



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA

QUÍMICA – INGENIERIA DE PROCESOS

“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN DE CATALIZADORES
TRIFUNCIONALES $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ PARA EL HIDROTRATAMIENTO DE
DESTILADOS INTERMEDIOS”

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:
DOCTOR EN INGENIERÍA

PRESENTA

M.I CÉSAR FERNÁNDEZ VARGAS

TUTOR

Dr. JORGE RAMÍREZ SOLIS

MÉXICO, D. F. 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: Dra. Chavira Martínez Elizabeth

Secretario: Dr. Herrera Nájera Rafael

Vocal: Dra. Aguilar Pliego Julia

1 er. Suplente: Dr. Gómez Romero Ricardo

2 d o. Suplente: Dr. Roquero Tejeda Pedro

Lugar donde se realizó la tesis:

Unidad de Investigación de Catálisis
(UNICAT).

Facultad de Química
UNAM.

TUTOR DE TESIS:

Dr. Jorge Fernando Ramírez Solís

AGRADECIMIENTOS.

A **CONACyT** por la beca otorgada para la realización de los estudio de posgrado en la facultad de química de la **UNAM** (registro 162969).

Agradezco al proyecto **DGAPA-UNAM, PAPIIT-IN-114112** por el financiamiento otorgado.

A la Unidad de Investigación en Catálisis, **UNICAT** de la Facultad de Química de la **UNAM** por los servicios otorgados durante la realización de la tesis.

Agradezco a mi director de tesis *Dr. Jorge Ramírez Solís* quien me guió en la realización de este trabajo.

A la *Dra. Aída Gutiérrez Alejandre* por su asesoría en la interpretación de espectros de infrarrojo, adsorción de CO y UV visible.

Al *Dr. Rogelio Cuevas García* por su ayuda y asesoría en el manejo de equipos de laboratorio.

A *Ivan Puente Lee* por su ayuda y asesoría en Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM)

Desde el silencio,
asalta mi calma
me roba el sueño
consume, viene, arrasa
explota mi deseo
luego dolida zozobra
consume, viene, arrasa
sólo anhelo respiro.

A.M. Martínez Jiménez

DEDICATORIAS.

A Dios:

Cuando una persona realmente desea algo, el Universo entero conspira para que realice sus sueños. Así sucede si aprendemos a escuchar la voz del corazón y comprendemos aquel lenguaje que trasciende las palabras, el que muestra aquello que los ojos no pueden ver.

A mis padres.

Amar a la vida a través del trabajo, es intimar con el más recóndito secreto de la vida. Gracias por su apoyo.

Lucila Vargas Campos

Ascensión Fernández Torres

A mis hermanas y ahijadas:

Empieza a caminar. Todo es cuestión de que empieces a caminar. Levántate!

Jacqueline, Guadalupe, Raquel, Gabriela, Naomi

Elizabeth, Yara María.

A mis amigos:

Porque, sin palabras, en amistad, todos los pensamientos, todos los deseos, todas las esperanzas nacen y se comparten en espontánea alegría.

Daniel Mota, Gabriel Díaz, Ana María Martínez, Abigail

Tovar, José Felipe Sánchez, Sasha.

Para entender el corazón y la mente de una persona, no te fijas en lo que ha hecho no te fijas en lo que ha logrado sino en lo que aspira a hacer.

Dulce María, Daniela Ximena, Michelle T., Karen

Montserrat, Zinia Itzel, Monserrat, Lucia, Merle, Arturo

Emmanuel, Gustavo Andrés, Laura Esperanza, Marlies,

Melisa, Abraham, Fabiola Michelle.

GRACIAS

2013

Concomitancia

Esa noche Perfilado se acostó junto a Prendada, se quedaron mirando el techo durante un largo rato, cuando parecía que les iba a ganar el sueño Perfilado comenzó un discurso.

- Es fidelidad...- Dijo muy satisfecho y como si entendiera los alcances semánticos de la palabra, la convicción en la tonalidad hizo que a Prendada se le “espantará” el sueño, ante tanto entusiasmo y afirmación ella se acomodó estimulada para escucharlo perfectamente sin perder detalle alguno.

-¿Crees? Alcanzó a decir con su voz tímida pero llena de euforia

- No sólo lo creo, ¡estoy convencido!, definitivamente es fidelidad- prendada soltó un suspiro que casi absorbió todo el aire de la habitación. Perfilado continuó.

- También es respeto, sacrificio, dialogo, mucha, ¡que digo mucha! ¡Excesiva paciencia!, comunión- mientras añadía cada palabra, su voz se iba haciendo mucho más firme y emotiva, sus ojos se llenaron de nostalgia y gozo, contagiando a Prendada quien nuevamente volvió a suspirar larga y profundamente.

Volvieron a la bien representada escena de mirar al mismo tiempo el techo. Prendada suspiró por tercera vez y decidió expresar lo que sentía

- Nunca creí que pensaras eso sobre el amor-

Perfilado al escucharla se alejó rápidamente y casi furioso de la cercanía de Prendada.

- ¿De qué hablas? Dijo casi molesto

- Pues del amor- comentó dudosa Prendada

- ¿Cuál amor? Yo te estaba hablando de los reactores.

Prendada contesto

INDICE

	pag.
Resumen	i
Abstract	iii
I. Introducción	1

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Antecedentes	5
1.2 Hidrotratamiento.	7
1.3 Método de síntesis de aluminosilicatos por oscilación de pH (pH-Swing).	11
1.4 Efecto del pH en la solubilidad de los compuestos de aluminio y silicio.	14
1.5 Precursor de aluminio con carácter básico.	15
1.6 Precursor de aluminio con carácter ácido.	16
1.7 Efecto del pH en la solubilidad de la sílice.	18

Capítulo 2

Síntesis y caracterización de catalizadores NiMo/ SiO₂-Al₂O₃

2.1 Preparación de soportes SiO ₂ -Al ₂ O ₃ y catalizadores NiMo/ SiO ₂ -Al ₂ O ₃ mediante el método de oscilación de pH	22
2.2 Fisisorción de Nitrógeno. Propiedades texturales de soportes SiO ₂ -Al ₂ O ₃	25
2.3 Propiedades texturales de los catalizadores NiMoSiO ₂ -Al ₂ O ₃	29
2.4. Potencial zeta	31
2.5. Difracción de Rayos X	33
2.6. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-vis	34
2.7. Espectroscopia de Infrarrojo (grupos OH)	36
2.8. Adsorción de CO FTIR	38
2.9. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).	40
2.10 Conclusiones parciales	44

Capítulo 3

HDS de 4,6-DMDBT, HY de Nafataleno y HDN de Carbazol

3.1 Evaluación catalítica	46
3.2 Hidrodesulfurización de 4,6-DMDBT	48
3.3 Rendimiento de productos	52
3.4 Hidrogenación de Naftaleno	54
3.5 Hidrodenitrogenación de Carbazol	57
3.6 Constantes de reacción.	61
3.7 Conclusiones Parciales	64

Capítulo 4

HDS de 4,6-DMDBT en presencia de Nafataleno y Carbazol

4.1 Reacciones de HDS en presencia de Naftaleno y Carbazol.	66
4.2 HDS en presencia de Carbazol y Naftaleno	68
4.3 Hidrogenación de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT y carbazol	69
4.4 Hidrodenitrogenación de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno	71
4.5 Constantes de reacción	73
4.6 Conclusiones Parciales	77

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Conclusión	79
5.2 Bibliografía	81

Apéndice

Artículos publicados.	85
-----------------------	----

Resumen

En México la demanda de combustibles de calidad y bajo contenido de contaminantes es requerida con mayor apremio, las regulaciones ambientales exigen contenidos de azufre por debajo de 15 ppm. Hoy en día es necesario tecnologías que permitan reducir niveles de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos presentes en los combustibles.

Una de las fracciones más afectados por estos contaminantes son los destilados intermedios, los cuales presentan compuestos de azufre refractarios, es decir, moléculas que presentan impedimento estérico debido a la presencia de grupos alquilo adyacentes al heteroátomo, lo cual dificulta su remoción. Como se reporta en la literatura ^[1-6] el 4,6 Dimetildibenzotiofeno es una de las moléculas refractarias que involucran diferentes rutas de reacciones como son la desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD) e isomerización (ISOM) siendo la ruta de hidrogenación la más favorecida ^[7-10]. Sin embargo la HDS del 4,6-DMDBT puede ser afectada por la presencia de compuestos aromáticos (Naftaleno) y de nitrógeno (Carbazol). Para disminuir este efecto es necesario obtener un catalizador que mejore la actividad catalítica en la transformación de moléculas de 4,6-DMDBT, Naftaleno, Carbazol y que presente una baja interacción de la fase activa con el soporte logrando una mejor sulfuración y dispersión ^[15-17]. Uno de los métodos de síntesis que permite obtener catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃ con fases metálicas muy dispersas es el método de oscilación de pH "pH-Swing" ^[19]. La incorporación de sílice en la alúmina en un soporte de SiO₂-Al₂O₃ permite la eliminación de los grupos hidroxilos básicos unidos con aluminio en coordinación tetraédrica (Al³⁺). La eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos en la alúmina producen una disminución en la interacción de la fase de los óxido de Mo con el soporte, lo que conduce a una buena sulfuración de la fase activa NiMo y mejor apilamiento de pequeños cristales de MoS₂. Los apilamientos de los cristalitos

de MoS_2 promueven la probabilidad de formación de múltiples vacantes de azufre, necesarias para las reacciones de hidrogenación.

En este trabajo se sintetizaron, analizaron y evaluaron catalizadores NiMo/ SiO_2 - Al_2O_3 con diferente contenido de sílice (0, 10, 25 y 50 % de SiO_2) en sistemas de reacción batch. Los catalizadores se evaluaron en las reacciones de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6 Dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), hidrogenación (HY) de naftaleno e Hidrodenitrogenación (HDN) de carbazol. Se realizaron experimentos de reacción con cada una de estas moléculas modelo por separado y de manera simultánea.

Los resultados muestran que la actividad de HDS sigue el orden NiMo /10ASA > NiMo/0ASA > NiMo/25ASA. La hidrogenación de naftaleno y la HDN de Carbazol siguen el orden de actividad NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/0ASA).

El estudio de HDS para la molécula de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol muestra que la actividad disminuye de 86% cuando solo se alimenta 4,6-DMDBT a 60% cuando se alimentan los tres reactivos 4,6-DMDBT (1000 ppm de azufre), Naftaleno (5 %p) y carbazol (100 ppm de N).

La ruta más afectada por la presencia de carbazol y naftaleno es la vía hidrogenación para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT. La hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT ocurre por dos rutas de reacción, la hidrodesulfuración directa y la hidrogenación de un anillo aromático previo a la desulfuración. Se observó que la presencia de carbazol y naftaleno inhibe mayormente a la ruta de hidrogenación-desulfuración. El catalizador que presentó el menor efecto de inhibición fue NiMo/10% SiO_2 -90% Al_2O_3 .

Abstract

The need for fuels with low pollutant content is growing every day, and environmental regulations require sulfur content below 15 ppm. To achieve this goal, new technologies are necessary to reduce sulfur, nitrogen and aromatic compounds which are present in fuels. One of the most affected fractions by these contaminants are the middle distillates which have refractory sulfur compounds, sterically hindered molecules due to the presence of alkyl groups adjacent to the heteroatom, which hinders their removal. From literature reports^[1-6], 4,6-Dimethyldibenzothiophene is one of the refractory molecules that involve different reaction pathways like direct desulfurization (DDS), hydrogenation (HYD) and isomerization (ISOM), being the hydrogenation pathway the most favored^[7-10]. However the HDS of 4,6-DMDBT can be affected by the presence of aromatic compounds (naphthalene) and nitrogen (Carbazole). To reduce this effect it is necessary to obtain a catalyst which improves the catalytic activity to the transformation of 4,6-DMDBT, naphthalene and carbazole molecules, and at the same time presents weak interaction of the active phase with the support to achieve a better sulfidation and dispersion level^[15-17]. One of the synthesis methods for obtaining catalysts NiMo/SiO₂-Al₂O₃ with highly dispersed metal phases is the pH swing method^[19]. The incorporation of silica into alumina in SiO₂-Al₂O₃ support, allows the elimination of the most basic hydroxyl groups bonded to tetrahedral aluminum (Al³⁺). The removal of the most reactive hydroxyl groups in the alumina decreases the interaction between the molybdenum phase and support, which leads to a good sulfidation level of the active phase and better stacking of MoS₂ crystallites. This stacking possibly increases the number of multiple sulfur vacancies which are necessary to improve the hydrogenation reactions.

In this work were synthesized, analyzed and evaluated NiMo /SiO₂-Al₂O₃ catalysts with different silica loading (0, 10, 25 and 50 wt%). The catalysts were tested using a batch reactor in the following reactions: hydrodesulfurization (HDS) of 4,6-Dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), hydrogenation (HY) of naphthalene and Hydrodenitrogenation of (HDN) carbazole. Reaction experiments were conducted with each of these model molecules separately and simultaneously.

HDS activity results follow the order: NiMo/10ASA > NiMo/0ASA > NiMo/25ASA. Activity of HY of naphthalene and HDN of carbazole follows the order NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/0ASA.

HDS study for the 4,6-DMDBT molecule in the presence of carbazole and naphthalene shows that the catalytic activity decreases from 86%, when only 4,6-DMDBT is fed, to 60% when the three reactants are present (1000 ppm of sulfur as 4,6-DMDBT, Naphthalene (5 wt%) and 100 ppm of N as carbazole).

The most affected pathway in the HDS of 4,6-DMDBT by the carbazole and naphthalene presence in the reaction mixture is the hydrogenation. The Hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT occurs by two reaction routes: direct hydrogenolysis and hydrogenation of an aromatic ring prior to desulfurization. It was observed that the presence of carbazole and naphthalene mostly inhibited the desulfurization-hydrogenation route. The catalyst that had the lowest inhibition effect was NiMo/10%SiO₂-90%Al₂O₃.

Introducción.

El 60% del petróleo extraído en México es de tipo pesado, lo que genera una alta producción de residuos que empobrecen la calidad y cantidad de los productos destilables además de causar problemas ambientales debido a la cantidad de compuestos de azufre (3.8 %p), nitrógeno (0.4 %p) y asfáltenos (15 %p).

En México las regulaciones ambientales exigen contenidos de azufre en gasolina y diésel por debajo de 15 ppm. Hoy en día son necesarias tecnologías y catalizadores que permitan reducir los niveles de azufre, nitrógeno y compuestos aromáticos presentes en los combustibles.

Para llegar a los niveles de azufre exigido por las reglamentaciones ambientales es necesario eliminar moléculas como el 4,6-DMDBT que tiene una muy baja reactividad debido al impedimento estérico que ofrecen los grupos metilo en posición 4 y 6. Como se reporta en la literatura ^[1-6] el 4,6-Dimetildibenzotiofeno es una de las moléculas refractarias que involucran diferentes rutas de reacciones como son la desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD) e isomerización (ISOM) siendo la ruta de hidrogenación la más favorecida ^[7-10]. Sin embargo la HDS del 46 DMDBT puede ser afectada por la presencia de compuestos aromáticos y de nitrógeno que compiten por los mismos sitios activos.

Recientemente se ha establecido que los compuestos de nitrógeno como el carbazol presentan una gran influencia sobre los catalizadores de hidrodesulfuración debido a que estos compuestos se absorben con más fuerza que los compuestos sustituidos de dibenzotiofeno sobre los sitios activos del catalizador de HDS ^[11-14]. Para disminuir este efecto es necesario obtener un catalizador que mejore la actividad catalítica en la transformación de dichas moléculas. La actividad del catalizador puede incrementarse mejorando la dispersión de la fase activa y el nivel de sulfuración de la fase Ni y Mo durante la activación del catalizador ^[15-17].

Una fuerte interacción entre la fase activa y el soporte genera una buena dispersión pero incrementa la dificultad para lograr una buena sulfuración de la fase de óxido de molibdeno ^[2]. Por otro lado una débil interacción entre el precursor de molibdeno y el soporte presenta una buena sulfuración pero al mismo tiempo una aglomeración o sinterización de la fase activa MoS₂. Por lo tanto, es de gran importancia poder modular la interacción de la fase activa con el soporte con el fin de obtener una mejor sulfuración y dispersión de la fase activa ^[15-17], esto puede lograrse introduciendo SiO₂ en cantidades variables en la formulación de soporte de alúmina que se emplea convencionalmente en el caso de catalizadores de HDS.

Uno de los métodos de síntesis que permite variar la composición de un soporte SiO₂-Al₂O₃ es el método de oscilación de pH "pH-Swing"^[19] el cual consiste en una serie de etapas en donde los precursores de aluminio y silicio se integran en dos diferentes valores de escala pH (pH=10 a pH= 4), es decir se parte de una solución con un precursor de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio Na₂OAl₂O₃*H₂O) que junto con el precursor de silicio (ortosilicato de sodio Na₂Si₃O₇*H₂O) se llevan hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio Al₂(SO₄)₃*18H₂O) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionaran los precursores de aluminio y silicio, toda esta etapa de cambio de pH se considera una oscilación Figura 1.

En el presente trabajo se sintetizaron y evaluaron en reacciones de Hidrodesulfuración, Hidrogenación e Hidrodenitrogenación catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos de SiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de pH-Swing variando el contenido de SiO₂.

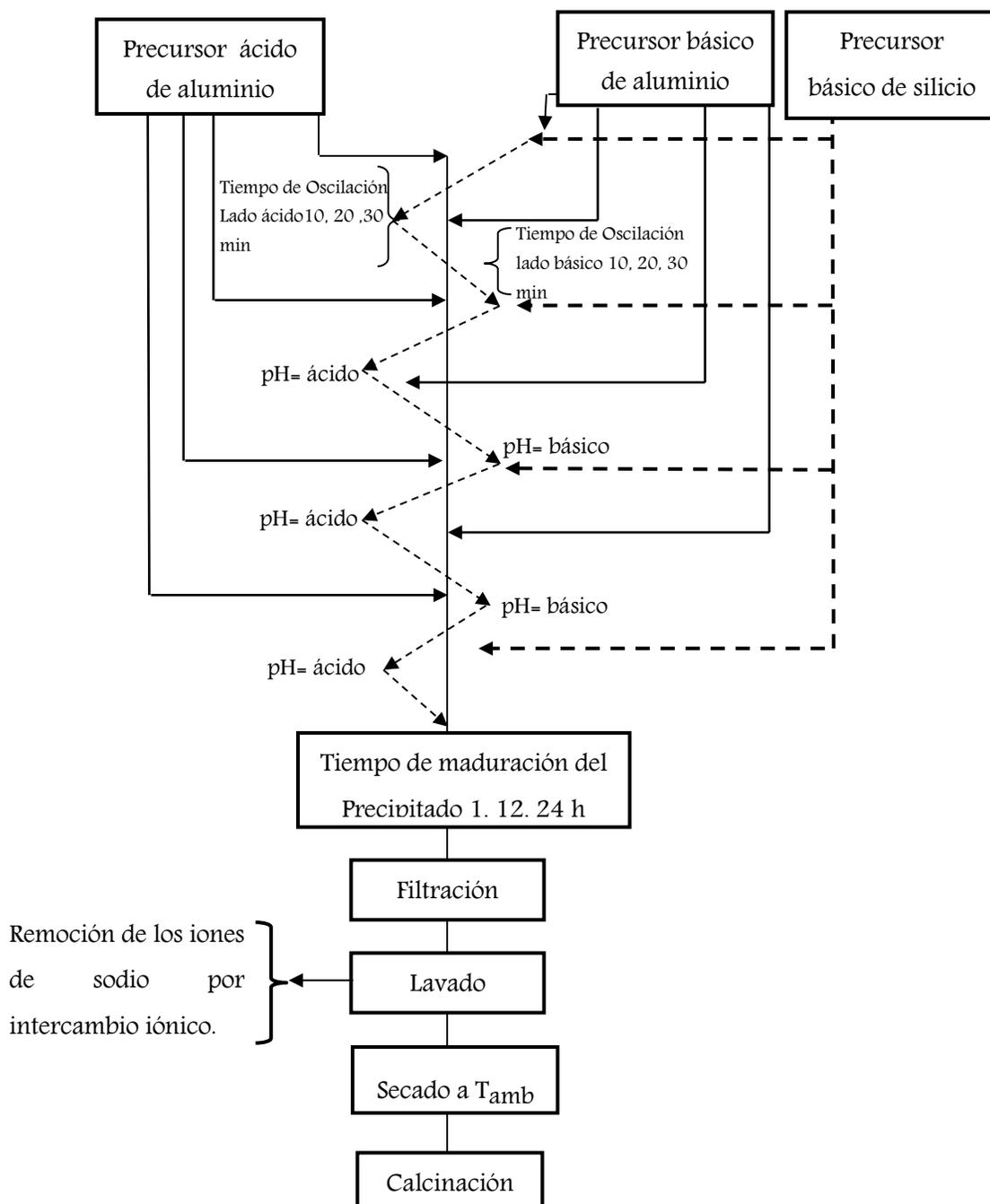


Figura 1. Método de síntesis de oscilación de pH.

Capítulo 1

Antecedentes

1.1 Antecedentes

Son miles los compuestos químicos que constituyen los diferentes tipos de petróleo, estos compuestos se diferencian por su volatilidad (dependiente de la temperatura de ebullición). Al fraccionarse el petróleo, los compuestos ligeros de estructura química sencilla y bajo peso molecular son los primeros en separarse, de tal manera que conforme se aumenta la temperatura, los componentes más pesados van incorporándose a la fase gaseosa.

Con las curvas de destilación TBP (del inglés "true boiling point", temperatura de ebullición real) se pueden distinguir las diferentes fracciones de petróleo y conocer las temperaturas a las cuales se pueden separar^[20]. En la Figura 1.1 se muestra la distribución de diferentes fracciones de petróleo de acuerdo a la cantidad de átomos de carbonos y temperatura ebullición. Tomando como referencia la primera curva de izquierda a derecha se tienen las cadenas lineales de carbono asociadas a hidrógeno las cuales constituyen las parafinas; cuando las cadenas son ramificadas se tienen las isoparafinas y sucesivamente se tienen olefinas las cuales presentan dobles enlaces entre los átomos de carbono. Estas fracciones constituyen a los componentes o fracciones de ligeros con puntos de ebullición en intervalos de 60 a ~120 °C.

Las moléculas que forman compuestos cíclicos de carbono son los naftenos y si presentan dobles uniones alternas (anillo bencénico) se tiene la familia de los aromáticos. Al incrementarse el peso molecular de los hidrocarburos las estructuras se hacen verdaderamente complejas y difíciles de identificar químicamente lo cual requiere una mayor intervalo de temperatura de ebullición (90 a ~200 °C) para poder separarlas, esto se ve reflejado en las fracciones de destilados intermedios (diesel, ACL, etc) con intervalos de temperatura entre 200 y 350 °C, gasóleo ligero 350 a 450 °C, gasóleo pesado y residuo de vacío por arriba de 450 °C.

