramas de predominio).

La relación Ni/ácido cítrico con la cual se obtiene una mayor actividad catalítica es 2.5. Al agregar esta cantidad de ácido cítrico este es capaz de interactuar con todos los componentes del catalizador. La relación Ni/ácido cítrico =0.66 en la cual el ácido cítrico sólo es capaz de interactuar con el Ni tuvo una actividad catalítica mucho más baja.

El ácido cítrico de actúa dos maneras con el soporte:

- 1) Eliminando los OH prácticamente por completo, esta interacción sólo se presenta cuando existe ácido cítrico reaccionando con el soporte como en el caso del catalizador preparado por el método de postratamiento. Ya que desaparecen todos los OH de la alúmina la dispersión de los cristales de MoS_2 disminuye, pero la actividad catalítica es más alta.
- 2) Disolviendo parcialmente al soporte durante la impregnación provocando la pérdida de poros de menos de 70 nm. Durante el proceso de secado se recupera una pequeña cantidad de área superficial ya que se crean poros en la región de 1000 Å.

La baja dispersión pero alta actividad mencionada para el catalizador NiMo-AC (2.5) también se obtiene cuando se rehidrata al catalizador, ambos catalizadores tienen una actividad intrínseca similar lo que indica que mediante el procedimiento de rehidratación se forman los mismos tipos de sitios activos que con la adición de ácido cítrico mediante postratamiento.

Además al analizar los productos de reacción se encontró que los catalizadores más activos tienen una alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación. Estos resultados sugieren que la mejora en la actividad se debe a la creación de catalizadores con un mayor apilamiento en los cristales de sulfuro de molibdeno, resultado que es congruente con la alta selectividad hacia la ruta de hidrogenación observada en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

CONCLUSIONES

Realizando espectroscopia de infrarrojo de CO adsorbido se puede obtener la actividad intrínseca de los catalizadores, así como el tipo de sitios que existen en el catalizador. En términos de TOF por sitio sulfurado la actividad intrínseca fue: NiMo-AC (2.5) PT ~ NiMo Rehidratado > NiMo-AC(0.66) > NiMo > Mo.

Se demostró que es posible obtener catalizadores mejor sulfurados y más activos sulfurando a rampas de calentamiento muy lentas (1 °C). De acuerdo con los TPS, cuando se sulfura muy lentamente (1°C/min) se deja de consumir H₂S a temperaturas menores que cuando se sulfura más rápidamente (10°C/min). Esto significa no es necesario llegar a altas temperaturas para obtener catalizadores totalmente sulfurados ya que en este trabajo se demostró que el catalizador más activo terminó de sulfurarse alrededor de los 220 °C.

Por último, a pesar de que el ácido cítrico es un compuesto orgánico los residuos carbonosos que permanecen en el catalizador son pocos y la mayor parte de estos se elimina durante la sulfuración.

APÉNDICE 1. DETERMINACIÓN DEL TOF

Para determinar el número de sitios activos en el catalizador se necesita conocer el número de sitios activos presentes en un gramo de catalizador.

A grandes rasgos la técnica considera que a presiones de CO suficientemente bajas sólo se tiene adsorción en los sitios activos y no en el soporte, de esta manera nos es posible calcular la relación entre el número de moles adsorbidos y el área bajo la curva del cada espectro. Ya que en el espectro de 1 Torr al equilibrio todos los sitios del catalizador están ocupados por CO podemos (descontando la contribución del soporte) obtener el número total de sitios.

Como ejemplo se muestran los resultados obtenidos en la tabla 1 para el catalizador NiMo.

Para este catalizador la pastilla sulfurada peso 15.3 mg y tuvo una área de 2.1 cm^2 . El espesor de la pastilla fue de 7.25 mg/cm^2 , para realizar la comparación de los espectros se trató que el espesor de todas las pastillas fuera cercano a los 7 mg/cm^2 .