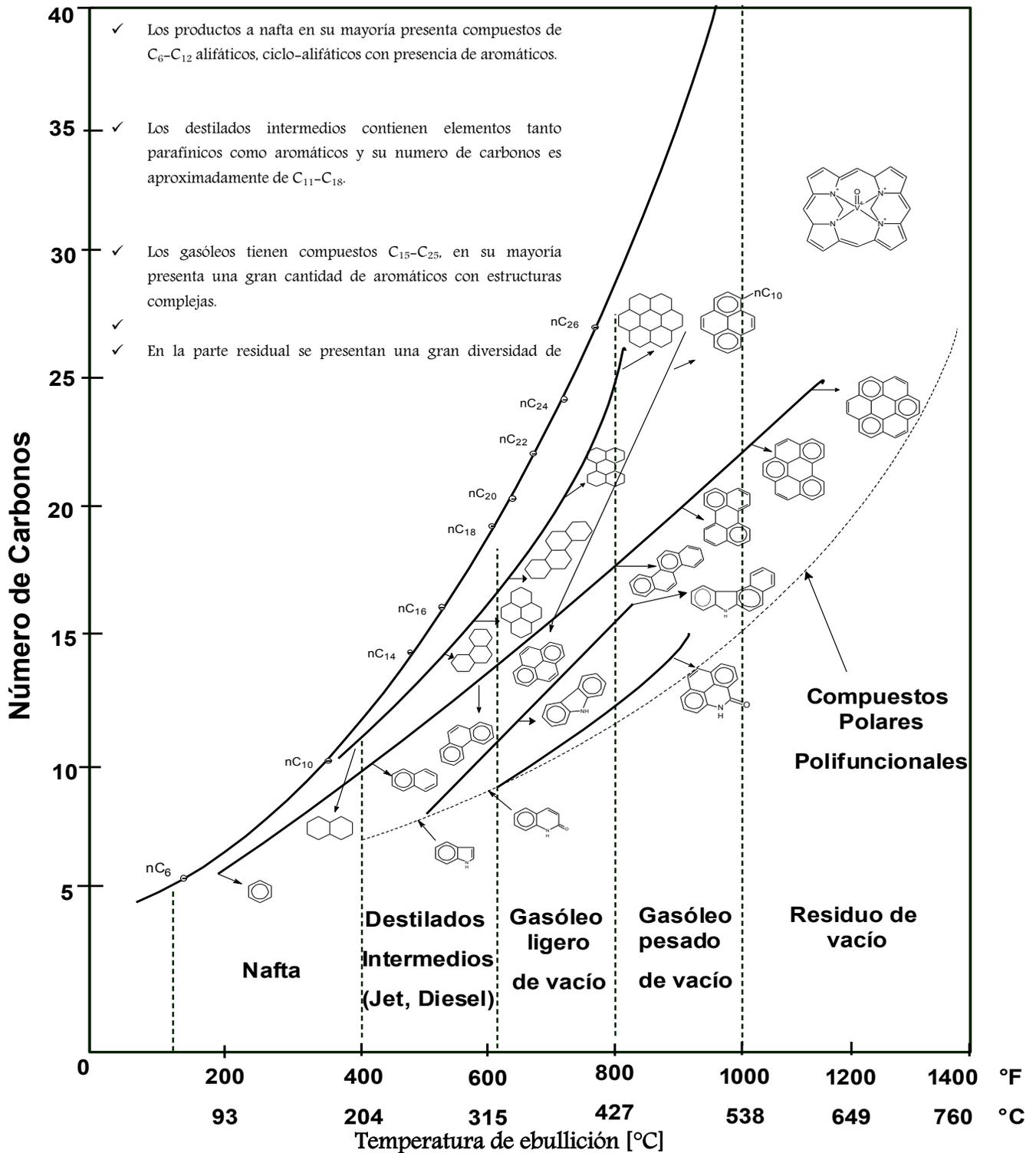


Figura 1.1. Distribución de fracciones de petróleo de acuerdo a su punto de ebullición^[20]

1.2 Hidrotratamiento.

El tratamiento de destilados de petróleo con hidrógeno en presencia de un catalizador es un proceso de gran flexibilidad en cuanto a la conversión de diferentes tipos de carga como pueden ser desde naftas hasta residuos de petróleo, favoreciendo el incremento de productos de valor agregado como son gasolinas, turbosina, diesel, querosina, gasóleos, GLP, aceites lubricantes, etc., el término de hidrodesintegración se aplica a la hidrogenación y desintegración catalítica de hidrocarburos, compuestos de azufre, nitrógeno, metales como Ni o V^[21,22,23].

La presencia de hidrógeno evita así mismo la desactivación del catalizador por depósito de carbón. A pesar de estas ventajas el número de unidades instaladas para llevar a cabo este proceso es menor del que cabe esperar. Posiblemente el mayor problema para la implantación de estos sistemas recae en la cantidad de hidrógeno que consume, en la Tabla 1.1 se muestran los tipos de cargas y los productos generados empleando la hidrodesintegración asimismo se puede ver que la utilidad de este proceso es también la eliminación de heteroátomos presentes^[21].

- La hidrotratamiento catalítico^[12,13,14] implica generar productos de menor peso molecular y mayor contenido de hidrógeno, el mecanismo implica la ruptura o hidrogenación de las cadenas carbono-carbono de los hidrocarburos en presencia de una atmósfera de H₂.
- Conversión de moléculas con carácter aromático que se encuentran en los diferentes tipos de cargas (destilados intermedios), a moléculas de fácil hidrogenación. Este proceso involucra el rompimiento de enlaces C-C, C-S y C-N.

- Eliminación de heteroátomos principalmente azufre S, nitrógeno N₂, níquel Ni y vanadio V.
- Disminuir la relación C/H de las cargas a tratar y de los productos destilables, lo que da origen a un mejor rendimiento de los productos de valor agregado y una disminución en la generación de coque^[24,25,26].

La ubicación estratégica de estas unidades dentro de la refinería es de gran importancia^[12,13], en la Figura 1.2 se muestra un esquema en el cual se tiene las ubicaciones relativas de la unidades de hidrotratamiento, aquí se puede apreciar la versatilidad dentro de la refinación debido a que este tipo de sistema puede ser integrado junto con otras unidades de procesamiento, la disponibilidad de hidrotratar moléculas aromáticas con alto punto de ebullición lo hacen atractivo en su uso comercial. En la tabla 1.1 se muestran los de refinación que pueden emplear el Hidrotratamiento^[22].

Tabla 1.1 Procesos de refinación que pueden emplear el proceso de Hidrotratamiento^[22]

Procesos Característicos							
Alimentación	Hidrotratamiento	Remoción					Productos
		Aromáticos	Azufre	Nitrógeno	Metales	Olefinas	
<i>Nafta</i>			✓	✓			<i>Alimentación a reformación</i>
	✓					✓	<i>GLP (LPG)</i>
<i>Gasóleo Atmosférico</i>	✓						<i>Nafta</i>
							<i>Alimentación a Desintegración catalítico</i>
	✓		✓	✓	✓		<i>Diesel</i>
	✓		✓	✓			<i>Querosina</i>
	✓		✓	✓			<i>Turbosina</i>
	✓						<i>Nafta</i>
	✓						<i>LPG</i>
	✓		✓				<i>Aceite lubricante</i>
Residuo	✓						<i>Diesel (otros)</i>

1.3 Método de síntesis de aluminosilicatos por oscilación de pH (pH-Swing).

El método de oscilación de pH (pH-Swing) fue diseñado T. Ono, Y Ohguchi y O. Togari ^[19] para modificar la estructura porosa de la alúmina, este método permite obtener alúminas con tamaños promedios de poro (entre 100–200Å) y volúmenes de poro de 0.5 a 1.5 cm³/g. La preparación de un soporte de alúmina involucra el control de su estructura de poro durante la gelación, secado y calcinación, para proveer un soporte con características específicas para el proceso destinado. Se han sugerido otros parámetros para modificar la estructura porosa como la selección de la materia prima y las condiciones de gelación para controlar el tamaño de partícula de bohemita la cual es posteriormente calcinada para obtener γ -alúmina, otros métodos incluyen la sustitución de agua entre las partículas con un solvente orgánico que tiene una tensión superficial más baja, tal como el alcohol, para controlar la forma de agregación de las partículas ^[27,28, 29, 30,31].

El proceso de pH-Swing consiste en una serie de etapas en donde los precursores de aluminio se integran en dos diferentes valores de escala pH (con el fin de modificar la estructura porosa), el método parte de una solución con un precursor de aluminio con carácter básico como puede ser aluminato de sodio, $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, y se lleva hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionará el precursor de aluminio con carácter básico. Estas oscilaciones se realizan de acuerdo a la distribución porosa del soporte que se requiera (micro, meso o macroporosidad). T. Ono^[19] encontró que a medida que se aumenta el número de oscilaciones tanto el volumen de poro y el diámetro de poro aumenta pero el área superficial disminuye. En la Figura 1.3 se muestra el esquema del método de síntesis en forma general así como algunas de sus características principales.

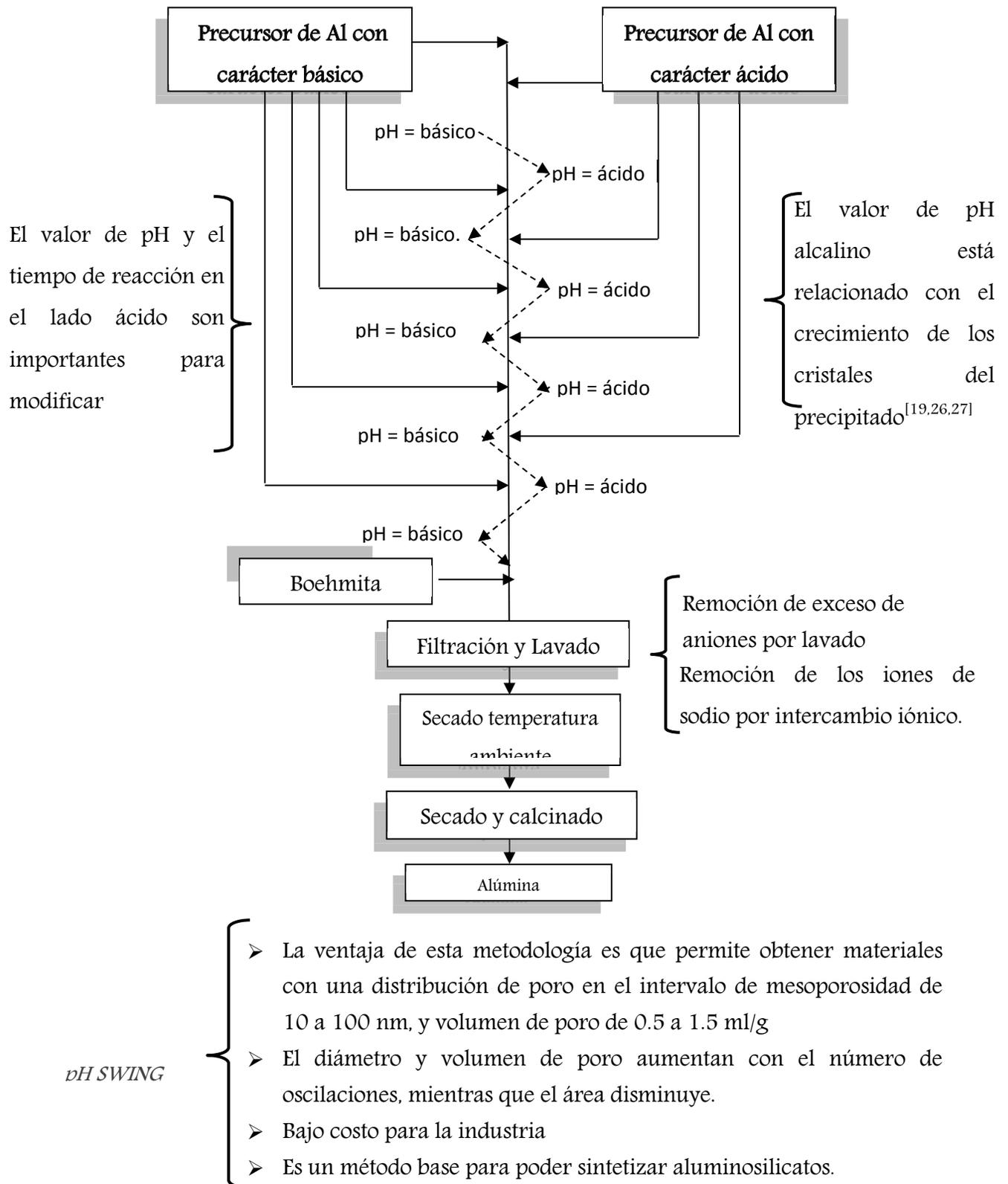


Figura 1.3. Método de oscilación de pH (pH-Swing)

Con el fin de obtener soportes catalíticos de utilidad en los procesos de hidrotratamiento, en el presente trabajo se sintetizan aluminosilicatos mediante el método de síntesis pH-Swing (con este método en principio se pueden generar soportes con propiedades morfológicas descritas anteriormente). En este método de pH-swing se integra un precursor de silicio dentro de las etapas de oscilación^[18], es decir, se adicionan al mismo tiempo el precursor de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y el precursor de silicio (ortosilicato de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$) y se llevaran hasta un valor de pH ácido mediante la adición de una solución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido (sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$) y viceversa cuando se requiera pasar a un valor básico se adicionara el precursor de aluminio y silicio con carácter básico (ph 9 a ~13), como se demuestra en la Figura 1.4.

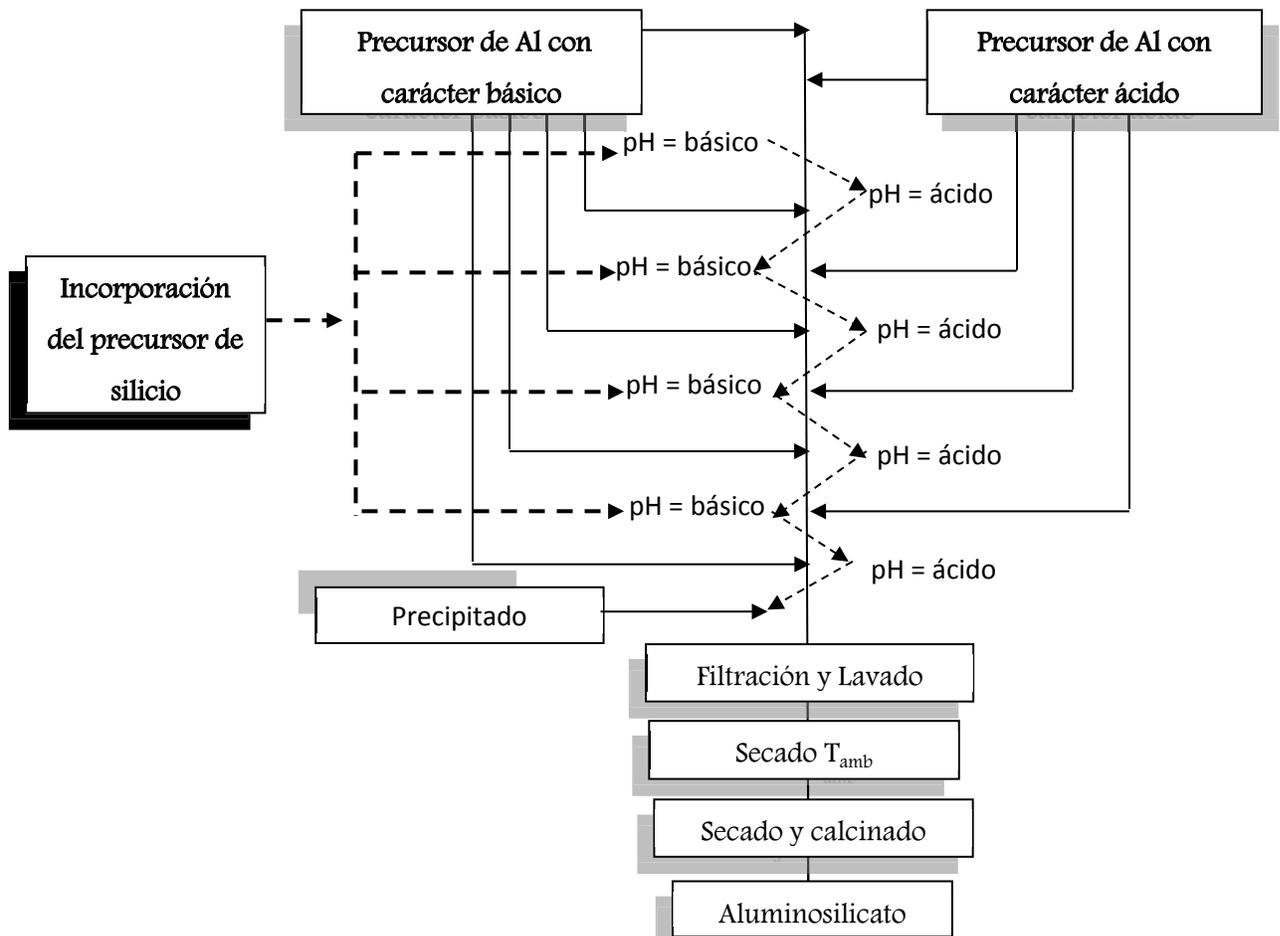


Figura 1.4. Método de pH para la obtención de aluminosilicatos

1.4 Efecto del pH en la solubilidad de los compuestos de Aluminio y Silicio.

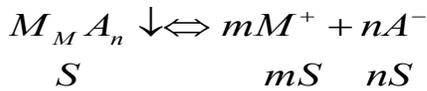
Para conocer la cantidad de reactivos y los intervalos de pH que se deben manejar para generar el soporte $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se deben analizar las curvas de solubilidad de los precursores de aluminio y sílice.

Un precipitado se forma si una disolución se vuelve sobresaturada, separándose una fase sólida del seno de la disolución. Este precipitado puede ser cristalino o coloidal y se puede separar de la disolución por filtración o por algún método físico.

Una aplicación de este proceso es la preparación de soportes. Esta técnica es empleada, debido a la necesidad de separar el producto después de la precipitación y retirar el gran volumen de disolución que contienen sales no deseadas generadas durante el proceso. La principal ventaja de la precipitación en la preparación de soportes y catalizadores es la posibilidad de generar materiales con mayor pureza [32,33,34].

Ya que la preparación de los aluminosilicatos mediante la oscilación de pH implica una serie de reacciones químicas en un intervalo definido, es necesario tener en consideración un manejo apropiado de los intervalos de pH para la adición de los diferentes precursores de aluminio y silicio, por lo cual es necesario el análisis de las curvas de solubilidad de los precursores empleados.

Cuando se tiene un sólido en presencia de una disolución en equilibrio con las especies disueltas, la cantidad o concentración del sólido contenido en la disolución determina su solubilidad expresando normalmente en g/l o mol/l. La solubilidad y el producto de solubilidad son magnitudes que miden la disolución de un precipitado. Cuando la parte soluble no disociada es pequeña y los iones no están sometidos a reacciones secundarias la relación entre solubilidad y producto de solubilidad es sencilla [32,34]



Siendo S la solubilidad

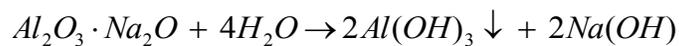
$$K_s = [M^+]^m [A^-]^n = (mS)^m (nS)^n$$

$$\text{Por tanto } S = \left(\frac{K_s}{m^m n^n} \right)^{\frac{1}{n+m}}$$

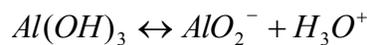
Los precursores empleados en el presente trabajo fueron: por el lado del precursor de Aluminio, Sulfato de aluminio y Aluminato de sodio, para el precursor de silicio se empleó solución de silicato de sodio. A continuación se muestra el análisis de las curvas de solubilidad para los diferentes precursores.

1.5 Precursor de aluminio con carácter básico.

El precursor de aluminio con carácter básico es aluminato de sodio el cual se disocia en un medio acuoso, obteniéndose hidróxido de aluminio (precipitado) e hidróxido de sodio ^[33,34].



El hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ se disocia y genera aniones AlO_2^-



este precipitado de hidróxido de aluminio esta en equilibrio con su solución saturada, ya que el hidróxido de aluminio está en la fase sólida mientras que los iones AlO_2^- y H_3O^+ están en la fase disuelta, se puede escribir la constante de equilibrio como:

$$K = \frac{|AlO_2^-| |H_3O^+|}{|Al(OH)_3|}$$

Como la actividad del sólido bajo determinadas condiciones (temperatura y concentración) es constante, también deberán ser constantes la actividad de la parte soluble no disociada y el producto de las actividades iónicas $|Al(OH)_3| = cte$ y $|AlO_2^-| |H_3O^+| = cte$, por lo tanto se puede incluir una nueva constante K_s llamada producto de solubilidad y se tiene las siguientes expresiones:

$K_{S1} = |AlO_2^-| |H_3O^+|$ despejando $|AlO_2^-|$ de la ecuación se obtiene la siguiente expresión en términos del producto de solubilidad:

$$|AlO_2^-| = \frac{K_{S1}}{|H_3O^+|}$$

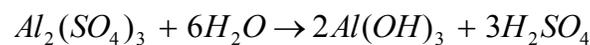
De acuerdo a la definición de pH: $pH = -\log |H_3O^+|$, y despejando $|H_3O^+|$ se obtiene $|H_3O^+| = 10^{-pH}$ Esta expresión se sustituye en Ks generando la siguiente expresión en términos de solubilidad se tiene

$$|AlO_2^-| = \frac{K_{S1}}{|10^{-pH}|} \quad S_1 = \frac{K_{S1}}{|10^{-pH}|}$$

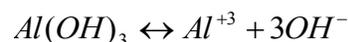
Esta ecuación se representa en la Gráfica 1.1 (a) .Expresado en forma logarítmica se tiene la siguiente expresión: $\log S = \log K_{S1} + pH$

1.6 Precursor de aluminio con carácter ácido.

En este caso se tiene un precursor de aluminio con carácter ácido sulfato de aluminio, la disociación se lleva mediante la separación de hidróxido de aluminio (precipitado) como se muestra en la siguiente reacción ^[32,34].



El hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ se disocia y genera cationes Al^{+3}



De acuerdo con la constante de equilibrio se tiene:

$$K = \frac{|Al^{+3}| |OH^-|^3}{|Al(OH)_3|}$$

De forma similar la actividad del sólido es constante, también deberán ser constantes la actividad de la parte soluble no disociada y el producto de las actividades iónicas por lo tanto tenemos la siguiente expresión del productos de solubilidad K_{S2} :

$$K_{S2} = |Al^{+3}| |OH^-|^3$$

despejando $|Al^{+3}|$ de la ecuación se obtiene la siguiente expresión:

$$|Al^{+3}| = \frac{K_{S2}}{|OH^-|^3}$$

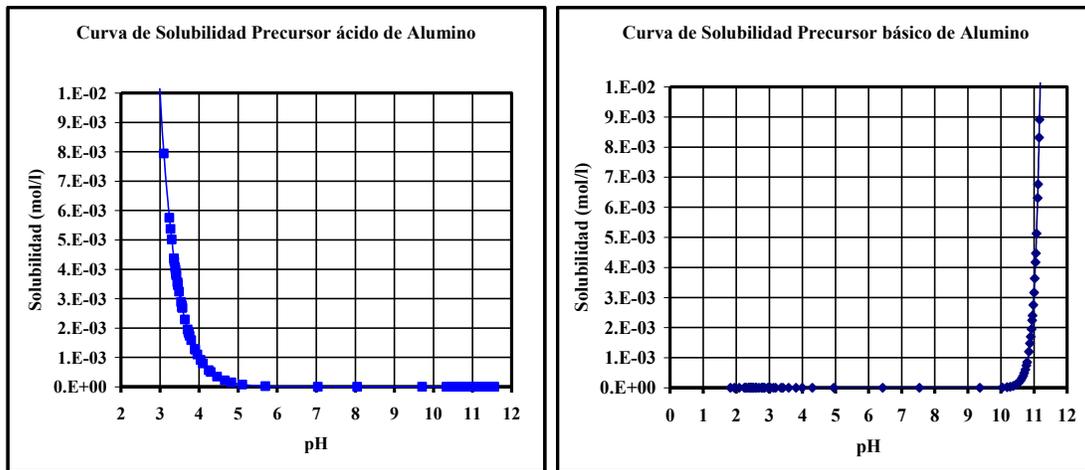
de acuerdo a la definición de pOH: $pOH = -\log|OH^-|$, despejando $|OH^-|$

$|OH^-| = 10^{-pOH}$ Ahora bien el $pOH = 14 - pH$ por tanto; $|OH^-| = 10^{14-pH}$ Esta expresión se sustituye en la ecuación de K_{S2} :

$$|Al^{+3}| = \frac{K_{S2}}{|10^{14-pH}|^3}$$

En términos de solubilidad se tiene: $S_2 = \frac{K_{S2}}{|10^{14-pH}|^3}$

Esta ecuación se representa en la Gráfica 1.1 (b). Expresado en forma logarítmica se tiene la siguiente expresión: $\log S_2 = \log K_{S2} - 42 + 3pH$



(A)

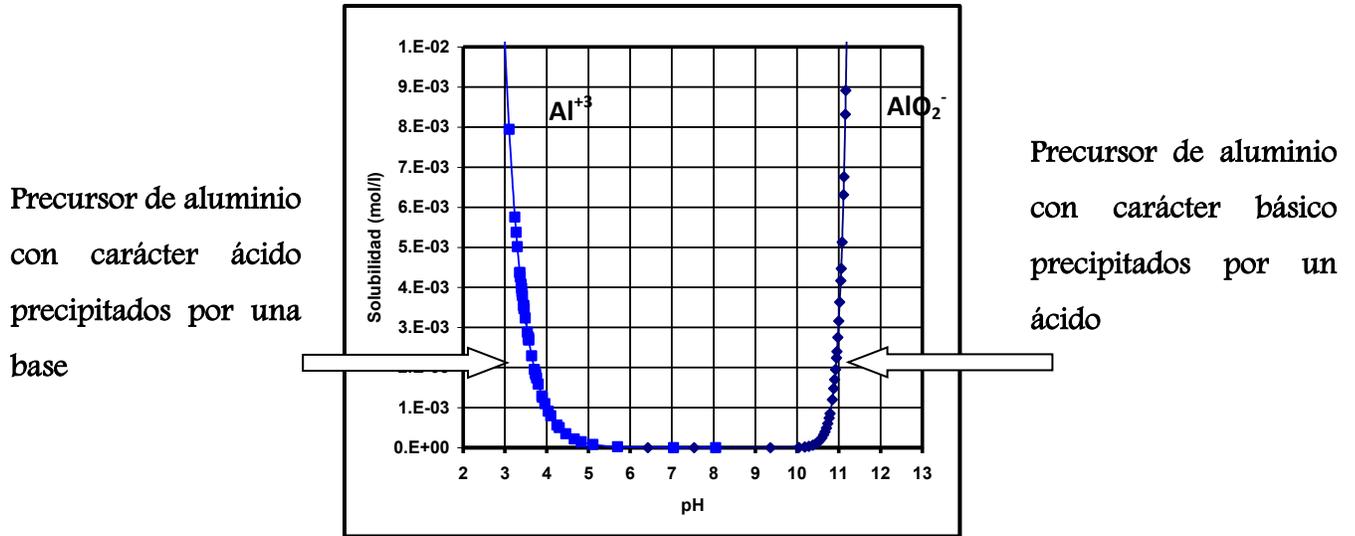
(B)

Gráfica 1.1. Curvas de solubilidad para precursores de aluminio con carácter ácido (A) y básico (B).

El hidróxido de aluminio $Al(OH)_3$ puede disociarse en aniones AlO_2^- y cationes Al^{3+} y estos llegan a precipitar en ciertos valores de pH.

Como se muestra en la gráfica 1.2 la solución de aluminio con carácter ácido comienza a precipitar en el pH de 4.5 a 5, se observa que la solubilidad disminuye

formando diferentes precipitados (Bohemita pH 8.6; Bayerita pH 10.5; Hidrargilita pH 11.5.^[32,33]). Por el lado básico la disolución de aluminio comienza a precipitar a pH 10.5 obteniéndose también dichos precipitados.



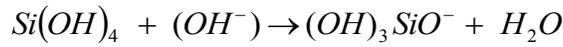
Gráfica 1.2 Precipitación de alúmina

1.7 Efecto del pH en la solubilidad de la sílice.

En análisis realizados por Snell^[29] para la preparación de aluminosilicatos muestra que la solubilidad de la sílice juega un papel importante en la estructura porosa del soporte. Como se ilustra en la Figura 1.3 la solubilidad de la sílice aumenta con valores de pH mayores de 9. Estos valores altos de pH provocan cambios en la estructura porosa. Por ejemplo Snell observó que con valores de pH de 10 a 11 la porosidad en los soporte incrementa de 0.58 a 0.73 cm^3/g , y aumenta en el diámetro de poro de 80 a 300 Å. Una de las posibles causas son los efectos de solubilidad de la sílice ya que se conoce que tanto la sílice como la alúmina son altamente solubles con valores de pH mayores de 9.

Ahora bien para la solubilidad de la sílice puede ser explicado mediante el siguiente equilibrio establecido por Roller y Ervin^[35], asumiendo que la

concentración de Si(OH)_4 no cambia con el pH y un valor de la constante de equilibrio de $10^{-9.8}$:



Se plantea el siguiente equilibrio propuesto por Alexander^[35]:

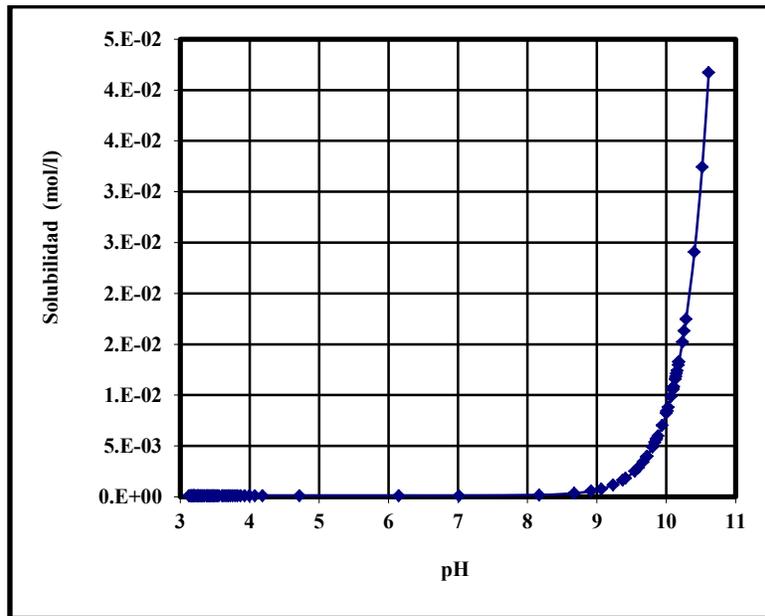
$$\frac{(\text{H}^+)[(\text{HO})_3\text{SiO}^-]}{(\text{Si(OH)}_4)} = 10^{-9.8} \quad \text{ó} \quad \frac{(\text{H}^+)[(S_t - S_m)]}{(S_m)} = 10^{-9.8}.$$

En donde S_t es la Solubilidad total de la sílice incluyendo ácido silícico (monomérico) y los iones silicato en g de SiO_2 por 100 ml, S_m es la concentración de ácido monosílico en g de SiO_2 por 100 ml

$$\text{pH} - \log \left[\frac{(S_t - S_m)}{S_m} \right] = 9.8 .$$

$$S_t = S_m (1 + 10^{\text{pH} - 9.8})$$

S_m fue encontrado por ser pH-independiente con un valor de 0.012%. El valor de S_t se calcula con varios valores de pH. Usando la ecuación de Roller-Ervin^[35], el valor de S_t fue calculado.



Gráfica 1.3. Curva de solubilidad para la sílice.

Debido a que en el método de síntesis pH-swing se manejan variaciones de pH, es importante definir los intervalos de pH en los cuales se realizará la oscilación. De acuerdo con la curvas de solubilidad de los precursores empleados con valores de pH menores a 4 existe una mayor disociación de las especies precursoras y del precipitado generado durante la oscilación, por lo que se ve afectada la estructura porosa. Estudios realizados por Snell^[28-30] muestran que valores de pH menores a 4, promueven un incremento en el diámetro promedio de poro de 80 a 400 Å, y una disminución de área, en forma similar para valores de pH mayores de 10 la solubilidad del material sintetizado afecta las propiedades texturales incrementando un mayor contenido de macroporos y disminución de área. Los valores de pH que se emplearan en la síntesis de los soportes y catalizadores serán: para el lado ácido de la oscilación será un pH de 4 y el lado básico un pH de 10.

El número de oscilaciones fue establecida de acuerdo con los estudios realizados por T. Ono^[19], él observó que al incrementar el número de oscilaciones hay una disminución de área y un incremento en el tamaño de poro lo que ocasiona una baja resistencia mecánica del material, por ejemplo para una sola oscilación reportó un área de 318 m²/g con diámetros de poro de 59 Å y volúmenes de poro de 0.54 cm³/g, para un numero de cinco oscilaciones encontró una disminución del área a 285 m²/g, diámetros de poro de 130 Å y volúmenes de poro de 0.80 cm³/g.

En nuestro caso de estudio se realizó en 4 oscilaciones con el fin de obtener áreas y distribución de poro en los intervalos deseados.

Capítulo 2

**Síntesis y caracterización de
catalizadores**

NiMo/ SiO₂-Al₂O₃

2.1 Preparación de soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores NiMo/ $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el método de oscilación de pH

Se prepararon soportes con un contenido del 0,10, 25 y 50% de SiO_2 de acuerdo con las siguientes condiciones de síntesis^[19,20,21,22,23]..

- Los precursores de aluminio empleados para las síntesis de los soportes fueron: aluminato de sodio $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$, sulfato de aluminio $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$. El precursor de silicio fue: ortosilicato de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$.
- El sistema de reacción consta de un recipiente de vidrio con capacidad para 1000 ml y está provisto con una chaqueta de calentamiento, un sistema de condensación y entradas para la adición de los reactivos mediante buretas, la agitación se realiza mediante parrillas de agitación magnética en la Figura 2.1 se muestra el esquema del sistema.
- En la Figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo para la síntesis del soporte empleando el método pH-swing. Los precursores de aluminio con carácter básico (aluminato de sodio $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$) y el precursor de silicio (ortosilicato de sodio $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7\cdot\text{H}_2\text{O}$) son llevados hasta un valor de pH=4 mediante la adición de una disolución que contenga un precursor de aluminio con carácter ácido ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3\cdot 18\text{H}_2\text{O}$), para pasar al valor básico se adicionará el precursor de aluminio y silicio hasta un valor de pH de 10, el número de oscilaciones fue de 4.
- En la primera etapa de este trabajo se analizó el efecto de los tiempos de añejamiento en cada oscilación (10, 20 y 30 min) después de realizar esta etapa, se procede a la selección del mejor tiempo y se procede a realizar la síntesis pero ahora variando los tiempos de añejamiento del producto final (1, 12 y 24 h). La temperatura de síntesis fue de 70 °C.
- Después de realizar las oscilaciones, el precipitado generado es separado mediante filtración, el material retenido es lavado con una solución de

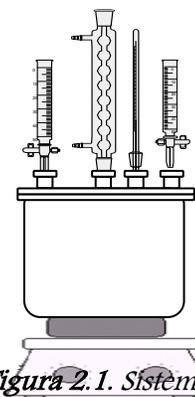


Figura 2.1. Sistema de reacción de vidrio para la síntesis de

carbonato de amonio y agua, esto sirve para eliminar el contenido de sodio y aniones presentes, el material es secado a 120 °C con una rapidez de calentamiento de 1 °C/min hasta reducir la cantidad de agua en un 80%p. posteriormente el material(procesado) es calcinado a 550°C durante 3 h.

- f) La incorporación de los metales molibdeno Mo y níquel Ni se realizó mediante la técnica de impregnación sucesiva incipiente manteniendo una relación atómica:

$$\frac{Ni}{Ni + Mo} = 3$$

- g) Para lograr la relación establecida los soportes fueron impregnados con una disolución de heptamolibdato de amonio tetrahidratado $[(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O]$ para obtener una carga de 2.8 átomos de Mo por nm^2 de soporte (formación de una monocapa sobre la superficie del soporte). El material impregnado se madura durante dos horas y posteriormente secado a 100 °C durante 24 h y calcinado a 500 °C durante 3 horas.
- h) Después de realizar la impregnación de molibdeno se procede a realizar la impregnación de Ni empleando una disolución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, el material es madurado a temperatura ambiente durante 2 horas, secado durante 12 h a 100 °C y calcinado a 550°C durante 3 h.
- i) La nomenclatura empleada para cada catalizador con la fase activa es: $NiMo/(X)SiO_2-(Y)Al_2O_3$ o su abreviación (X) ASA. Donde “X” es el contenido de óxido de silicio.

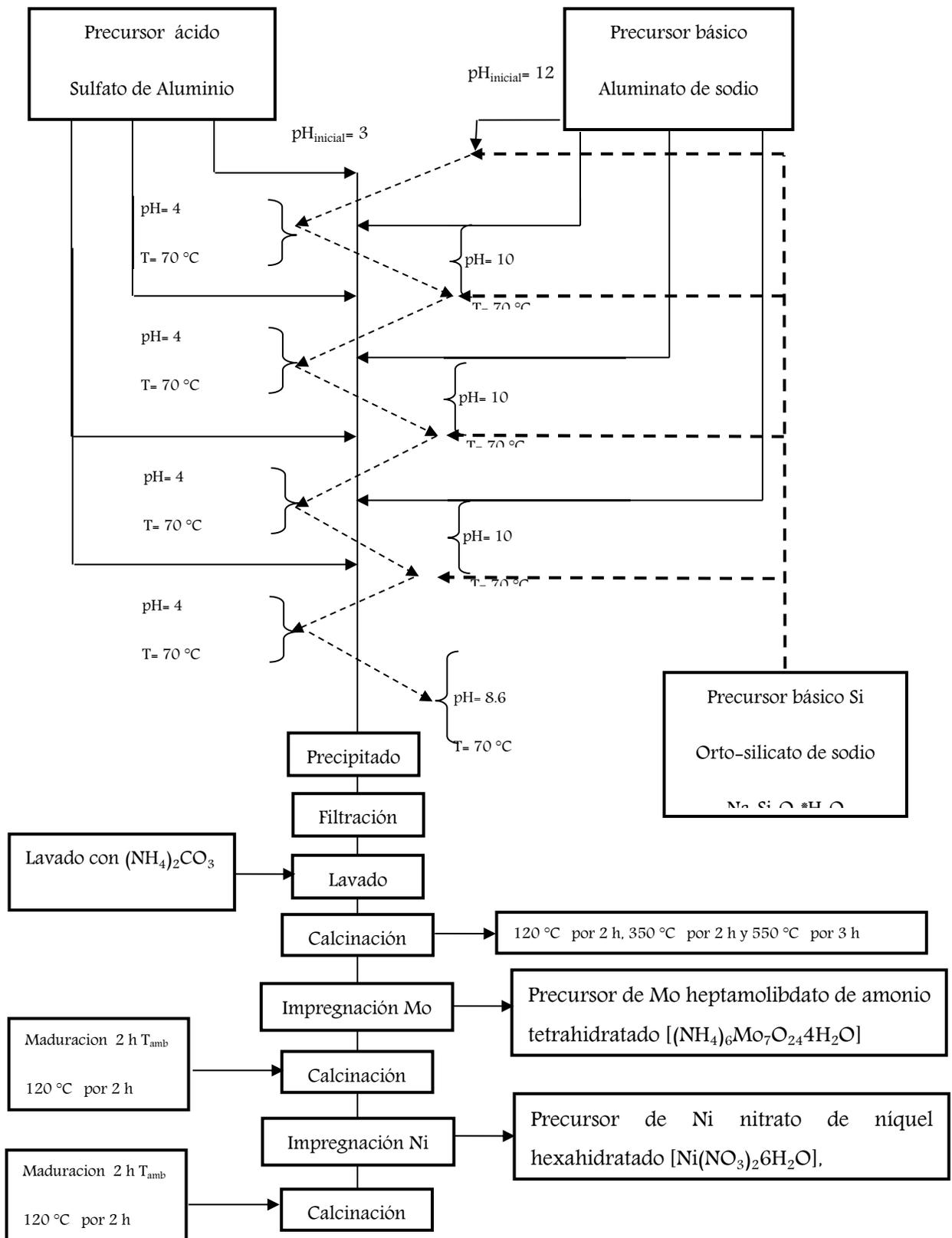


Figura 2.2. Síntesis de soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ mediante el método de pH Swing

2.2 Fisisorción de Nitrógeno. Propiedades texturales de soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores fueron determinados mediante la fisisorción de nitrógeno en un equipo TrisStar Micrometrics. Las muestras fueron tratadas a vacío a 543 K durante 4 h. Se realizó la síntesis de los soportes $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ empleando el método de oscilación de pH, empleando contenidos de silicio 0, 10, 25 y 50 %peso.

El número de oscilaciones fue establecida de acuerdo con los estudios realizados por Tono^[19], al incrementar el número de oscilaciones hay una disminución de área y un incremento en el tamaño de poro lo que ocasiona una baja resistencia mecánica del material, por ejemplo para una sola oscilación T-Ono reportó un área de $318 \text{ m}^2/\text{g}$ con diámetros de poro de 59 \AA , volúmenes de poro de $0.54 \text{ cm}^3/\text{g}$ y resistencia mecánica de $0.5 \overline{kg}/\text{mm}$, para un número de cinco oscilaciones encontró una disminución del área a $285 \text{ m}^2/\text{g}$, diámetros de poro de 130 \AA , volúmenes de poro de $0.80 \text{ cm}^3/\text{g}$ y resistencia mecánica de $0.9 \overline{kg}/\text{mm}$. En nuestro caso de estudio se realizó en 4 oscilaciones con el fin de obtener áreas y distribución de poro en los intervalos de 200 a 450 \AA .

Uno de los objetivos fue incrementar la resistencia mecánica del soporte por lo que se utilizaron diferentes tiempos de maduración en las etapas de oscilación de 10, 20 y 30 min. Para la etapa final de la oscilación cuando se obtiene el producto final se emplearon tiempos de maduración de 1, 12 y 24 h.

La estructura del poro del óxido final^[19,28,29,30,31] ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$) dependerá del tamaño, forma y agregación de las partículas durante la precipitación. Se requiere obtener partículas más uniforme ó del mismo tamaño, logrando así un material con mejor resistencia mecánica y distribución de poro.

Cuando se realiza la precipitación se obtiene un material amorfo de hidróxido de alúmina-sílice^[28,29,31,36] (precipitado sin calcinar), el cual presenta una baja resistencia mecánica. El método de ph-swing permite disolver el material amorfo mediante la oscilación de pH de la disolución del lado ácido al lado básico variando tiempos de maduración de 10, 20 y 30 minutos. El hidróxido de aluminio disuelto es depositado en las partículas del precipitado contribuyendo al crecimiento, una mejor distribución de poro (mesoporosidad) y una mayor resistencia mecánica.

En la figura 2.3 se observa el comportamiento del tiempo de variación de los tiempos de maduración, para ambos casos se observa que el tiempo de maduración de 30 min en las etapas de oscilación y de 24 h en la etapa final de esta se genera un incremento en la resistencia mecánica del soporte pero se presenta una disminución en el diámetro de poro promedio, de igual forma se observa un mejor distribución de poro en el área de mesoporosidad.

La resistencia mecánica requerida en los soportes se logró con tiempos de 30 min y 24 h como se observa en la figura 2.4, se incrementó en un 60% este valor con respecto a valores de soporte comercial de Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ que para el proceso de hidrodeseintegración presenta valores de 1.35 a $1.8 \overrightarrow{\text{kg}}/\text{mm}$, por lo cual ya no se realizó en tiempos mayores de 30 min y de 24 h.

(A)

10 ASA

(B)

10 ASA

FIGURA 2.3. (A) Tiempo de maduración en la etapa de oscilación, (B) Tiempo de maduración en la etapa final de la oscilación.

Para el caso de tiempos de maduración cortos en la etapa de oscilación el soporte muestra una amplia distribución de poro (macroporosidad) y al ir incrementando el tiempo de maduración tanto en el lado ácido como en el básico de la oscilación y en la etapa final, se muestra un incremento de la resistencia mecánica este comportamiento se muestra en la figura 2.4

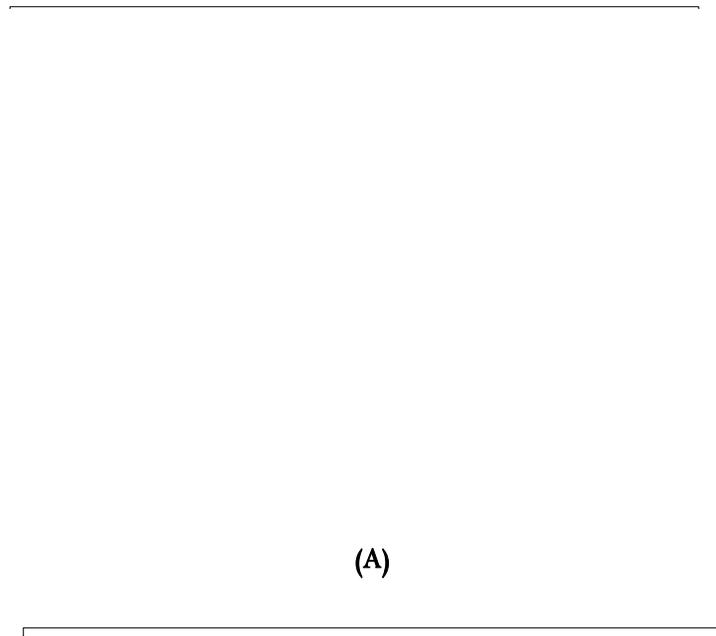


FIGURA 2.4. (A) Tiempo de maduración en la etapa de oscilación, (B) Tiempo de maduración en la etapa final de la oscilación.

2.3 Propiedades texturales de los catalizadores NiMo/SiO₂-Al₂O₃

En la Tabla 2.1 muestra las propiedades texturales de los soportes y catalizadores. Los resultados indican que el método pH-swing permite sintetizar catalizadores con estructura mesoporosa como se muestra en la Figura 2.5 así mismo se muestra la distribución del tamaño de poros de los catalizadores NiMo/(x)ASA con diferente contenido de sílice.