Previo al experimento se midió el volumen donde se alberga el pulso antes de introducirlo en la celda, utilizando la fórmula del gas ideal corregida por un factor de 0.95 se puede conocer el número de moles que se encuentran en cada pulso.

La primera columna de la tabla 1 muestra la presión registrada en la línea al introducir cada pulso, la segunda columna se muestra la presión que existía en la celda antes de introducir el pulso de CO. La tercera columna indica los valores de presión obtenidos al introducir el pulso en la celda, en la cuarta columna se calcula (mediante la fórmula del gas ideal) la presión que se tendría en el volumen correspondiente a la celda más la línea en el caso de no tener adsorción de CO.

Haciendo la diferencia entre la columna 3 y 4 se obtiene una diferencia de presión, la cual se convierte en moles de CO adsorbidos en la columna 5. Finalmente, las columnas 6 y 7 muestran los moles de CO adsorbidos por gramo de catalizador en cada pulso y acumulados. Aunado a esta información al introducir cada pulso de CO a la celda se toma un espectro de infrarrojo, al cual se realiza un "smooth" con el fin eliminar el ruido y se le resta el espectro de la superficie fría. A los espectros obtenidos después de este procedimiento se les realiza una corrección de línea base

en la región de 2300 a 1950 cm^{-1} . Los espectros obtenidos para el catalizador NiMo se muestran en la Figura 40. A partir de los espectros obtenidos se obtiene el área bajo la curva del espectro que corresponde a la columna 9 y dividiendo esta área entre la masa de la pastilla se obtiene la columna 10.

Tabla 5. Datos de presión y área bajo la curva de los espectros del experimento de adsorción de CO para el catalizador NiMo.

Presión línea (Torr)	P (celda) antes (Torr)	P (celda+línea) equilibrio (Torr)	P (celda+línea) calculada (Torr)	ΔP (Torr)	Moles adsorbidos (moles)	CO adsorbido/ g_{cat} ($\mu\text{moles/g}$)	CO adsorbido/ g_{cat} ACUMULADO ($\mu\text{moles/g}$)	Área-IR	Área-IR/ g cat
0.00	1.00E-04	5.80E-05	1.00E-04	4.20E-05	5.61E-10	0.0	0.0	0	0.00
0.02	5.80E-05	7.09E-03	9.27E-03	2.18E-03	2.92E-08	1.9	1.9	0.573	37.45
0.03	7.09E-03	1.45E-02	1.73E-02	2.80E-03	3.74E-08	2.4	4.4	1.2324	80.55
0.04	1.45E-02	2.15E-02	2.54E-02	3.93E-03	5.25E-08	3.4	7.8	2.009	131.31
0.05	2.15E-02	2.88E-02	3.35E-02	4.74E-03	6.33E-08	4.1	11.9	2.791	182.42
0.07	2.88E-02	4.09E-02	4.61E-02	5.16E-03	6.89E-08	4.5	16.4	3.611	236.01
0.08	4.09E-02	4.88E-02	5.65E-02	7.75E-03	1.03E-07	6.8	23.2	5.067	331.18
0.15	4.88E-02	6.53E-02	9.19E-02	2.66E-02	3.55E-07	23.2	46.4	6.044	395.03
0.20	6.53E-02	1.11E-01	1.24E-01	1.30E-02	1.74E-07	11.3	57.7	6.725	439.54
0.30	1.11E-01	1.68E-01	1.91E-01	2.30E-02	3.07E-07	20.1	77.8	7.244	473.46
0.51	1.68E-01	2.79E-01	3.12E-01	3.27E-02	4.37E-07	28.5	106.3	8.654	565.62
0.81	2.79E-01	4.64E-01	5.02E-01	3.82E-02	5.11E-07	33.4	139.7	8.9250	583.33
1.08	2.79E-01	5.79E-01	6.25E-01	4.62E-02	6.17E-07	40.3	146.7	9.9750	651.96