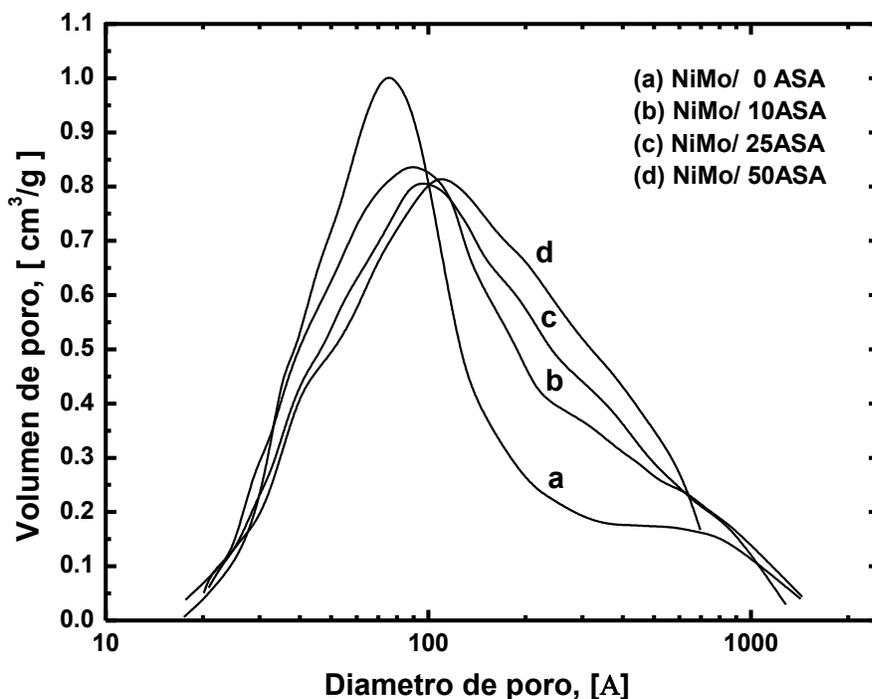


Figura 2.5 Distribución de poro de los catalizadores NiMo-(x)ASA

Las curvas muestran una distribución mono-modal con un ligero incremento en el diámetro de poro promedio cuando la sílice se añade al soporte. El diámetro de poro promedio disminuye de manera similar cuando se incorpora la fase activa al soporte ver tabla 2.1. También se observa un aumento en el área superficial y volumen de poros cerca de 30% en comparación con el soporte 0ASA. La impregnación de la fase NiMo provoca una disminución cerca del 20% en el área superficial, volumen de poros y el diámetro promedio de poro.

Tabla 2.1. Área superficial para los soportes y catalizadores impregnados.

Catalizador	Área Superficial BET (m ² /g)		Volumen de Poro (cm ³ /g)		Diámetro promedio de Poro (Å)	
	Soporte	Catalizador	Soporte	Catalizador	Soporte	Catalizador
R-NiMo/ Al ₂ O ₃ *	242	206	0.50	0.39	68	63
NiMo/ OASA	289	275	0.77	0.69	101	86
NiMo/ 10ASA	381	308	0.95	0.77	100	81
NiMo/ 25ASA	391	297	1.01	0.78	96	74
NiMo/ 50ASA	397	306	1.10	0.87	94	72

* El catalizador de referencia fue γ -alúmina comercial con impregnación sucesiva incipiente de Mo y Ni.

2.4. Potencial zeta

La carga eléctrica del soporte fue medida mediante electroforesis, obteniendo el puntos cero de carga o punto isoeléctrico (PIE). Después de obtener el PIE_C para cada soporte, se determinó el porcentaje de recubrimiento superficial (ASC) de SiO_2 sobre $\gamma-Al_2O_3$, utilizando para ello la ecuación de Gil-Llambias.^[37]

$$ASC = \frac{M_S^{-1} (PIE_S - PIE_C)}{(M_M^{-1} - M_S^{-1})(PIE_C - PIE_S) + M_M^{-1} (PIE_S - PIE_M)} \times 100$$

En donde; M_S se define como el peso molecular del soporte ($M_{Al_2O_3} = 101.96$ g/mol), M_M es el peso molecular de la fase soportada ($M_{SiO_2} = 60.08$ g/mol), PIE_S es el punto isoeléctrico del soporte ($PIE_{Al_2O_3} = 8.655$), PIE_M es el punto isoeléctrico de la fase soportada ($PIE_{SiO_2} = 2.0$) e PIE_C es el punto isoeléctrico de cada uno de los soportes.

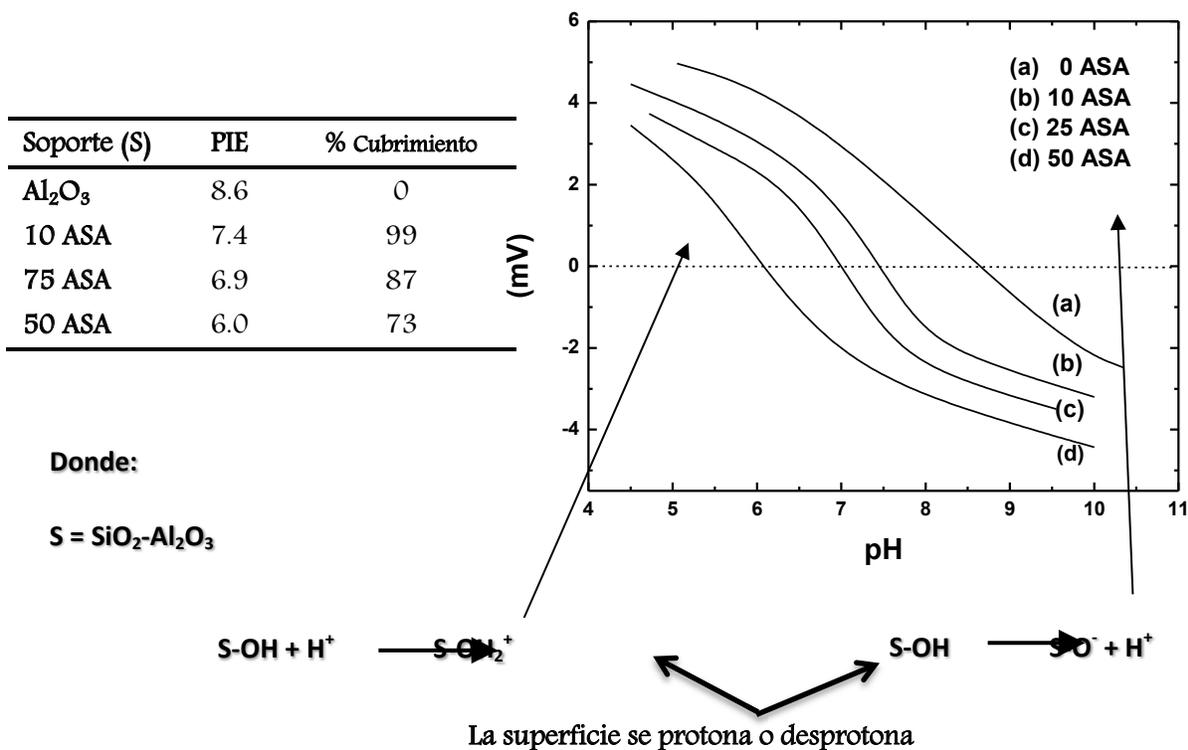


Figura 2.6 Potencial Zeta de los diferentes soportes NiMo/ $SiO_2-Al_2O_3$

Como se observa en la figura 2.7, los resultados muestran una tendencia no lineal entre el recubrimiento y la cantidad de sílice adicionada al soporte. Por tanto cuando se emplea el método de pH-swing se considera que parte de la sílice es depositada en la superficie del soporte final (Si-Al). Para estimar el cubrimiento se puede emplear la siguiente ecuación:

$$\%PIE_{(X)ASA} = \left(PIE_{SiO_2}(X_{SiO_2}) + PIE_{Al_2O_3}(X_{Al_2O_3}) \right) * 100$$

Dónde: Punto isoelectrico de SiO_2 $PIE_{SiO_2}=2.0$

Punto isoelectrico de Al_2O_3 $PIE_{Al_2O_3}=9.0$,

Punto isoelectrico de la muestra $PIE_{(X)ASA}$

Fracción masa X_{SiO_2} , $X_{Al_2O_3}$, $X_{SiO_2}=(1 - X_{Al_2O_3})$

Los resultados se muestran en la Figura 2.6

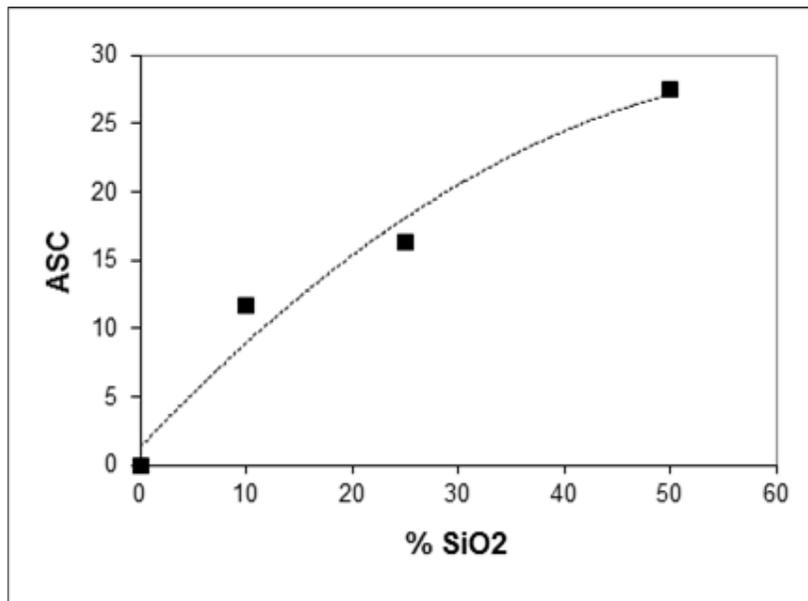


Figura 2.7 Porcentaje de recubrimiento superficial (ASC) de SiO_2 sobre Al_2O_3 .

2.5. Difracción de Rayos X

La difracción de Rayos-X se realizó para obtener información estructural de los catalizadores $\text{NiMo/SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ sintetizados mediante el método de oscilación de pH, sin embargo debido a la naturaleza dispersiva que tienen las especies activas sobre el soporte, la información estructural que se obtiene de la difracción de Rayos-X es muy limitada. Al comparar los catalizadores en las Figuras 2.8 y se puede observar que los difractogramas de Rayos X presentan las reflexiones asociadas a alúmina ($2\theta=38,44$ y 65) con distancias interplanares de 1.393 a 1.96 Å, asimismo la fase metálica NiMo se encuentra muy dispersa en cantidad aproximadamente un 3%, se esperaría observar reflexiones características de los óxidos de $\text{Mo}^{[38,39]}$ y $\text{Ni}^{[40]}$ debido al crecimiento de los cristales o a una carga alta de metal, pero no fue observado en los catalizadores lo que es indicio que se encuentran pequeños cristales de molibdeno y níquel con un tamaño menor a 40 Å

Figura 2.8. Difractograma de Rayos-X para los catalizadores NiMo/[x]ASA preparados por el método de síntesis oscilación de ph. (✱) ángulo $2\theta = 38, 44$ y 65 característico de alúmina, (◆) ángulo $2\theta = 27$ y 21 característico de SiO_2 ; (▲) ángulo $2\theta = 23, 25$ Y 27 característico de Óxido de molibdeno, MoO_3 , (■) Óxido de Níquel $\theta = 43.2, 37.2$

2.6. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis

Mediante la espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis se puede obtener información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) y naturaleza de las especies metálicas en forma de óxidos Mo y Ni presentes en los catalizadores estudiados. En las Figuras 2.9(a) y 2.9 (b) se analizan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores NiMo/(x)ASA, se observa que en la región de 220 a 300 nm hay un decremento en la absorbancia en razón al contenido de silicio presente (50, 25, 10 y 0%p SiO). Los valores de longitudes de onda de 225 y 291 nm corresponden a la especies de coordinación octaédrica de Mo⁶⁺, el valor asignado a 250 nm es debida a las especies de coordinación tetraédrica del Mo⁶⁺ para esta valor de longitud de onda se le ha asignado a la presencia de especies como Al₂(MoO₄)₃ [36,41]

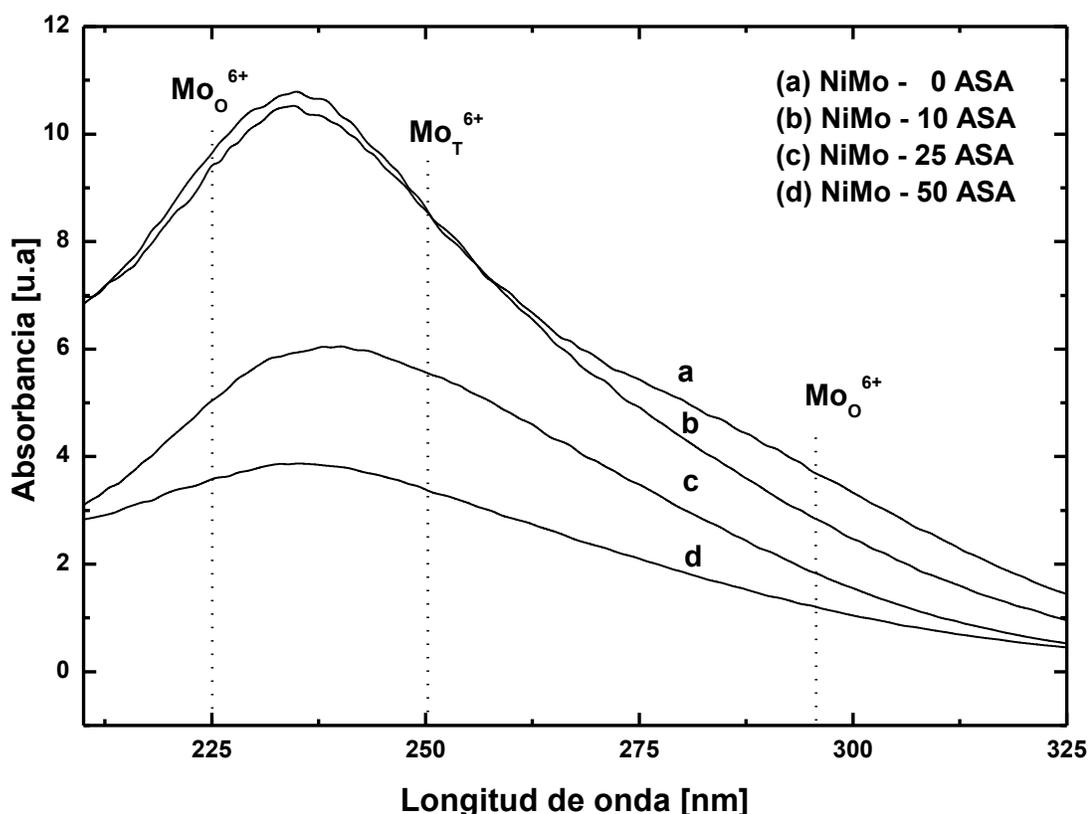


Figura 2.9 (a). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores

NiMo/SiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de síntesis oscilación de pH.

En la figuras 2.10b se muestra los espectros de reflectancia difusa para identificar las bandas características del Ni de los catalizadores $\text{NiMo}/(\text{x})\text{ASA}$, a 450 y 730 nm se asigna a Ni^{2+} en coordinación octaédrica, así mismo se ve un doble pico con máximos en las longitudes de onda de 595 y 630 nm las cuales son asociadas a Ni coordinado tetraédricamente, este ultimo valor de longitud de onda se le ha asignado al aluminato de níquel NiAl_2O_4 , estos valores son similares con los reportados por Scheffer^[40].

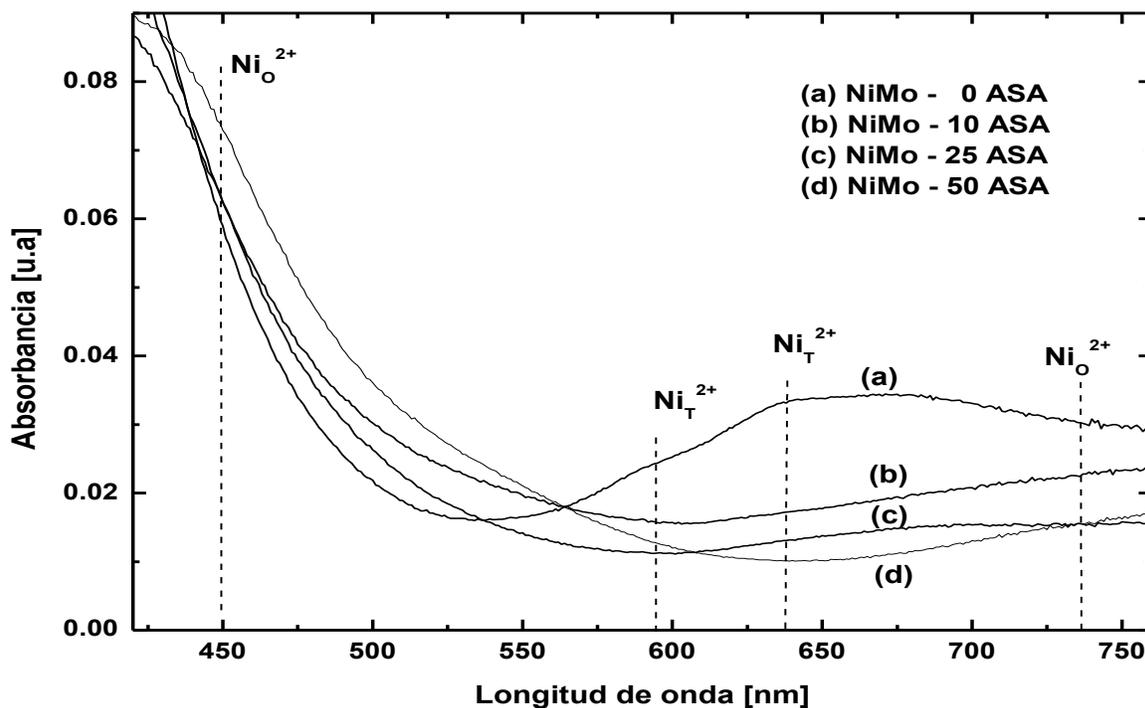


Figura 2.10 (b). Espectro de reflectancia difusa de UV-vis para los catalizadores $\text{NiMo}/\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de síntesis oscilación de pH.

En general el Ni en coordinación tetraédrica afecta en la sulfuración y no promueve al Mo. Si aumenta la coordinación tetraédrica de Ni se considera como una integración en el soporte del catalizador. En general se debe de evitar este tipo de coordinación.

2.7. Espectroscopia de Infrarrojo (grupos OH)

Se realizó la caracterización de espectroscopia de infrarrojo (IR) para los diferentes contenidos de sílice en el soporte. El espectro IR del soporte 0 ASA presenta las bandas características de grupos hidroxilo de una Al_2O_3 en la región 3790, 3775, 3730 y 3680 cm^{-1} [42,43,44]. De acuerdo con Knözinger y Ratnasamy^[44], los grupos hidroxilo básicos unidos a aluminio en coordinación tetraédrica da lugar a una banda de IR a 3775 cm^{-1} , como se muestra el soporte de alúmina, esta banda es bien definida. Cuando la sílice se incorpora a la alúmina (10ASA), se observar algunos cambios en la intensidad de la banda, como es la disminución de los grupos hidroxilo más básicos (3775 cm^{-1}).

Al mismo tiempo aparece una banda con máximos en 3740 cm^{-1} la cual aumenta con respecto al contenido de sílice de 25% en peso y 50. Esta banda se asigna a los grupos silanol (Si-OH)^[45,46], lo que indica que con cargas superiores a 10% en peso de SiO_2 , la superficie de soporte es principalmente sílice. Por lo tanto, uno de los resultados de la adición de sílice es la extinción de los grupos básicos hidroxilo (3775 cm^{-1}). Anteriormente, la presencia de estos grupos hidroxilo estaba relacionada con la fase inactivas Mo ^[47,48], debido a la fuerte interacción de estos grupos OH con el soporte oxidado. Cuando estos grupos OH se eliminan, una disminución en la interacción de óxido de Mo con el soporte es favorable.

Como se muestra en la figura 2.11, la identificación de grupos OH se realizó la caracterización de espectroscopia de infrarrojo (IR). Al incrementar el contenido de SiO₂ los grupos hidroxilo superficiales unidos al aluminio tetraédrico de la alúmina en la banda 3775 cm⁻¹ son sustituidos por grupos silanol por lo que dar lugar a la formación del enlace Mo-O-Si el cual presenta una menor interacción con la superficie del soporte ^[6], lo cual permite que la fase metálica sea sulfurada fácilmente y por tanto se presente una mayor actividad catalítica como se mostrara más adelante en el capítulo III. Las bandas de 3790, 3730 y 3680 cm⁻¹ son asignadas a grupos OH superficiales. Para el número de onda en 3745 cm⁻¹ se asigna al grupo silanol (Si-OH). Esta banda presenta una asimetría con respecto a la banda de grupos silanol proveniente de la sílice pura. Esto puede deberse a la presencia de grupos OH anclados sobre el catalizador Al₂O₃ en el intervalo 3730 a 3740 cm⁻¹.

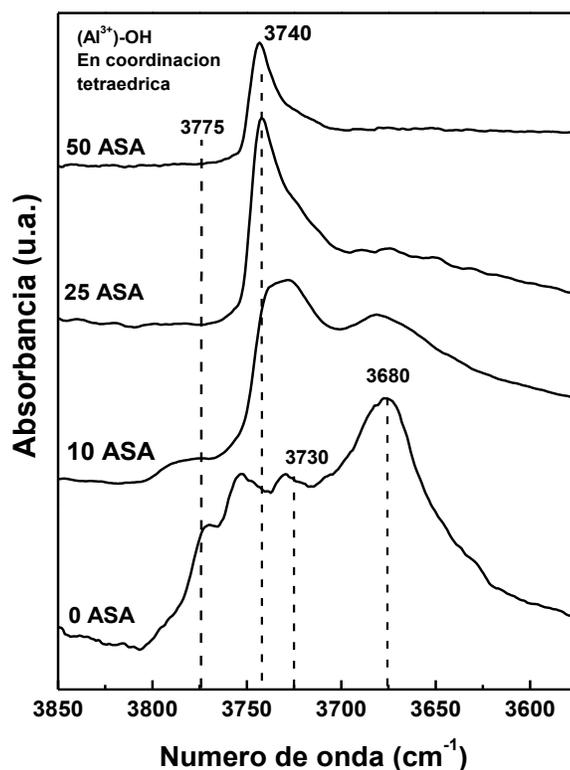


Figura 2.11. Espectro IR de soportes SiO₂-Al₂O₃ evacuados a 500°C durante 1 h.

Al disminuir los grupos hidroxilo más básicos del aluminio tetraédrico de la alúmina en la banda 3775 cm^{-1} , se disminuye la posibilidad de que el Ni y el Mo se incorpore al soporte como Ni y Mo tetraédricos que son pocos sulfurables.

2.8. Adsorción de CO FTIR

La adsorción de CO en los catalizadores NiMo-ASA sulfurados aporta la información de las especies sulfuradas en el soporte. En la figura 2.12 se muestran los espectros de IR después de la adsorción de CO a baja temperatura (100 K). Travert ^[49,50] reporta la presencia de seis bandas después de la adsorción de CO en 2190 , 2156 , 2120 , 2110 , 2085 y $2060\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$. Las bandas a 2190 y 2156 cm^{-1} han sido asignados a CO adsorbido sobre sitios coordinativas insaturados de Al^{3+} (sitios de Lewis) y CO en enlace de hidrógeno con los grupos hidroxilo de soporte, respectivamente. Las bandas a 2120 , 2110 , 2085 y $2060\text{--}2045\text{ cm}^{-1}$ se asocian a CO adsorbido en los sitios de la CUS de Ni sulfurado y diferentes fases de Mo ^[49,50,51,52].