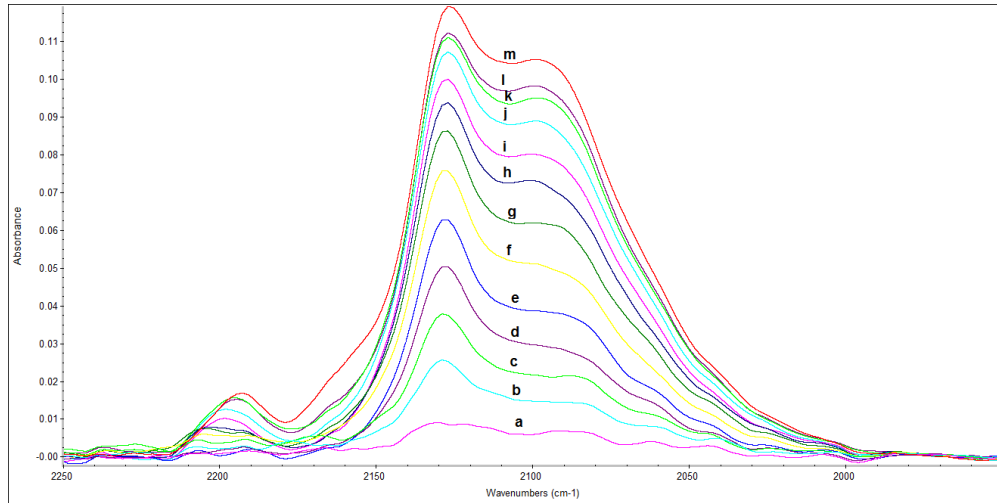


Figura 40. Espectros de infrarrojo de adsorción de CO para el catalizador NiMo. a-0.02 Torr, b-0.03 Torr, c-0.04 Torr, d-0.05 Torr, e-0.07 Torr, f-0.08 Torr, g-0.15 Torr, h-0.20 Torr, i-0.30 Torr, j-0.51 torr, k-0.81 Torr, l-1.0 Torr y m-1 Torr al equilibrio.

Graficando la columna 10 de la tabla 1 contra la columna 8 y haciendo una regresión lineal es posible obtener la relación entre el número de moles absorbido y el área del espectro. La gráfica obtenida en este caso se muestra a continuación:

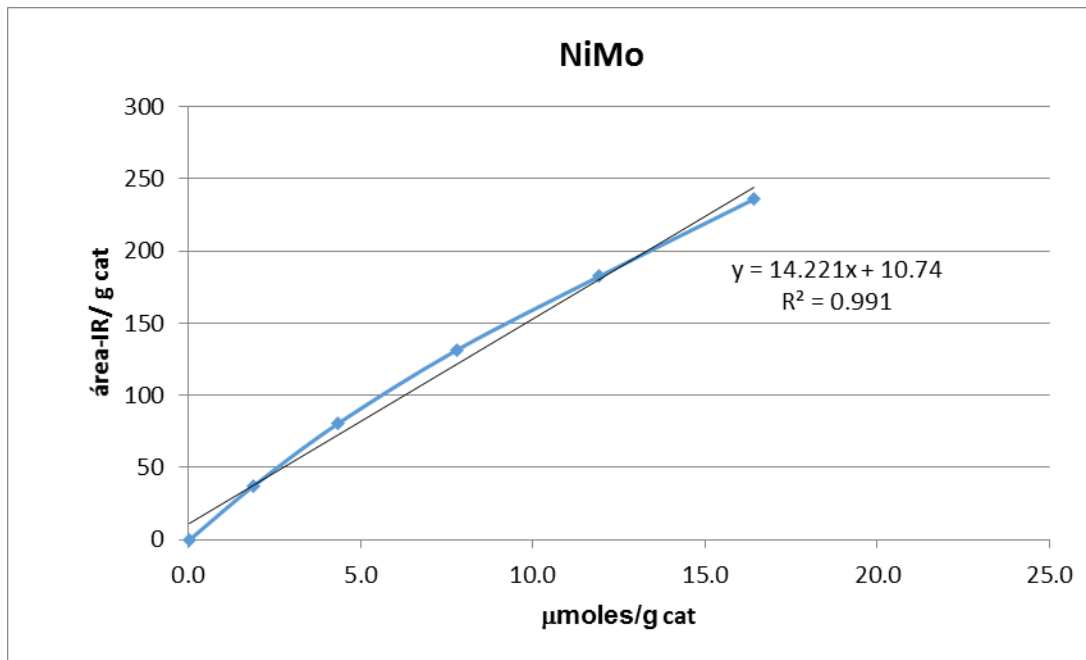


Figura 41. Relación entre área del espectro IR y cantidad de CO adsorbida por el catalizador.

Como ya mencione anteriormente el espectro de 1 Torr al equilibrio contiene la información de todos los tipos de sitios presentes en el catalizador, para diferenciar a los distintos tipos de sitios activos se realizó una deconvolución al espectro de 1 Torr al equilibrio con las asignaciones mencionadas en la literatura. El programa utilizado fue Peak Fit y el resultado de la deconvolución para el ejemplo se muestra en la siguiente figura:

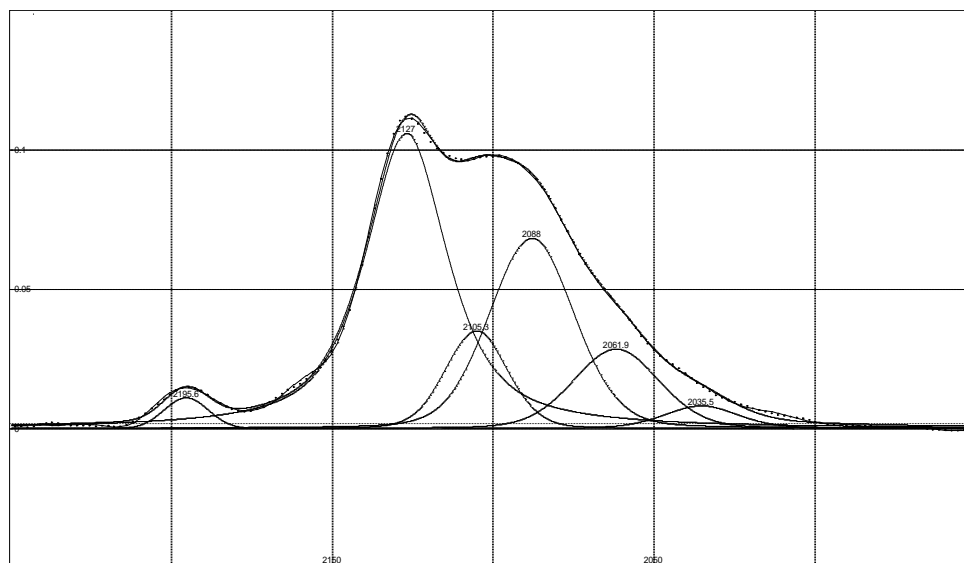


Figura 42. Deconvolución realizadas para el catalizador NiMo, tomando en cuenta las bandas reportadas en la literatura.

Al realizar la deconvolución se puso cuidado en que los picos de la reprodujeran la forma de los primeros pulsos, y que el ancho a media altura de las banas no excediera 40.

Con la deconvolución es posible obtener el área de cada banda, y con la correlación anteriormente obtenida la cantidad de moles de CO adsorbidos los cuales son equivalentes al número de sitios.

Para el catalizador NiMo estos resultados se condensan en la tabla 2.

Tabla 6. Cantidad de sitios por gramo de catalizador para cada banda observada.