Después de la adsorción de CO en el catalizador NiMo-0ASA se observan tres bandas bien definidas, en la región de 2190 , 2155 y 2125 cm^{-1} , y hombros en 2110 , 2080 y 2050 cm^{-1} . La incorporación de sílice (10 y 25% en peso) en la alúmina ocasiona algunos cambios en la intensidad y frecuencia de las bandas de IR: (1) Como era de esperarse, una disminución gradual en la intensidad de la banda en relación con Lewis sitios ácidos (CUS- Al^{3+} , 2190 cm^{-1}), siendo menos intensa en la carga más alta de sílice. En la Figura 2.12 también se muestra un incremento en la cantidad de sitios coordinativamente insaturados (CUS), que están relacionados con los sitios activos (banda a 2125 cm^{-1}), con el contenido de sílice. La posición de la región de la banda asociada a las fases sulfuradas se desplaza hacia arriba, 2040 hasta 1125 a $2050\text{--}2150\text{ cm}^{-1}$. La posición de las

bandas de CO se ve afectada por la retro-donación (backdonation) de d-electrones desde el centro de adsorción (fase sulfurada).

Cuando esta retro-donación es baja, la posición de la banda de infrarrojos se desplaza a frecuencias más altas, como se observa en la figura. 2.12 cuando la sílice se añade a los catalizadores. Este comportamiento puede ser explicado por una disminución en la densidad electrónica de las fases sulfuradas causadas por un aumento de la fuerza ácida de la superficie del soporte cuando se añade la sílice.

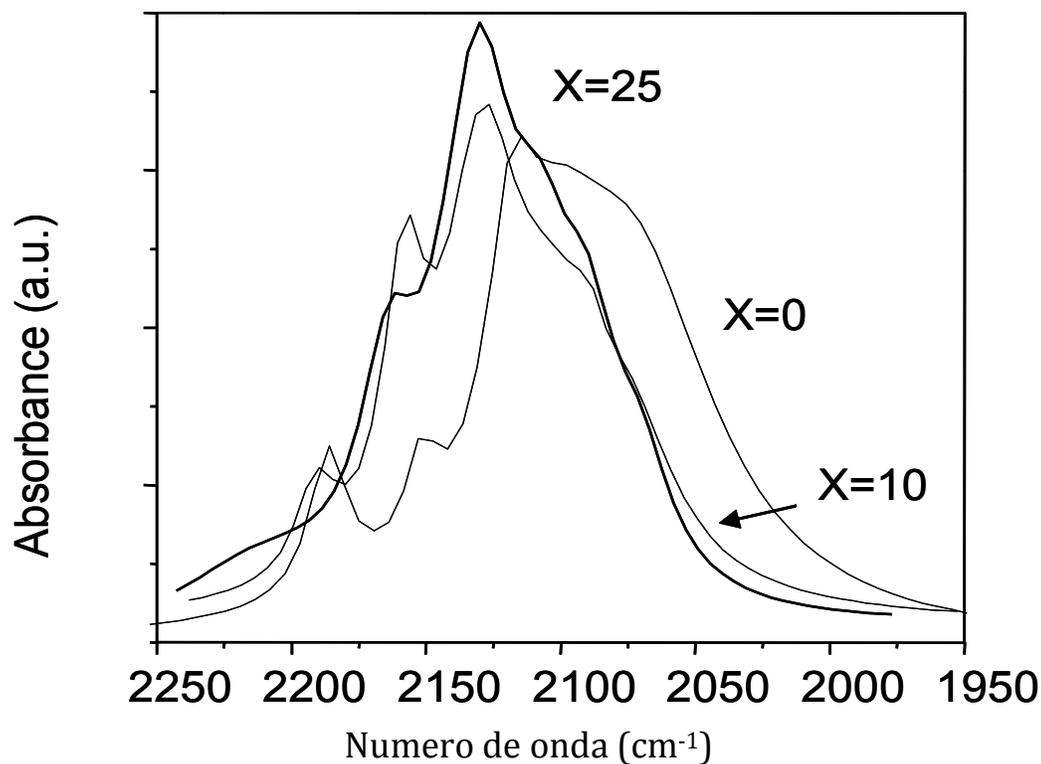


Figura. 2.12. Espectro de IR después de la adsorción de CO en los catalizadores NiMo/XASA a un 1 Torr.

2.9. Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HREM).

Para analizar la dispersión de los cristales de MoS_2 en la superficie de los diferentes catalizadores se realizó el análisis de microscopía de alta resolución HRTEM.

Los apilamientos de los cristales de MoS_2 pueden ser atribuidos a la disminución en la interacción de la fase activa-soporte debido al contenido de sílice. Hayden^[8] y Pratt^[54] reportaron que las especies de MoS_2 son ancladas perpendicularmente a la superficie de Al_2O_3 . La sílice incorporada mediante el método de ph-swing permite una disminución en la interacción fase activa-soporte eliminando los grupos OH^- más reactivos de la alúmina. La unión de molibdenos a los átomos de azufre durante la sulfuración del catalizador se genera agregados de MoS_2 en los bordes del catalizador, lo cual se observa en el apilamiento de los cristales MoS_2 .

De la figura 2.13 podemos observar que la alúmina presenta un mayor apilamiento de las capas de cristales de MoS_2 lo que puede indicar que la alúmina presenta una fase metálica muy dispersa pero probablemente no se sulfura adecuadamente. Al incorporar sílice los cristales son más largos y apilados lo cual indica una menor interacción con el soporte.

En la Figura 2.1.4 (a,b) se muestran las micrografías de los catalizadores sulfurados NiMo / XASA. Para el catalizador NiMo/0ASA, se observa la presencia de una sola capa de cristales de MoS_2 dispersa homogéneamente. En contraste, los catalizadores NiMo/10ASA, NiMo/25ASA y NiMo/50ASA muestran apilamientos de cristales de MoS_2 .

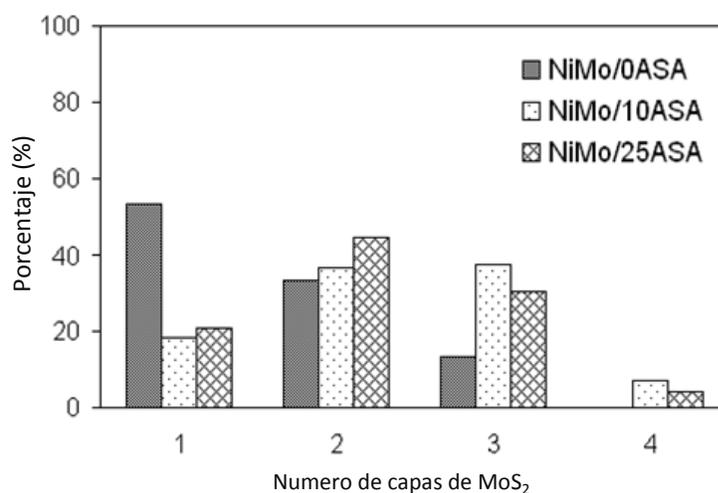
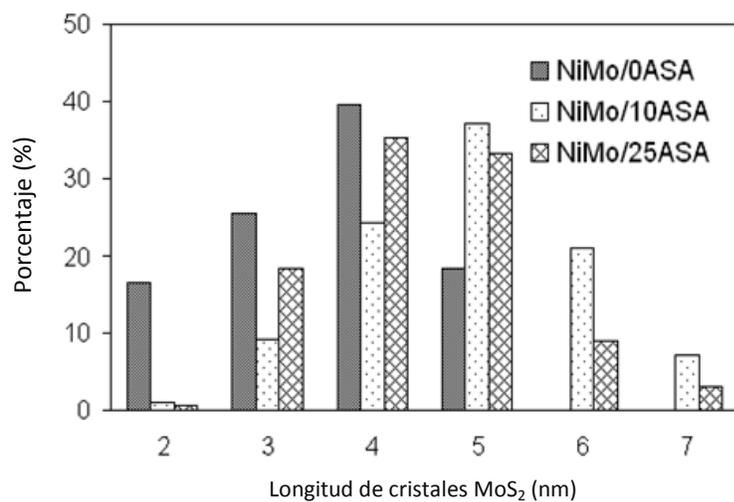


Figura 2.13. Análisis de longitud y apilamiento de los cristales MoS₂.

El incremento del apilamiento de los cristales de MoS₂ es debido a la baja interacción entre la fase activa y el soporte (SiO₂-Al₂O₃).

Se espera que el apilamiento de los cristales favorezca la hidrogenación de anillos aromáticos, que interactúan durante la reacción con más de un sitio de Mo coordinativamente insaturado^[53].

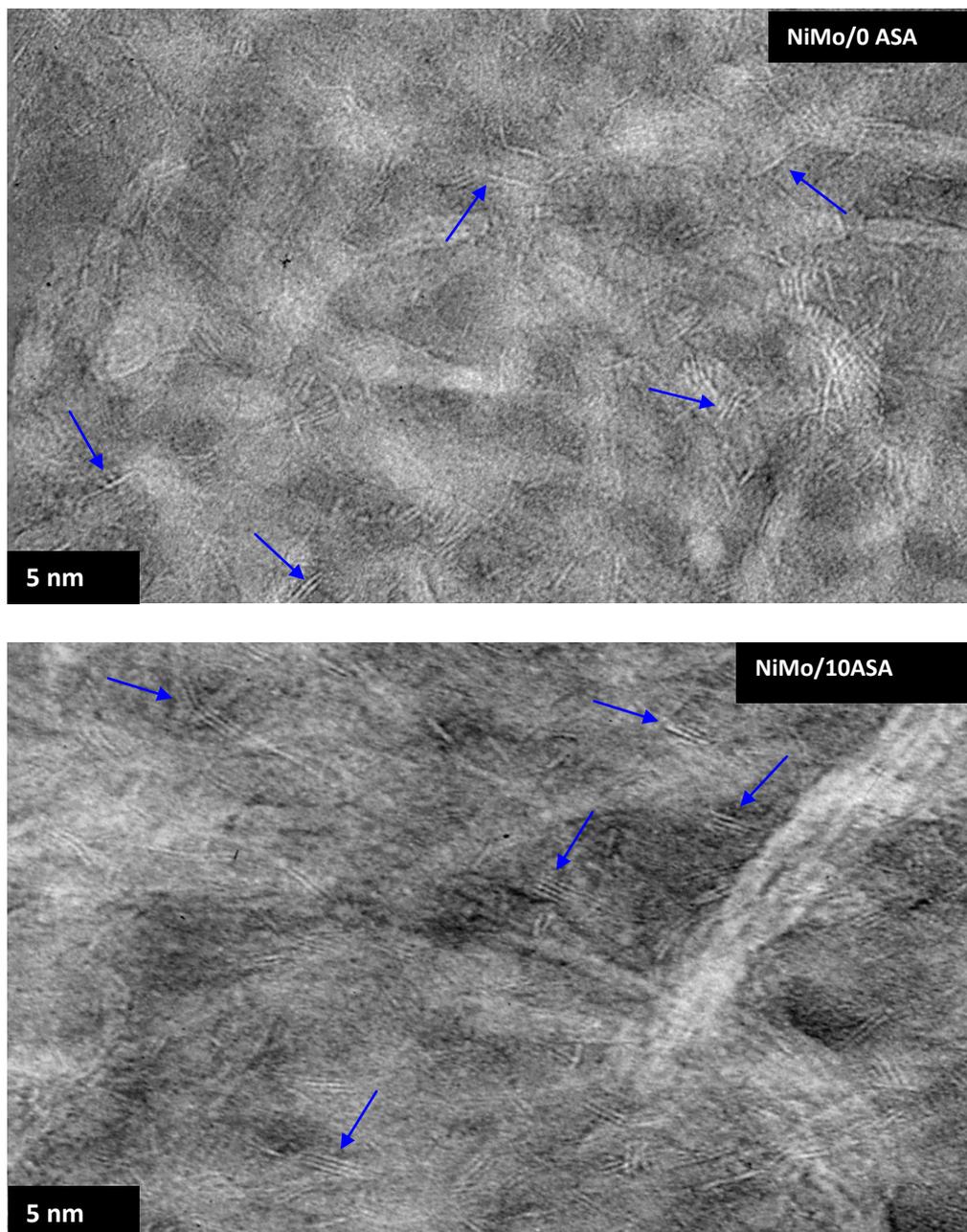


Figura 2.14(a). Micrografías de catalizadores NiMo-ASA sulfuradas TEM.

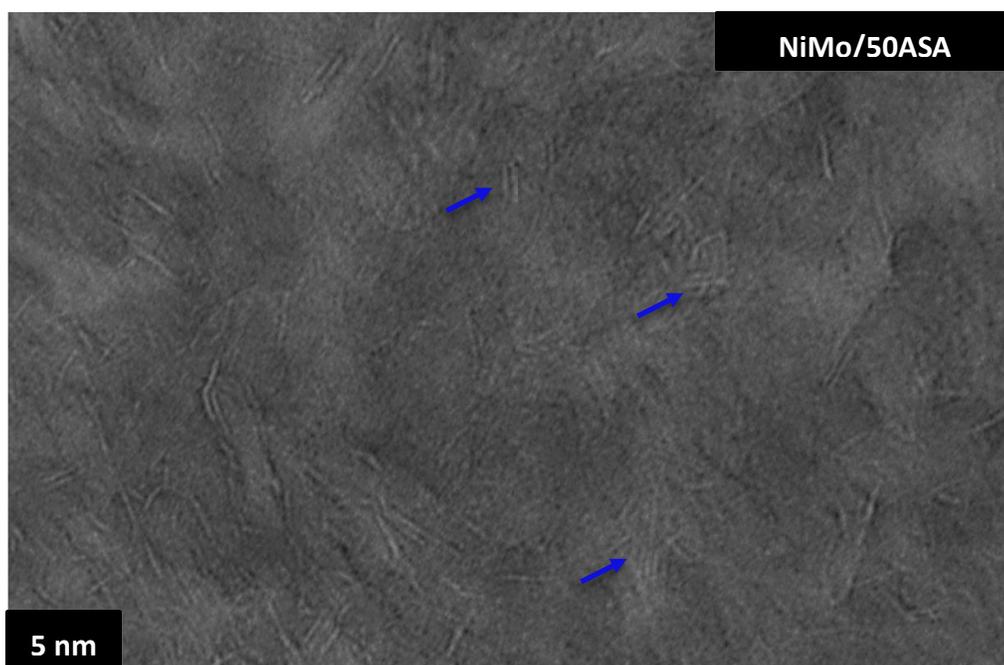
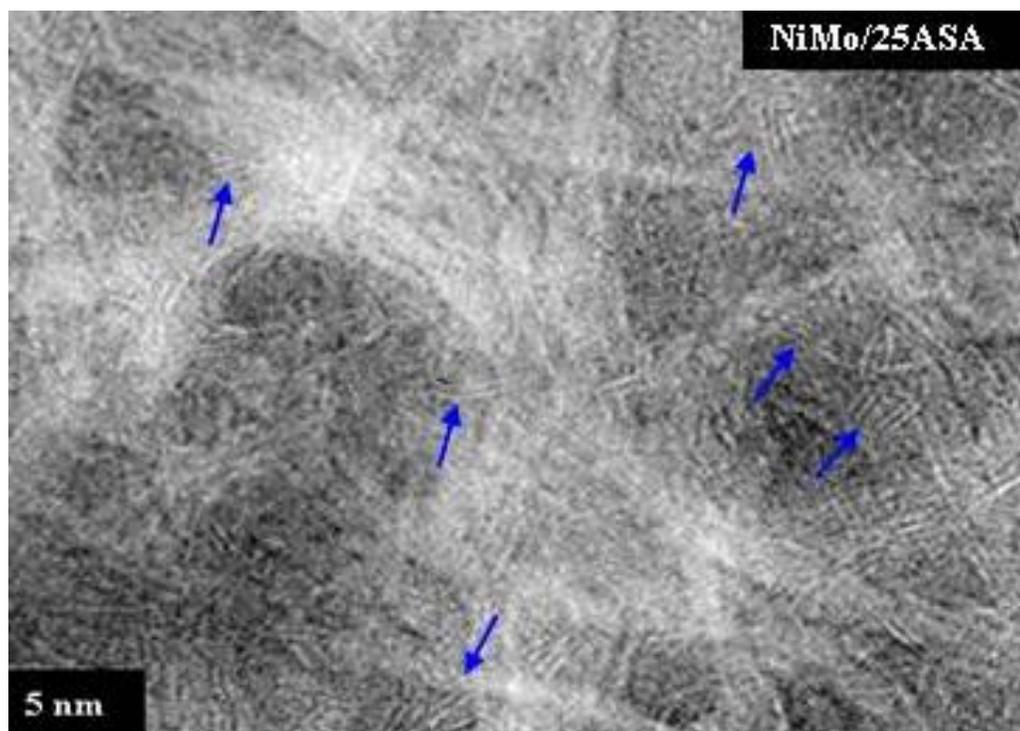


Figura 2.14(b). Micrografías de catalizadores NiMo-ASA sulfuradas TEM.

2.10. Conclusiones parciales.

El método de síntesis de oscilación de pH "pH-Swing" permite obtener catalizadores NiMo/SiO₂Al₂O₃ con diámetros de poro promedio unimodal en el intervalo de 37 a 118 Å, volúmenes de poro entre 0.7 a 1.16 ml/g, áreas específicas de 183 a 390 m²/g. Resistencias mecánicas con valores entre 3.1 a 1.2 \overline{kg}/mm . Una de las principales variables en el método de oscilación de pH es el efecto que generan los tiempos de maduración en las etapas de la oscilación debido a que estos incrementan la resistencia mecánica del soporte.

De los resultados de Rayos X se descarta, a la escala de detección de la técnica, la formación de aglomerados de molibdeno o níquel ya que no se presentan picos de difracción correspondientes a estas especies, lo cual puede ser atribuido a la presencia de pequeños cristalitas de MoO₃ y NiO con un tamaño menor a 40 Å lo cual nos indica una buena dispersión de los metales en la superficie del soporte.

La eliminación de los grupos hidroxilo básicos unidos con aluminio en coordinación tetraédrica (Al³⁺) en la alúmina en la banda 3775 cm⁻¹, producen una disminución en la interacción de la fase de los óxido de Mo con el soporte, lo que conduce a una buena sulfuración de la fase activa NiMo y mejor apilamiento de pequeños cristales de MoS₂. En general el Ni en coordinación tetraédrica afecta en la sulfuración y no promueve al Mo. Si aumenta la coordinación tetraédrica de Ni se considera como una integración en el soporte del catalizador.

Capítulo 3

**HDS de 4,6-DMDBT, HY de
Nafataleno y HDN de Carbazol**

3.1 Evaluación catalítica

Los destilados intermedios son fracciones que presentan diversos contaminantes entre ellos se encuentran los compuestos de azufre refractarios es decir moléculas que presentan impedimento estérico debido a la presencia de grupos alquilo adyacentes al heteroátomo lo cual dificulta su remoción.

Como se reporta en la literatura ^[1,2,3,4,5,6] el 4,6 dimetildibenzotiofeno es una de las moléculas refractarias que es transformada en los procesos de HDS, para su hidrotratamiento involucra diferentes rutas de reacción como son la desulfuración directa (DDS), hidrogenación (HYD) e isomerización (ISOM), siendo la ruta de hidrogenación la más favorecida como se ha reportado en estudios con catalizadores convencionales de CoMo o NiMo soportados en alúmina ^[7,8,9,10].

Sin embargo la HDS del 46 DMDBT puede ser afectada por la presencia de compuestos aromáticos y de nitrógeno. Recientemente se ha establecido que los compuestos de nitrógeno como el carbazol presentan una gran influencia sobre los catalizadores de hidrodesulfurización debido a que este compuesto se adsorbe fuertemente sobre los mismos sitios activos.

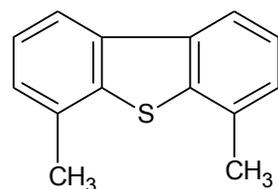


Figura 3.1. Molécula

4,6 DMDBT

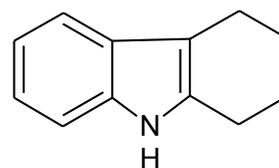


Figura 3.2. Carbazol

Por otra parte moléculas diaromáticas como el naftaleno presentes en los destilados intermedios también son susceptibles de hidrogenarse en los mismos sitios activos que utiliza el 4,6-DMDBT para desulfurarse vía la ruta de hidrogenación-hidrodesulfuración.

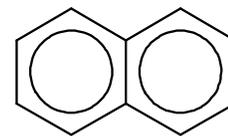


Figura 3.3. Naftaleno

Por esta razón se escogió el naftaleno como molécula modelo para representar a los compuestos diaromáticos presentes en la carga^[4,5].

La Evaluación catalítica se realizó en un reactor batch de 300 ml de acero inoxidable modelo 316 Parr, las condiciones de operación fueron 1200 psia, 598 K y 1000rpm. Los catalizadores fueron sulfurados en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica a 673 K durante cuatro horas empleando una mezcla del 15% H_2S/H_2 .

El reactor batch fue cargado con 200 mg de catalizador sulfurado y 40 ml de solución de los reactivos, se empleó n-decano como disolvente. Para las reacciones de HDS se preparó una disolución 4,6-DMDBT conteniendo 1000 ppm de átomos de azufre.

Para la reacción de Hidrogenación se preparó una disolución al 5% peso de naftaleno disuelto en decano. En la HDN se empleó una mezcla de n-decano/m-xileno (70/30 %p) para lograr la disolución de 100 ppm de N presente en el

carbazol. Los productos de las reacciones fueron analizados en un cromatografo HP 6890. Adicionalmente fueron identificados los productos de las reacciones con un espectrómetro de masas.

3.2 Hidrodesulfurización de 4,6-DMDBT

En la figura 3.4 se muestran las conversiones alcanzadas durante 5 h de operación mostrándose una conversión cercana al 97% para el catalizador NiMo/10ASA en comparación con el 94%, 84%, y 56% de los catalizadores NiMo/25ASA, NiMo/0ASA y NiMo/50ASA.

En estos resultados se muestra un incremento en la actividad de HDS cuando se incorpora el silicio en el soporte (10 y 25% p de SiO₂). Sin embargo cuando el contenido de SiO₂ en el soporte es del 50%p la actividad catalítica disminuye en un 48% con respecto al catalizador NiMo/10ASA. Esto puede deberse a que a altos contenidos de SiO₂ la interacción entre las fases metálicas y el soporte es muy débil, lo que propicia el aglomeramiento de las fases de Mo durante la calcinación y la sulfuración del catalizador. Claramente se requiere de una interacción intermedia entre el soporte y las fases metálicas para lograr el balance adecuado entre la dispersión y la sulfuración completa de la fase activa.