Banda Literatura	Asignación	Pico	Area Int	Area Int/g cat	$\mu\text{mol de sitios/g cat}$
2060	Mo parcialmente promovido	2061.93	1.31288837	85.81	5.28
2085	NiSx	2088.00	2.45894373	160.72	10.55
2110	Fase Mo no promovida	2105.25	0.91395894	59.74	3.45
2120	NiMoS	2126.96	4.61390757	301.56	20.45

2156	OH's soporte	--		0.00	0.00
2190	Al ³⁺ acidez de Lewis	2195.62	0.18991895	12.41	0.12

Ya que el TOF se define como la cantidad de moléculas convertidas por sitio activo en una unidad de tiempo, es necesario obtener la actividad catalítica, el número de moles de 4,6-DMDBT en el reactor y el número de moles de sitios sulfurados.

Finalmente el valor del TOF se obtiene con la siguiente fórmula:

$$\text{TOF} = \frac{k \times (\text{mol de 4,6 - DMDBT})}{\text{mol de sitios en el reactor}}$$

Para el catalizador de ejemplo se obtuvo el siguiente TOF:

$$\begin{aligned} \text{Suma de sitios sulfurados} &= 39.72 \\ k \text{ (1/s)} &= 1.97\text{E-}04 \\ \text{mol sitios en el reactor} &= 9.03\text{E-}06 \\ \text{mol de 4,6 en el reactor} &= 9.11\text{E-}04 \\ \text{TOF} &= \mathbf{1.99\text{E-}02} \end{aligned}$$

APÉNDICE 2. VISCOSIDAD DEL ÁCIDO CÍTRICO

La viscosidad del ácido cítrico se incrementa exponencialmente conforme aumenta la cantidad de ácido cítrico que contiene la solución. De acuerdo con los resultados reportados en su hoja de seguridad la viscosidad del ácido cítrico en solución a 25 °C es:

<u>% peso/peso</u>	<u>Viscosidad (mPa.s)</u>
10	1.5
20	1.7
30	2.3
40	3.7
46	5.7
50	7.0
60	17.0

La gráfica de los valores anteriores se muestra a continuación:

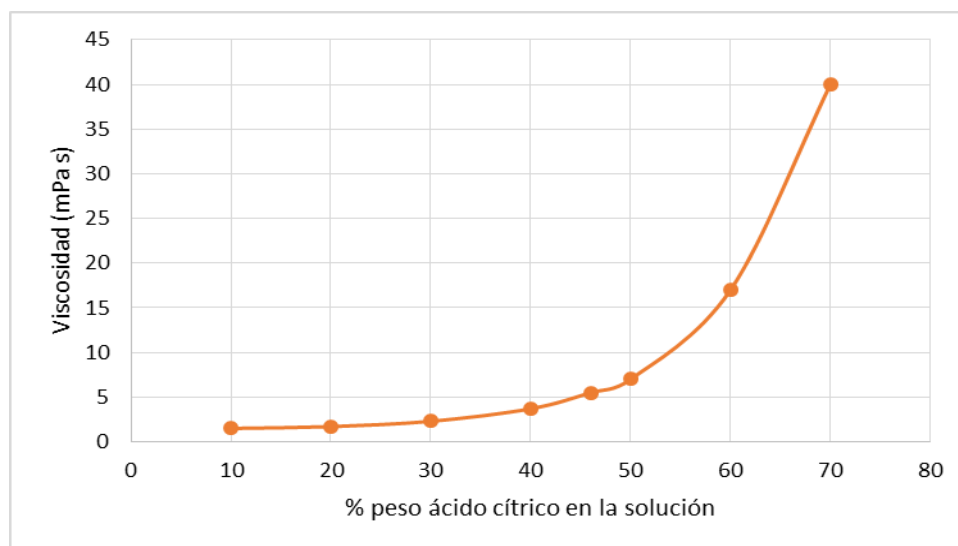


Figura 43. Viscosidad de las soluciones acuosas de ácido cítrico a 25 °C