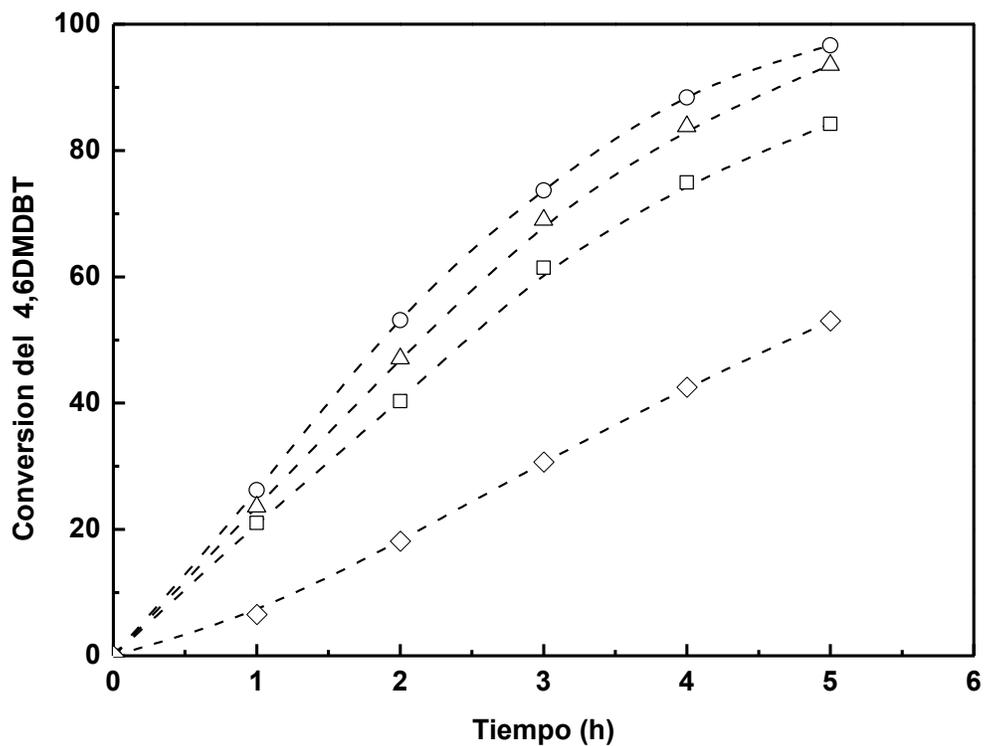


Figura. 3.4. Conversión del 4,6-DMDBT para los catalizadores NiMo/0ASA (□), NiMo/10ASA (○), NiMo/25ASA (Δ) and NiMo/50ASA (◇) medidos a 1200 psi y 598 K.

Para establecer un posible esquema de reacción para la HDS de 4,6-DMDBT se grafica el rendimiento de cada producto en función de la conversión de 4,6.DMDBT. El rendimiento se definió como el cociente de dividir los moles de un producto (C_i) entre los moles iniciales del reactante (C_{i0}): $X_R = \frac{C_i}{C_{i0}} * 100$.

Como se observa en la figura 3.5 los cuatro catalizadores evaluados generan tres productos principales: Dimetildifenilo (DMDP) que provienen de la desulfuración directa (DDS) de la molécula de 4,6-Dimetildibenzotiofeno. Los resultados muestran que los catalizadores NiMo/10ASA, NiMo/25ASA y NiMo/50ASA tienen un rendimiento menor del 10% de DMDP, indicando una menor participación de la DDS en la transformación del 4,6-DMDBT. Además, las curvas de rendimiento del dimetildifenilo muestran que es un producto primario y que conforme avanza la reacción de HDS puede hidrogenarse y transformarse a metilciclohexiltolueno (MCHT) como lo reportan Farag^[55] Lee^[56] y Vrinat^[57].

Otro de los compuestos generados en la HDS es el metilciclohexiltolueno (MCHT) el cual proviene de la hidrogenación parcial de 4,6-DMDBT y la subsecuente eliminación de azufre (ruta HYD-HDS). Como se observa en la figura 3.4 el MCHT es el principal producto de la HDS del 4,6-DMDBT. En la reacción de hidrogenación del 4,6-DMDBT para originar el MCHT, de acuerdo con lo reportado en la literatura, se presentan dos productos intermedios, el 4,6-Tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) y el 4,6-hexahidrodimetildibenzotiofeno (4,6-HHDMDBT). Sin embargo, estos productos son muy reactivos y desaparecen rápidamente, lo cual dificulta su cuantificación.

El tercer producto generado en la HDS es el dimetildiciclohexilo (DMDCH) el cual se considera como producto secundario debido a que aparece de forma acumulativa después de un cierto tiempo de reacción ya sea por la ruta del MCHT o la desulfuración directa. En la figura 3.6 se muestra el esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT que se propone en este trabajo. .

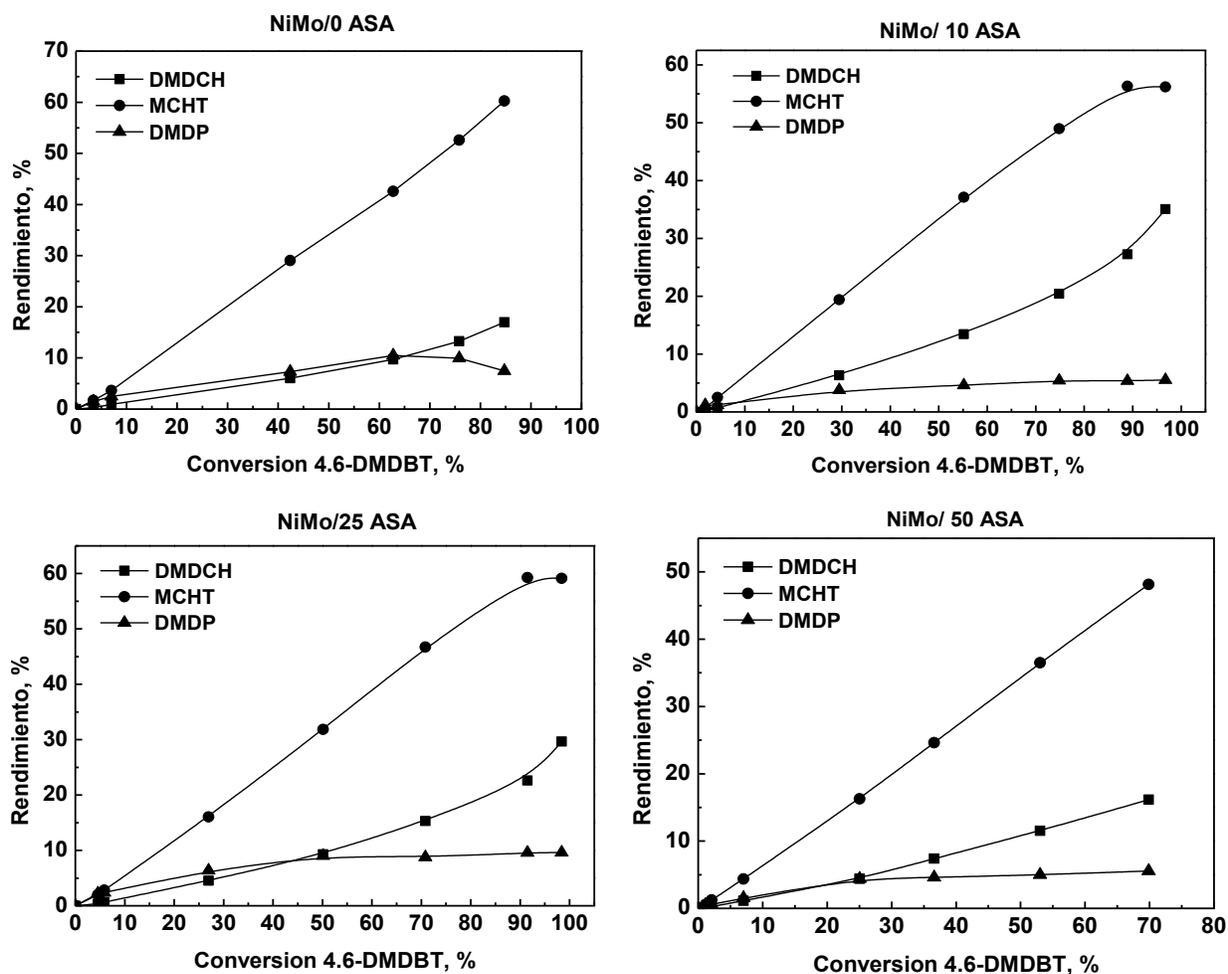


Figura 3.5. Rendimiento de productos de la Hidrodesulfuración de 4.6 Dimetildibenzotiofeno

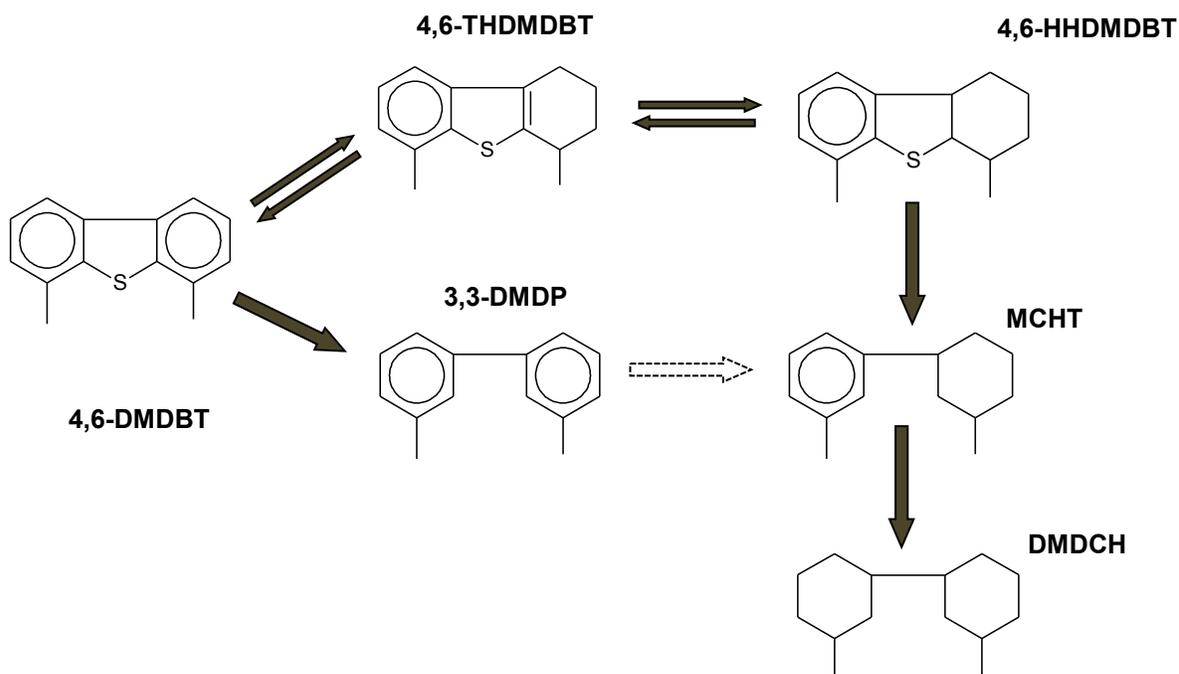


Figura 3.6. Esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT

3.3 Rendimiento de productos

En la tabla 3.1 se observa la conversión de 4,6-DMDBT y distribución de los productos después de 4 horas de reacción para los catalizadores NiMo/(x)ASA. Los resultados muestran que el catalizador NiMo/0 ASA presenta un mayor rendimiento para la desulfuración directa (9.93%) en comparación con los catalizadores que contienen sílice. Posiblemente el catalizador NiMo/0ASA presenta debido a la mayor interacción del soporte con la fase activa un menor apilamiento de los cristalitas de MoS₂. Este tipo de cristalitas puede llevar a cabo la desulfuración directa en las vacantes de azufre formadas en los bordes de los

cristales pero no promueve la formación de los sitios que se utilizan para hidrogenar los cuales se forman más fácilmente en catalizadores con un mayor grado de apilamiento.

Tabla 3.1. Distribución de productos para la HDS de 4,6-DMDBT sobre los catalizadores NiMo/ASA.

	NiMo/0 ASA	NiMo/10 ASA	NiMo/25 ASA	NiMo/50 ASA
Conversión (%)	62.7	74.9	70.8	36.6
Rendimiento (%)				
DMDP	9.93	5.42	8.8	4.6
MCHT	52.6	48.97	46.7	24.6
DMDCH	9.69	20.43	15.3	7.4
Selectividad				
	$\left(\frac{HYD}{DDS}\right) = \frac{MCHT + DMDCH}{DMDP}$			
$\left(\frac{HYD}{DDS}\right)$	6.63	10.55	4.56	9.64

Sin embargo los catalizadores NiMo/10ASA y NiMo/25ASA presentan una mayor formación de DMDCH en comparación con el catalizador ASA0 lo cual nos indica que el contenido de sílice en el catalizador presenta una mayor cantidad de sitios activos que favorecen la hidrogenación.

El contenido de sílice en los catalizadores NiMo/ASA presentan una mayor selectividad para la vía de hidrogenación como se muestra en la tabla 3.1 la relación HYD/DDS para el catalizador NiMo/10ASA es 54 % mejor comparada con el catalizador ASA 0.

3.4 Hidrogenación de Naftaleno

Como se muestra en figura 3.7 cuando se incrementa la carga de sílice en el soporte la hidrogenación del naftaleno también aumenta. Después de 1.25 h de reacción el catalizador NiMo/10ASA alcanza una conversión del 94% comparada con un 88, 81 y 78 % de los catalizadores NiMo/25ASA, NiMo/0ASA y NiMo/50ASA respectivamente. Por tanto la incorporación de sílice al soporte incrementa significativamente la función de hidrogenación del catalizador. Cabe mencionar que el orden de actividad es similar a la que se presenta en la ruta de hidrogenación de HDS para el 4,6-DMDBT por lo cual la ruta de hidrogenación juega un papel importante en ambos procesos.

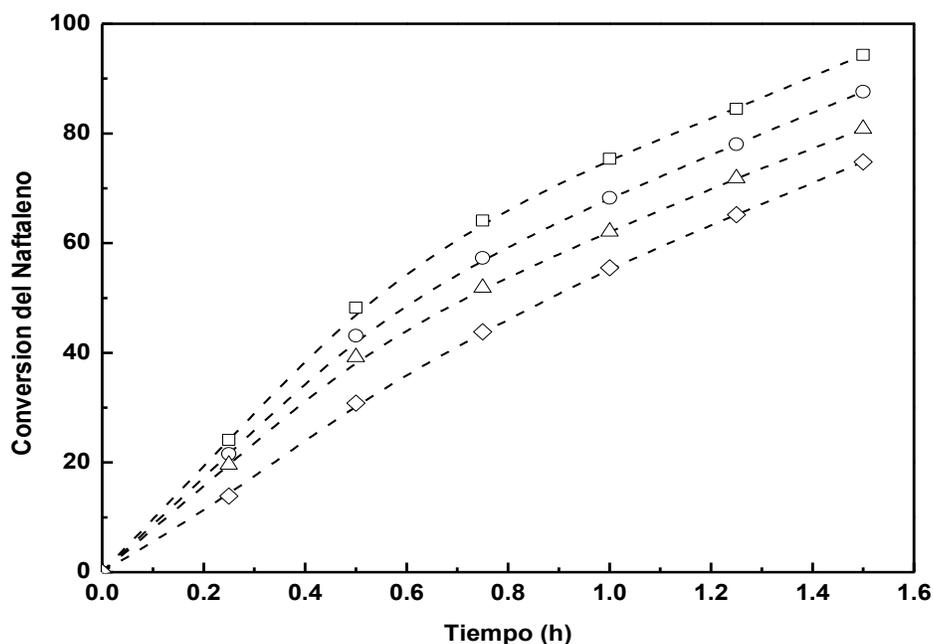


Figura. 3.7. Conversión de Naftaleno para los catalizadores NiMo/0ASA (Δ), NiMo/10ASA (□), NiMo/25ASA (○)NiMo/50ASA (◇) medidos a 1200 psi y 598 K.

Como se muestra en la figura 3.8 las curvas de rendimiento para la hidrogenación de naftaleno el principal compuesto generado es la tetralina conforme avanza la reacción y alcanza una conversión entre 65 al 90% esta se transforma en dos isómeros conocidos como cis y trans decalinas siendo estos productos secundarios de la reacción de hidrogenación de la tetralina. Para los rendimientos de los catalizadores NiMo/0ASA, NiMo/10ASA y NiMo/25ASA se observa que las curvas llegan a una conversión del 90 % y esta comienza a decrecer debido a la formación de las decalinas. La figura 3.9 muestra el esquema de reacción que se considera para la hidrogenación de naftaleno, a las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo.

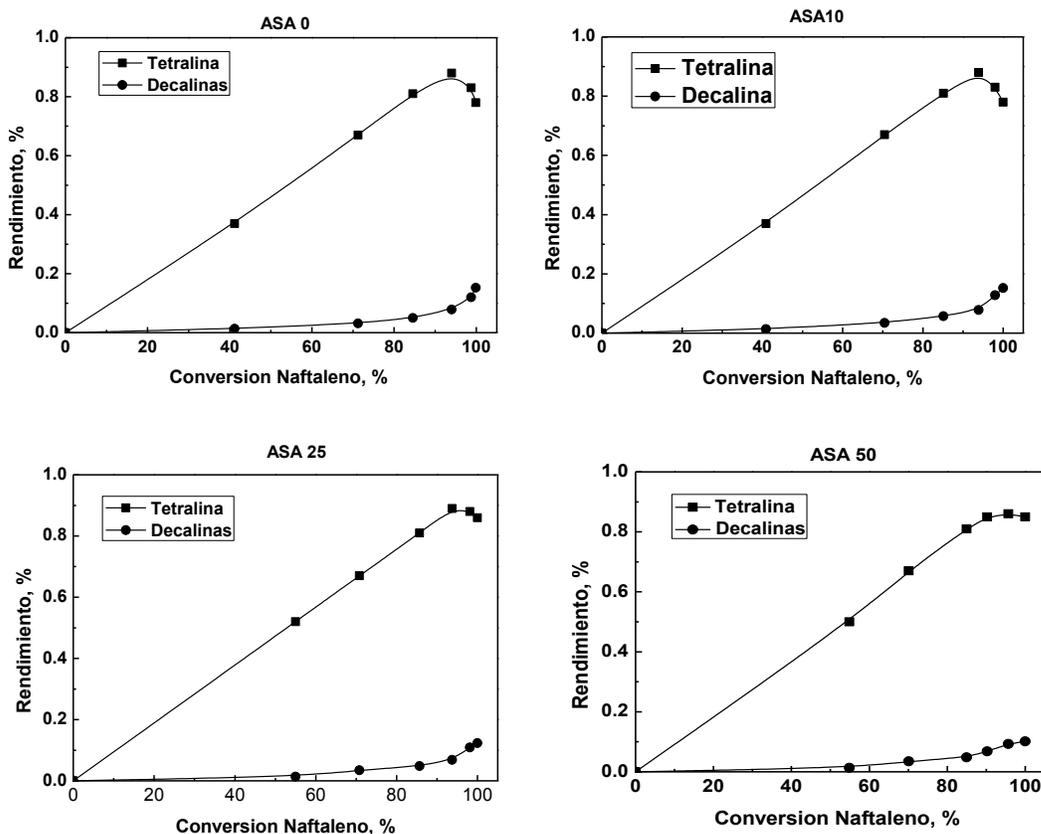
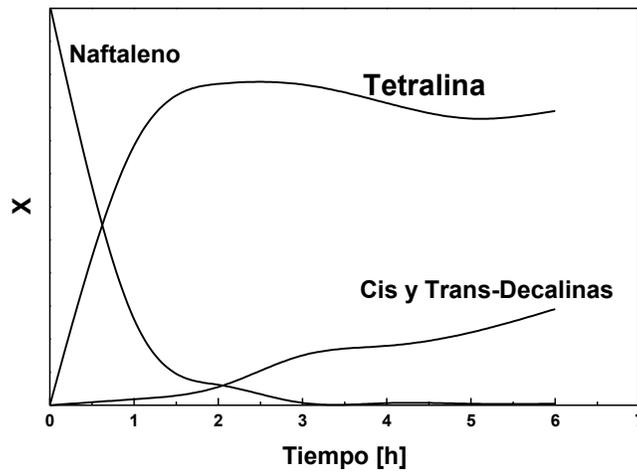
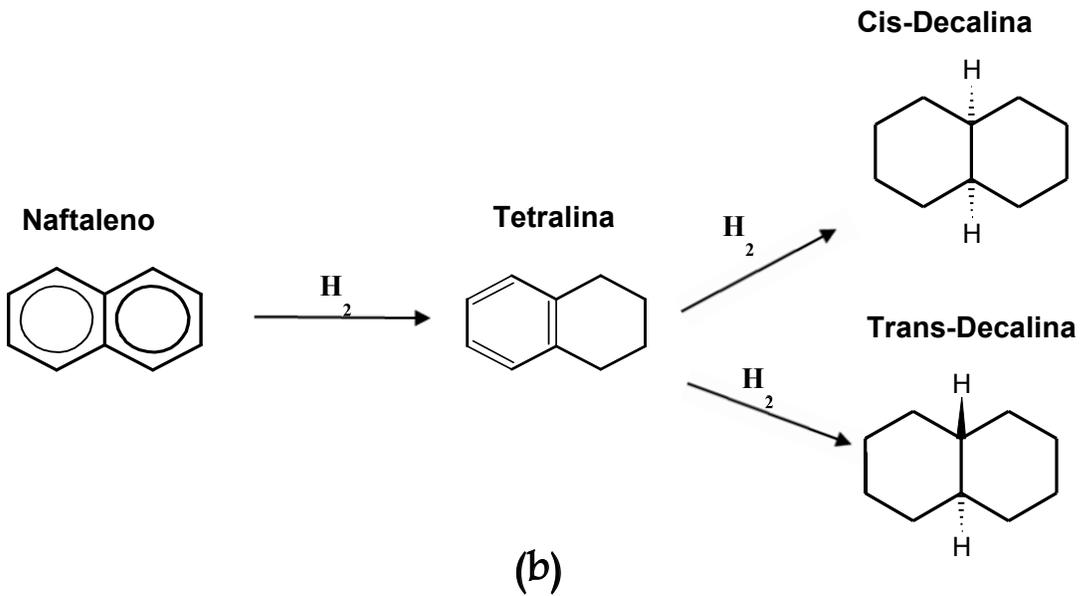


Figura 3.8. Rendimiento de productos de la Hidrogenación de Naftaleno



(a)



(b)

Figura 3.9. a). Conversión contra tiempo usando catalizador NiMo/10 ASA

b). Esquema de reacción propuesto para la hidrogenación de naftaleno.

En la tabla 3.2 se muestran las conversiones de naftaleno alcanzadas después de cuatro horas de reacción. Se observa que el principal producto generado es la tetralina. Esto indica que la reacción de hidrogenación de tetralina para dar decalinas es más difícil que la de naftaleno a tetralina. El catalizador NiMo/ 10 ASA presenta la mayor formación de decalinas 25.9 % lo cual indica su mayor poder hidrogenante. Los resultados mostrados aquí están de acuerdo con los mostrados por Kirumakki^[58] quien señala que la tetralina se adsorbe débilmente sobre la superficie catalítica, generando una baja formación de decalina.

Tabla 3.2. Distribución de productos para la Hidrogenación de Naftaleno para los catalizadores NiMo/ASA

	NiMo/0 ASA	NiMo/10 ASA	NiMo/25 ASA	NiMo/50 ASA
Conversión (%)	99.5	99.6	99.6	99.5
	Rendimiento (%)			
TETRALINA	83.11	63.1	80.3	89.9
DECALINA	16.32	25.9	19.1	11.6

3.5 Hidrodenitrogenación de Carbazol

Estudios realizados por Katzer, Sivasubramaniam y Perot para la HDN de carbazol reporta que al emplear catalizadores NiMo/Al₂O₃ la ruta más favorecida es la hidrogenación del anillo aromático de la molécula de carbazol seguida de la eliminación del átomo de nitrógeno.

Como se observa en la figura 3.10 , la hidrogenación del carbazol genera tetrahydrocarbazol THC siendo un producto primario intermediario de reacción, al estar en presencia de los catalizadores NiMo/(x)ASA y una atmosfera hidrogenante este compuesto reacciona formando el ciclohexilbenceno (CHB) y dicalohexilo (DCH). Los resultados muestran que los catalizadores NiMo/10ASA y NiMo/25ASA presentan un mayor rendimiento de CHB Y DCH, con valores cercanos al 50% y 25% respectivamente.

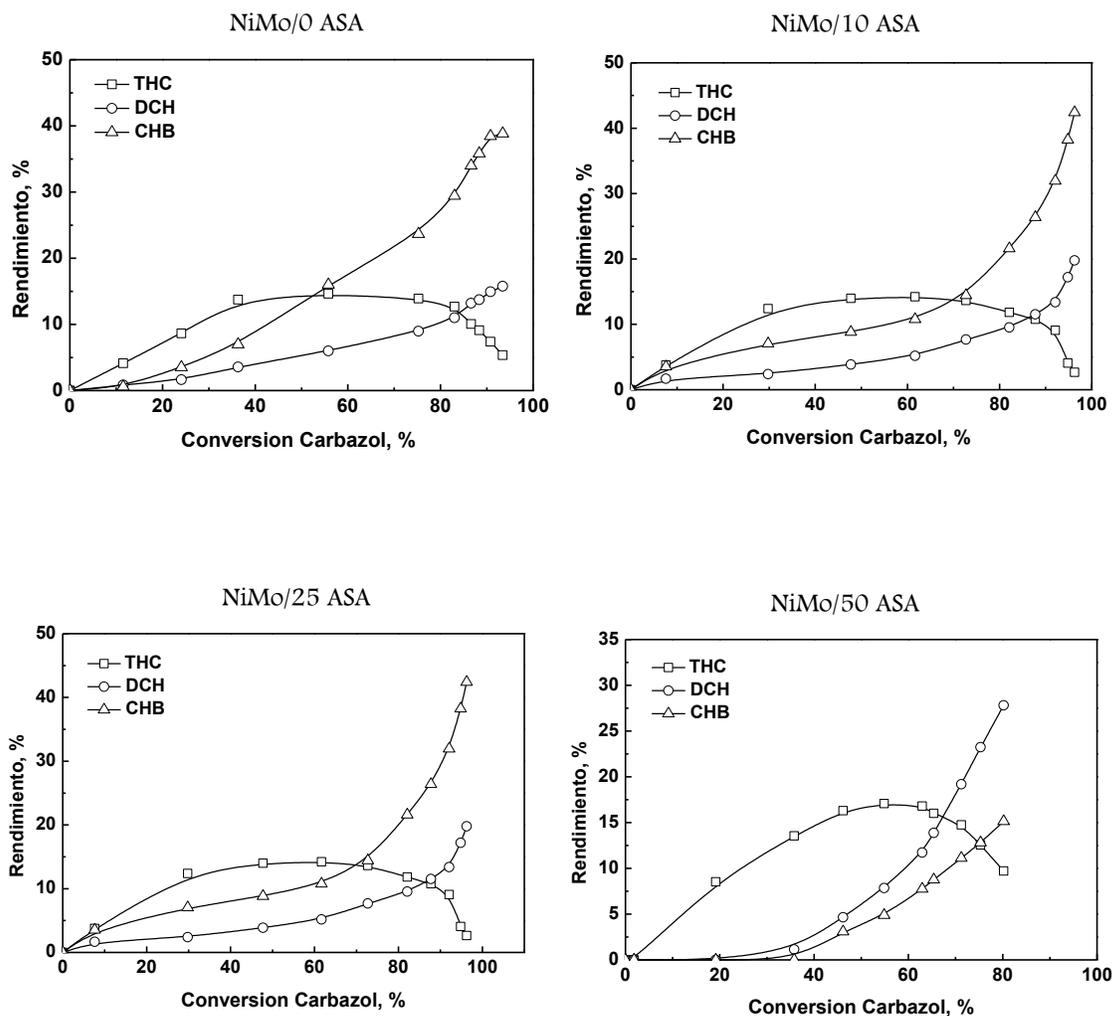


Figura 3.10. Rendimiento de productos de la HDN del carbazol.

De acuerdo a los datos obtenidos se puede establecer el siguiente esquema para la reacción de HDN de carbazol (figura 3.11). Este esquema es similar al reportado por Szymanska^[60] y Masatoshi^[61] quienes proponen la hidrogenación de THC hacia ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH).

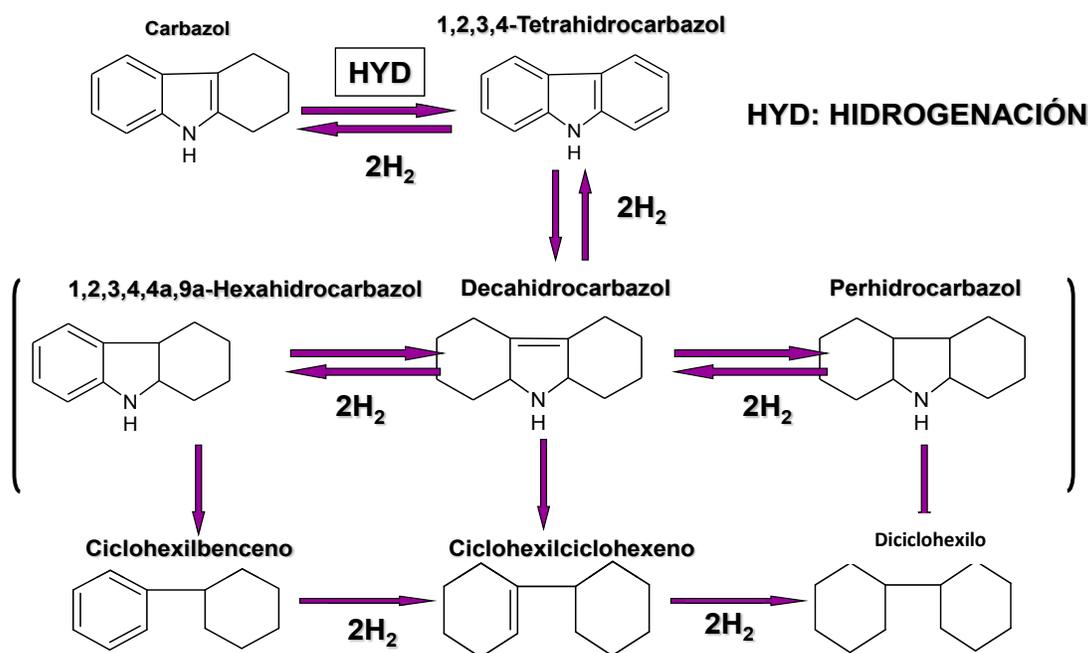


Figura 3.11. Esquema de reacción de la HDN del Carbazol.

La conversión de carbazol después de cinco horas de reacción se muestra en la figura 3.12. La conversión para el catalizador NiMo/OASA fue del 72% y 74% para NiMo/10ASA comparada con un 66% mostrado por el catalizador NiMo/25ASA y NiMo/50ASA. Estos resultados indican que el incorporar 10% de SiO_2 al soporte por el método pH-oscilación aumenta la capacidad de hidrogenación.

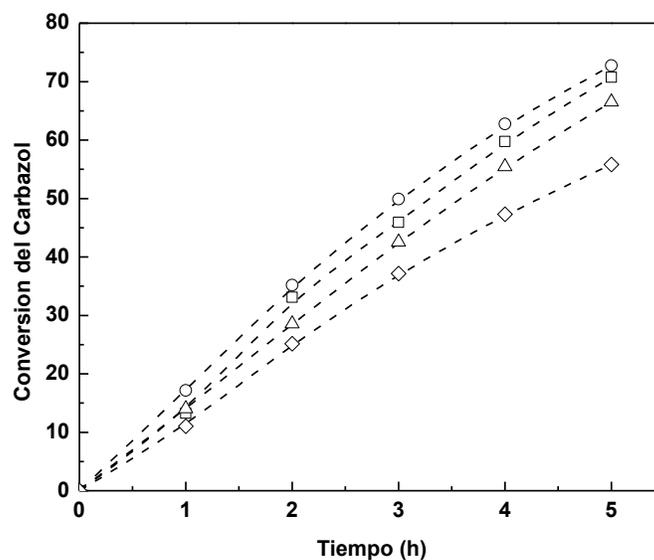


Fig. 3.12 Conversión de Carbazol para los catalizadores NiMo/0ASA (□), NiMo/10ASA (○), NiMo/25ASA (△), NiMo/50ASA (◇) medidos a 1200 psi y 598 K.

En la tabla 3.3 se muestra la conversión de carbazol y la distribución de los productos después de 4 horas de reacción.

Tabla 3.3. Distribución de productos para la HDN de Carbazol para los catalizadores NiMo/ASA

	0 ASA	10 ASA	25 ASA	50 ASA
Conversión (%)	88.4	92.1	85.7	71.2
Rendimiento (%)				
THC	9.1	9.1	7.6	14.7
CHB	35.8	31.9	39.6	19.2
DCH	13.7	13.4	20.34	11.2

Los resultados muestran que el catalizador NiMo/(x) ASA presenta un similar rendimiento hacia la generación de ciclohexilbenceno y dicitohexilo

3.6 Constantes de reacción

De los datos experimentales generados se realizó el cálculo de la constante de reacción k_j para la HDS del 4,6-DMDBT, HY de naftaleno y HDN del carbazol; para este análisis, se establecen las siguientes limitantes:

- a) La hidrogenación de Naftaleno, HDN de carbazol y HDS de 4,6-DMDBT siguen una cinética de pseudo-primer orden.
- b) La concentración de hidrogeno permanece constante durante la reacción, debido a que fue alimentado en exceso: para Naftaleno se empleó una relación molar H_2 /naftaleno de 80, para carbazol la relación molar H_2 / carbazol fue de 2400 y para la HDS del 4,6-DMDBT la relación H_2 / DMDBT fue de 500.
- c) No se consideran los productos intermediarios de las reacciones solo la transformación de nafatleno a tetralina, 4,6-DMDBT a MCHT y Carbazol a Tetrahydrocarbazol.
- d) Todas las reacciones se consideran irreversibles.
- e) Teniendo en cuenta estas restricciones se establece la siguiente ecuación

$$-\frac{dC_i}{dt} = kC_i^n$$

Donde k representa la constante de reacción, C_i es la concentración de los reactivos (4,6-DMDBT, naftaleno o carbazol), el pseudo-orden de reacción $n=1$. En la Tabla 3.4 se muestran los valores de las constantes globales de reacción para cada reactivo.

Tabla 3.4. Constantes de reacción para 4,6-DMDBT HDS, HYD naftaleno y HDN carbazol.

Catalizador	k (h ⁻¹)	R^2	Ecuación de Pseudo-primer orden
Hidrodesulfurización del 4,6-DMDBT			
NiMo/0ASA	0.328	0.9940	$-\frac{dC_{46}}{dt} = k_{46DMDBT}C_{46DMDBT}$
NiMo/10ASA	0.404	0.9950	
NiMo/25ASA	0.361	0.9941	
NiMo/50ASA	0.2965	0.987	
Hidrogenación del Naftaleno			
NiMo/0ASA	0.448	0.9928	$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N$
NiMo/10ASA	0.821	0.9855	
NiMo/25ASA	0.551	0.9093	
NiMo/50ASA	0.434	0.9876	
Hidrogenitrogenación del Carbazol			
NiMo/0ASA	0.42	0.9935	$-\frac{dC_C}{dt} = k_C C_C$
NiMo/10ASA	0.49	0.9945	
NiMo/25ASA	0.43	0.9969	
NiMo/50ASA	0.39	0.9675	

El valor de la constante de reacción (k_{46}) se incrementa con la presencia de Si_2O para los diferentes catalizadores $\text{NiMo}/(x)\text{ASAS}$ y muestra el siguiente orden: $\text{NiMo}/10\text{ASA} > \text{NiMo}/0\text{ASA} > \text{NiMo}/25\text{ASA}$, corroborando la mayor actividad del catalizador $\text{NiMo}/10\text{ASA}$.

Para la hidrogenación (HYD) del naftaleno y la HDN de carbazol los valores de las constantes de rapidez de reacción k_N y k_C también son mayores para el catalizador con 10 % de sílice. El orden de las constantes es el siguiente $\text{NiMo}/10\text{ASA} > \text{NiMo}/25\text{ASA} > \text{NiMo}/0\text{ASA}$. Este orden refleja también la magnitud de la capacidad hidrogenante de los catalizadores ya que la reacción limitante en la transformación de ambos reactivos es la hidrogenación de los anillos aromáticos.

Los valores de k_i indican que para cada reacción de acuerdo al contenido de SiO_2 Se observa que: $k_N > k_C > k_{C46}$, lo cual indica que la reacción más difícil es la desnitrogenación de carbazol.

3.7 Conclusiones parciales,

Los resultados anteriores muestran que:

- Al incorporar sílice en el soporte del catalizador NiMo/(x) ASA se favorece la capacidad de hidrogenación del catalizador.
- En general, el aumento de Ni en coordinación tetraédrica afecta coincide con una baja actividad en los catalizadores lo que indica que esta especie no promueve adecuadamente al Mo. Al incorporar sílice en el soporte se incrementa la cantidad de Ni en coordinación octaédrica; esto parece favorecer la actividad de todas las reacciones debido probablemente a una mejor promoción de la fase activa.
- La incorporación de SiO₂ al catalizador induce un mayor apilamiento de los cristalitos de MoS₂, lo que permite una mejor hidrogenación de las moléculas de carbazol, naftaleno y 4,6-DMDBT.

Capítulo 4

**HDS de 4,6-DMDBT en
presencia de Nafataleno y
Carbazol**

4.1 Reacciones de HDS en presencia de Naftaleno y Carbazol.

En los análisis anteriores se ha observado que los catalizadores preparados por el método de oscilación de pH favorecen la ruta de hidrogenación tanto en la HDS, HY y HND. En este capítulo se realiza la reacción de HDS en presencia de Naftaleno y carbazol. Para este sistema se emplearon 1000 ppm de azufre (4,6 DMDBT) en presencia de 5%p de naftaleno y 100 ppm de N (carbazol). En la reacción se utilizaron 200 mg de catalizador previamente sulfurado, 40 ml de solvente en una relación de 70/30% p de n-decano/m-xileno, hidrogeno en exceso, y el sistema de reacción fue evaluado a 325°C y una presión total de 1200 psia.

Es importante realizar este estudio debido a que la presencia de compuestos nitrogenados inhibe los sitios activos del catalizador^[63,64]. Estudios realizados por Laredo^[65] Sun y Nelson^[66], reportan que los compuestos de nitrógenos presentes en las fracciones de destilados intermedios presentan características no-básica como es el caso del carbazol el cual puede adsorberse en la superficie compitiendo con el 4,6-DMDBT por los sitios activos. De igual forma se analiza la hidrogenación de Naftaleno. En la figura 4.1 se observan las conversiones de HDS para los diferentes catalizadores aquí se incluye como referencia un catalizador NiMo soportado en alúmina impregnada con la misma relación de sales de Ni-Mo ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$).

Como se observa en las curvas, la reacción de HDN presenta una mayor conversión en comparación con la HY y HDS esto debido a que el carbazol logro adsorberse en más sitios activos y por lo cual se realiza su conversión a THC, DCH y CHB como principales productos. Esto a pesar de que es el compuesto en menor concentración en la mezcla de reacción. Esto indica que el carbazol se adsorbe fuertemente en los sitios activos y no permite la adsorción adecuada de los otros reactivos. El naftaleno también compite por los sitios activos, aunque en este caso la adsorción no es tan fuerte pero se tiene una alta concentración de esta molécula en la mezcla de reacción, 5 % peso, comparada con la cantidad de 4,6-DMDBT (1000 ppm S) y de carbazol (100 ppm N). El catalizador 10 ASA muestra una mayor conversión en todas las reacciones. En particular, este catalizador presenta 19%, 21% y 12% más de conversión de HDS, HYD y HDN que el catalizador de referencia $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

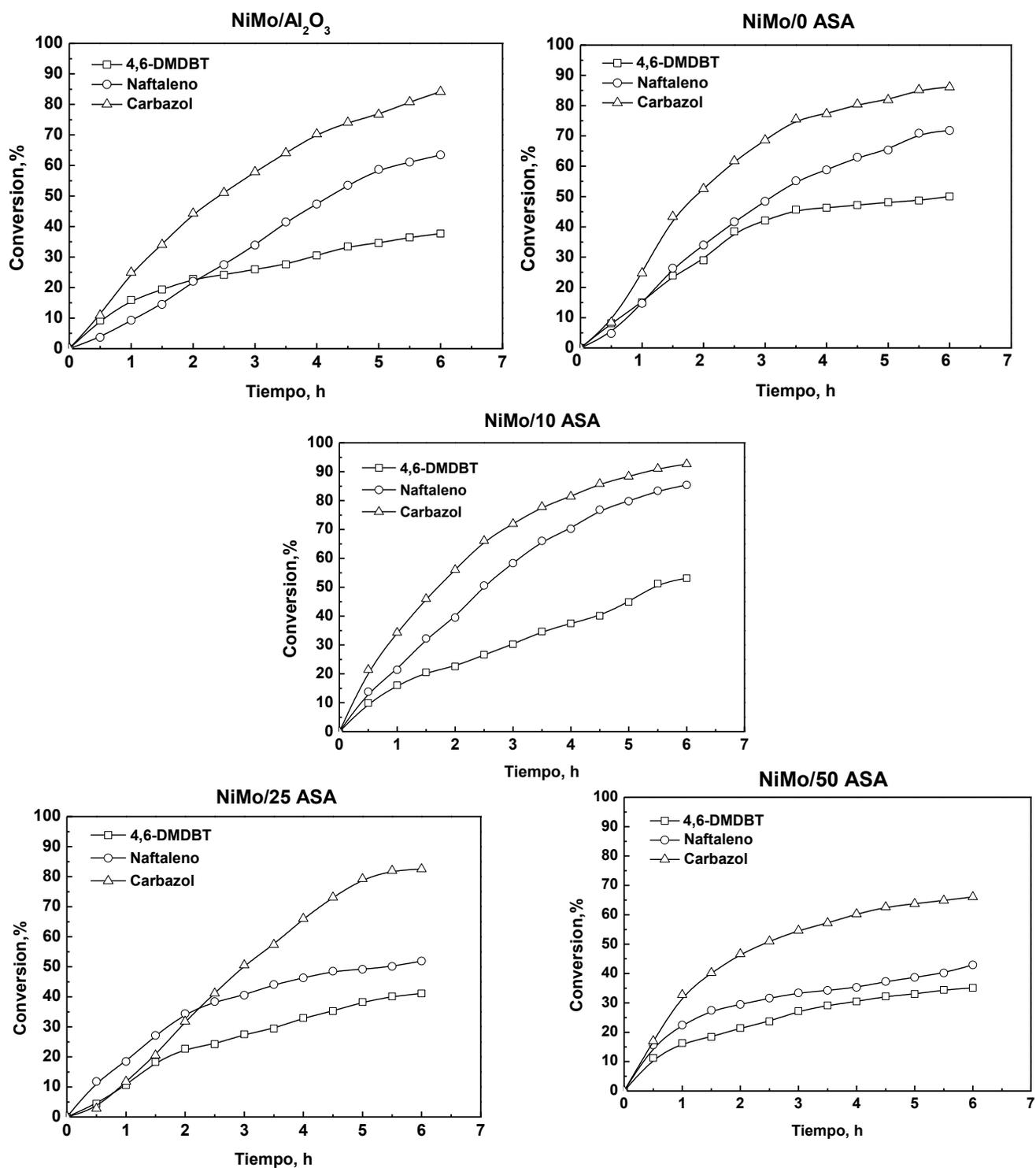


Figura. 4.1. Conversión de HDS en presencia de Naftaleno HY y Carbazol HDN para los catalizadores NiMo/Al₂O₃, NiMo/0ASA, NiMo/10ASA , NiMo/25ASA, NiMo/50ASA.

4.2 HDS en presencia de Carbazol y Naftaleno

En las figura 4.2 y 4.3 se analizan los productos principales generados en la hidrodesulfurización inhibida por naftaleno y carbazol. Para la formación de dimetildifenilo DMDP vía desulfurización directa no se afectada por la presencia de naftaleno y carbazol. La figura 4.2A corresponde a la reacción HDS sin naftaleno y carbazol y la figura 4.2B con la presencia de moléculas inhibidoras observándose una ligera disminución en la generación del DMDP.

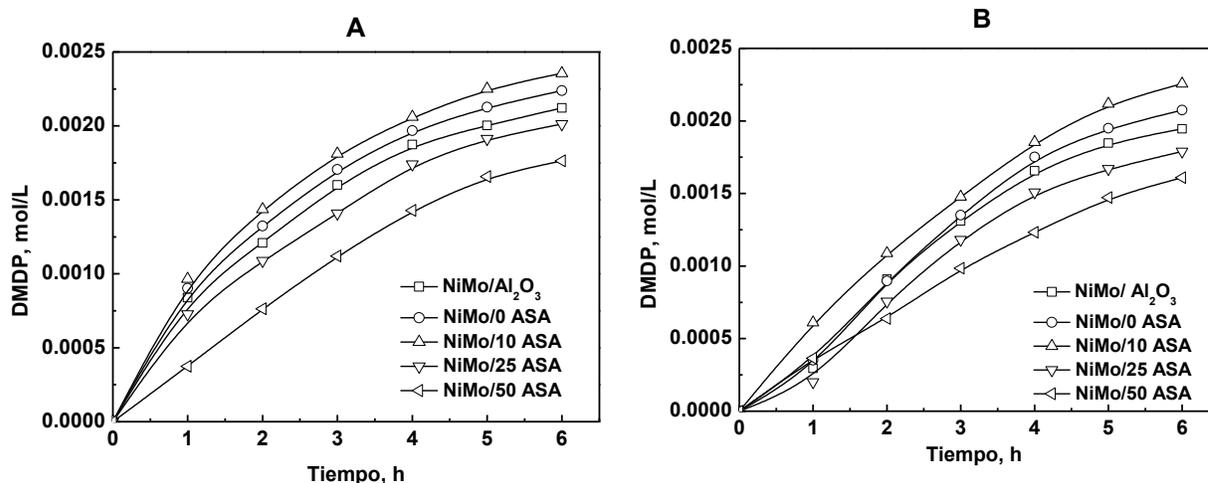


Figura 4.2. Concentración de DMDP de la HDS (A) Sin la presencia de naftaleno y carbazol. (B) En presencia de Naftaleno y Carbazol para los catalizadores

NiMo/(x)ASA.

En el caso de la vía de hidrogenación se observa una disminución en la formación del compuesto MCHT con la presencia de naftaleno y carbazol lo cual indica una competencia por la adsorción del carbazol y la molécula de 4,6-DMDBT en los sitios activos. Como se ha reportado la molécula de carbazol se adsorbe

fuertemente sobre la superficie activa bloqueando así los sitios y no permitiendo la adsorción del 4,6-DMDBT. Este comportamiento afecta la hidrogenación de los compuestos de azufre como se muestra en la figura 4.3 B.

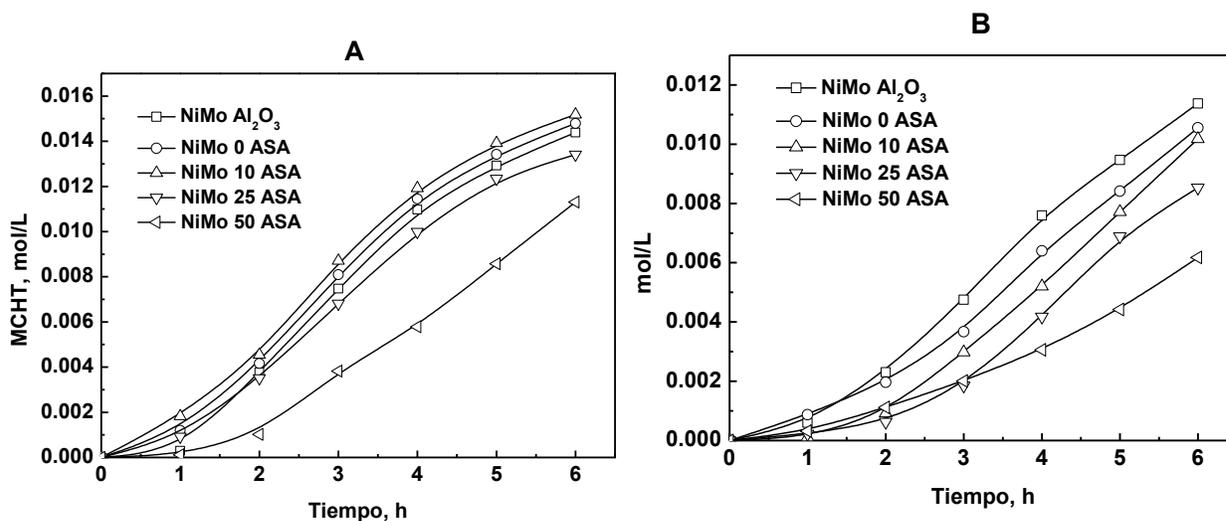


Figura 4.3. Concentración de MCHT de la HDS (A) sin la presencia de naftaleno y carbazol. (B) en presencia de Naftaleno y Carbazol para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

4.3 Hidrogenación de Naftaleno en presencia de 4,6-DMDBT y Carbazol

Los resultados muestran que la hidrogenación de naftaleno es inhibida por la presencia de carbazol y 4,6-DMDBT. Estudios realizados por Sánchez-Minero^[67] reportan que la presencia de carbazol inhibe fuertemente las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y Naftaleno debido a que el compuesto nitrogenado presenta una fuerte adsorción sobre la superficie catalítica, afectando así la transformación de naftaleno.

En las figuras 4.4 A y 4.4 B se observa el efecto que genera la presencia de carbazol y 4,6-DMDBT, la tetralina tiene una menor transformación a decalinas por lo cual no se forma por completo la campana característica de la hidrogenación de tetralina lo cual implica una disminución en la hidrogenación de 40% a 65%. Sin embargo el catalizador 10ASA

muestra el mejor desempeño en comparación con el catalizador NiMo/Al₂O₃. En el caso de las decalinas (cis y Trans-decalinas) se observa una disminución considerable en la concentración de este producto cuando se encuentra con carbazol y 4,6-DMDBT.

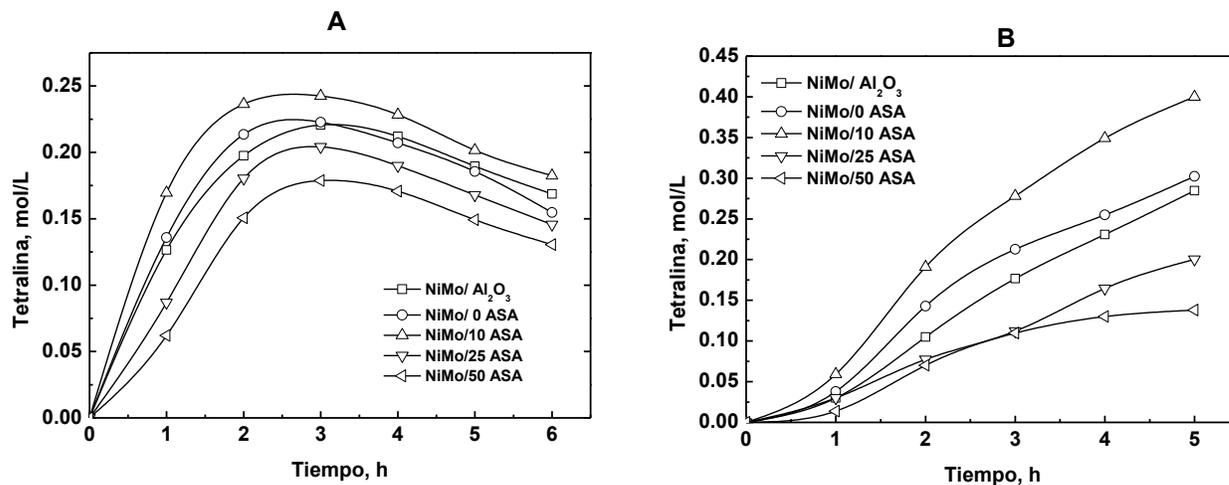


Figura 4.4. Concentración de Tetralina (A) sin la presencia de 4,6-DMDBT y carbazol (B) en presencia de 4,6-DMDBT y carbazol para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

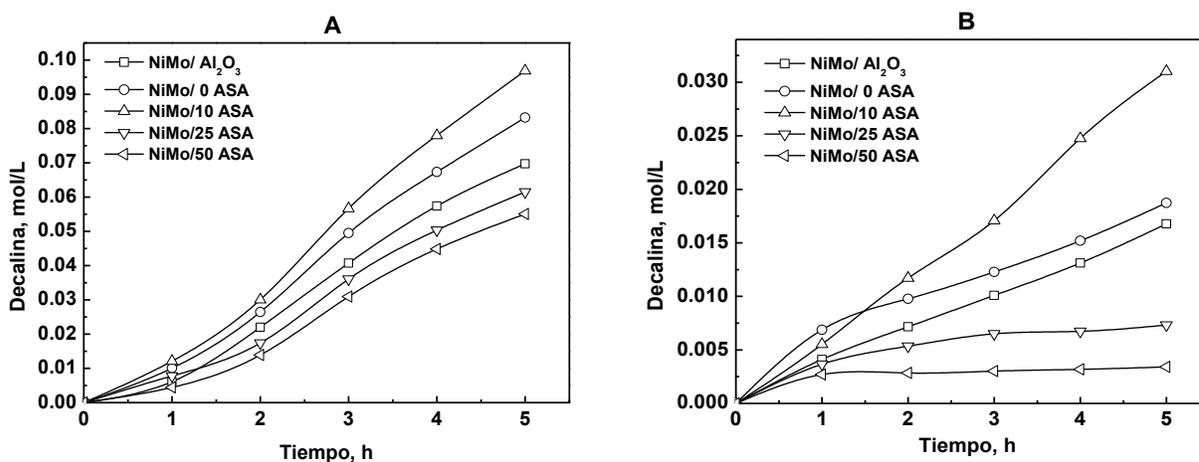


Figura 4.5. Concentración de Decalinas (A) sin la presencia de 4,6-DMDBT y carbazol (B) en presencia de 4,6-DMDBT y carbazol para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

4.4 Hidrodenitrogenación de Carbazol en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno

Para la reacción de HDN se observa una ligera disminución en la formación de THC lo cual indica que la adsorción de la molécula de Carbazol no se inhibe con la presencia de naftaleno y 4,6-DMDBT. En la figura 4.5 B se observa una mayor disminución de las curvas de Tetralina después de 5 horas de reacción lo cual indica una mayor transformación de la molécula ya sea a ciclohexilbenceno (CHB) y dicitclohexilo (DCH).

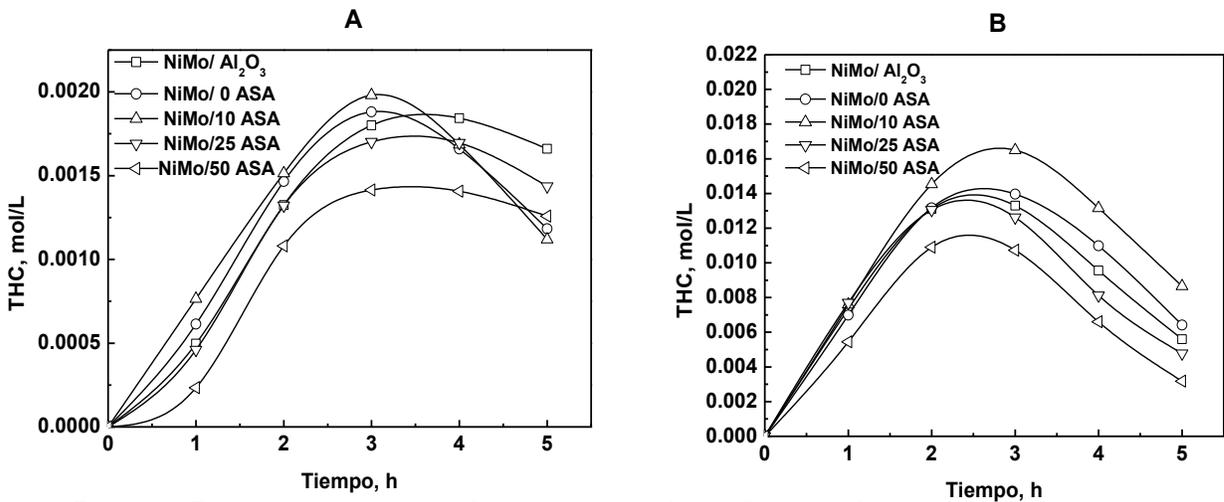


Figura 4.5. Concentración de THC (A) sin la

presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno (B) en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

De manera análoga la concentración de CHB muestra perfiles similares con y sin moléculas inhibitoras. En la figura 4.6 B los catalizadores NiMo/25, ASA y NiMo/50, ASA muestran una disminución alrededor de un 5%. Para la figura 4.7 B se analiza la concentración de DCH, los catalizadores NiMo/50, ASA, NiMo/25, ASA 50, NiMo/0, ASA y NiMo/Al₂O₃, muestran una disminución de ~6% en comparación con análisis sin moléculas inhibitoras. Podemos establecer que la molécula de 4,6-DMDBT no inhibe la

conversión de la molécula de carbazol a pesar de que se muestra una disminución de los productos intermedios (CHB y DCH).

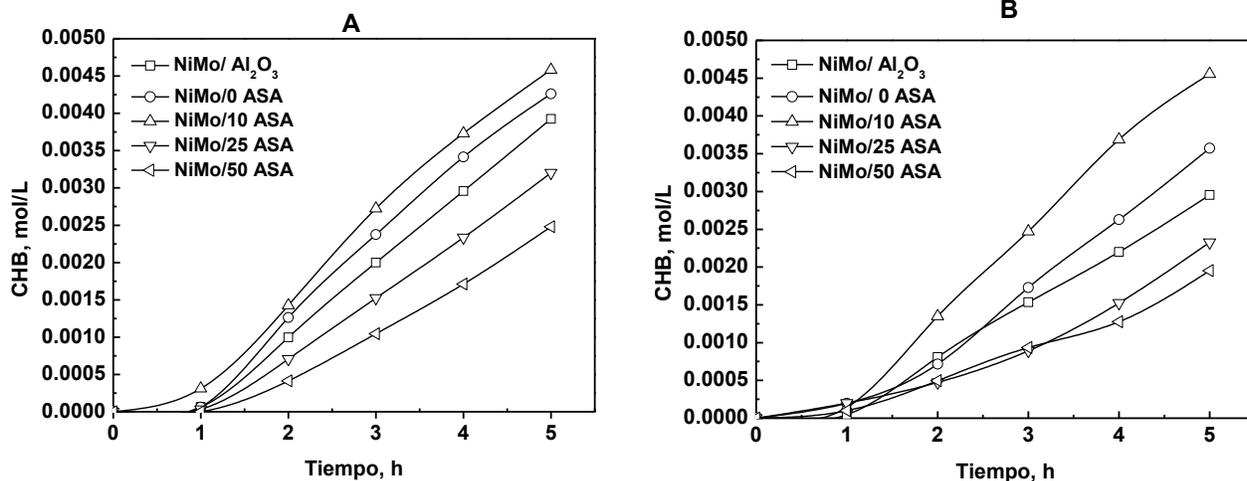


Figura 4.6. Concentración de CHB (A) sin la presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno (B) en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

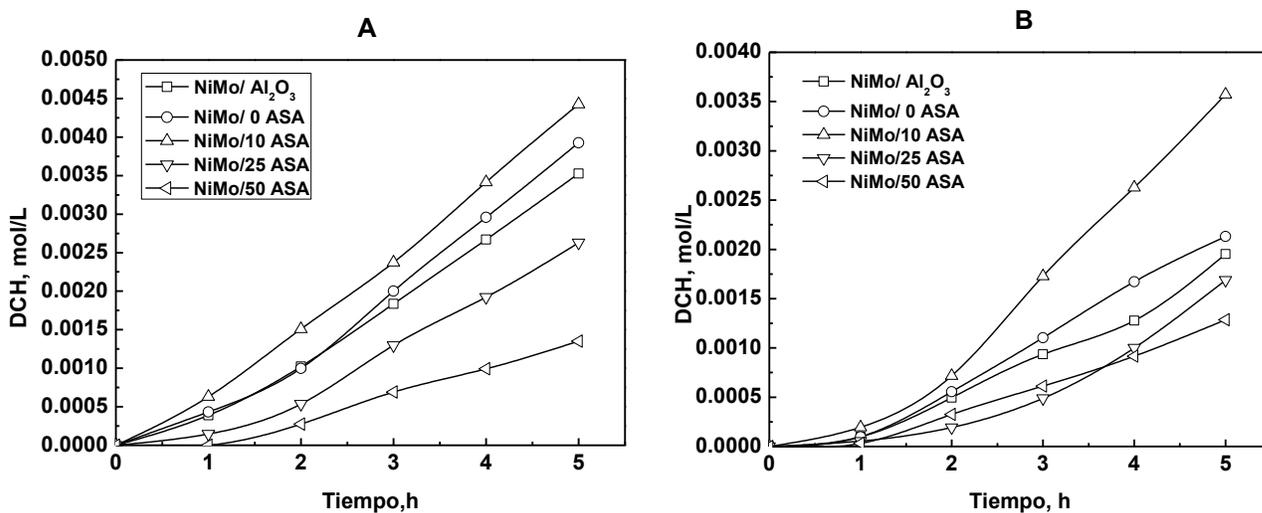


Figura 4.7. Concentración de DCH (A) sin la presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno (B) en presencia de 4,6-DMDBT y Naftaleno para los catalizadores NiMo/(x)ASA.

4.5 Constantes de reacción

De los datos experimentales generados se realizó el cálculo de la constante de reacción k_j para la HDS del 4,6-DMDBT, HY de naftaleno y HDN del carbazol; para este análisis, se establecen las siguientes limitantes:

- La hidrogenación de Naftaleno, HDN de carbazol y HDS de 4,6-DMDBT siguen una cinética de pseudo-primer orden.
- La concentración de hidrogeno permanece constante durante la reacción, debido a que fue alimentado en exceso.
- No se consideran los productos intermediarios de las reacciones solo la transformación de naftaleno a tetralina, 4,6-DMDBT a MCHT y Carbazol a Tetrahydrocarbazol.
- Todas las reacciones se consideran irreversibles.
- Teniendo en cuenta estas restricciones se establece la siguiente ecuación $-\frac{dc_i}{dt} = kC_i^n$, donde k representa la constante de reacción, C_i es la concentración de los reactivos (4,6-DMDBT, naftaleno o carbazol), el pseudo-orden de reacción $n=1$.

Como se observa en la tabla 4.1 el valor de las constantes de reacción muestra que la HDS para la molécula 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol disminuye considerablemente (60% catalizador NiMo/10 ASA) en comparación con los catalizadores sin presencia de moléculas inhibidoras. La ruta más afectada por la presencia de carbazol y naftaleno es la vía hidrogenación para la hidrodesulfurización de HDS la desulfurización directa (DDS) no se ve afectada.

Para la hidrogenación (HYD) del naftaleno y la HDN de carbazol los valores de las constantes de rapidez de reacción k_N y k_C también son mayores para el catalizador con 10 % de sílice. El orden de las constantes es el siguiente NiMo/10ASA > NiMo/0ASA >, NiMo/Al₂O₃, NiMo/25ASA, NiMo/50ASA. Este orden refleja también la magnitud de la capacidad hidrogenante de los catalizadores ya que la reacción limitante en la transformación de ambos reactivos es la hidrogenación de los anillos aromáticos.

Al comparar las constantes de rapidez de reacción para la transformación de carbazol, naftaleno y 4,6-DMDBT podemos establecer el siguiente orden de transformación: Carbazol>Naftaleno>4,6-DMDBT. Es decir la reacción más difícil es la desnitrogenación de carbazol. Los valores de k_i indican que para cada reacción de acuerdo al contenido de SiO₂ se observa que: $k_C > k_N > k_{46}$.

Tabla 4.1. Constantes de velocidad de reacción para 4,6-DMDBT (HDS) en presencia de naftaleno (HYD) y carbazol (HDN).

Catalizador	k (h ⁻¹)	R^2	Ecuación pseudo-primer orden
Hidrodesulfurización del 4,6-DMDBT			
NiMo/Al ₂ O ₃	0.0709	0.975	$-\frac{dC_{46}}{dt} = k_{46DMDBT}C_{46DMDBT}$
NiMo/0 ASA	0.116	0.957	
NiMo/10 ASA	0.117	0.985	
NiMo/25 ASA	0.088	0.977	
NiMo/50 ASA	0.065	0.986	
Hidrogenación del Naftaleno			
NiMo/Al ₂ O ₃	0.181	0.986	$-\frac{dC_N}{dt} = k_N C_N$
NiMo/0ASA	0.223	0.995	
NiMo/10ASA	0.332	0.994	
NiMo/25ASA	0.117	0.928	
NiMo/50 ASA	0.073	0.915	
Hidrogenitrogenación del Carbazol			
NiMo/Al ₂ O ₃	0.305	0.998	$-\frac{dC_C}{dt} = k_C C_C$
NiMo/0 ASA	0.349	0.984	
NiMo/10 ASA	0.435	0.999	
NiMo/25 ASA	0.326	0.971	
NiMo/50 ASA	0.169	0.967	

La comparación de las diferentes constantes de reacción se muestra en la figura 4.8.

Los resultados muestran que el catalizador 10% de SiO₂ favorece la capacidad de hidrogenación del catalizador.

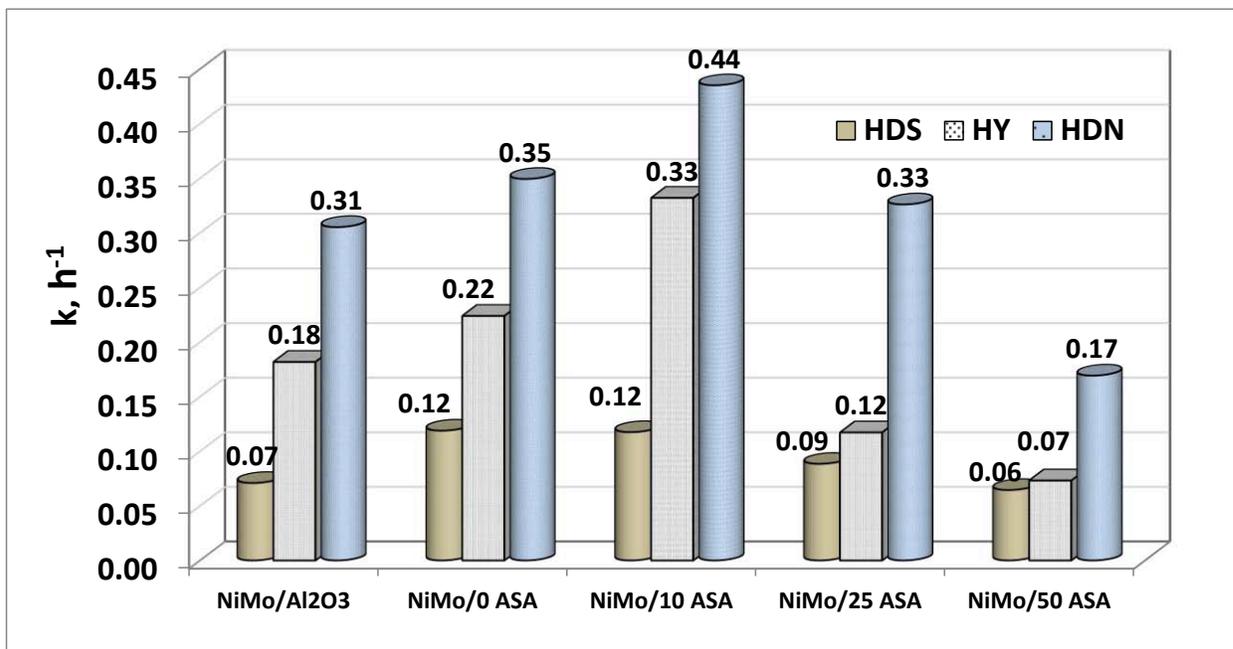


Figura 4.8. Constantes de velocidad de reacción para 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol.

4.6 Conclusiones parciales.

- En estos resultados se muestra un mejor desempeño en la actividad de HDS en presencia de naftaleno y carbazol cuando se incorpora silicio en el soporte (10 y 25% p de SiO₂). Sin embargo cuando el contenido de SiO₂ en el soporte es del 50%p la actividad catalítica disminuye en un 50% con respecto al catalizador NiMo/Al₂O₃. Esto puede deberse a que a altos contenidos de SiO₂ la interacción entre las fases metálicas y el soporte es muy débil, lo que propicia el aglomeramiento de las fases de Mo durante la calcinación y la sulfuración del catalizador.
- La ruta más afectada por la presencia de carbazol y naftaleno es la vía hidrogenación para la hidrodeshidrosulfurización de HDS la desulfurización directa (DDS) no se ve afectada.

Capítulo 5

Conclusiones

5.1 Conclusiones.

El método de síntesis de oscilación de pH "pH-Swing" permite obtener catalizadores NiMo/SiO₂Al₂O₃ con diámetros de poro promedio unimodal en el intervalo de 37 a 118 Å, volúmenes de poro entre 0.7 a 1.16 ml/g, áreas específicas de 183 a 390 m²/g y resistencias mecánicas con valores entre 3.1 a 1.2 \overline{kg} /mm.

Los resultados mostrados indican que la actividad de los catalizadores NiMo soportado sobre SiO₂-Al₂O₃ para las reacciones de HDS, HYD y HDN (por separado) dependen de la relación de sílice / alúmina en el soporte. Con la incorporación del 10 y 25% en peso de SiO₂ en el soporte el valor de la constante de velocidad de reacción para la molécula 4,6-DMDBT HDS, aumento de 1,23 y 1,1 veces respectivamente en comparación al catalizador libre de sílice (NiMo/OASA). Se observó una tendencia similar en la hidrogenación de naftaleno.

La constante de reacción de la HDS del 46-DMDBT (k_{46}) se incrementa con la presencia de SiO₂ en el catalizador. Para los diferentes catalizadores el valor de la constante k_{46} muestra el siguiente orden NiMo/10ASA > NiMo/OASA > NiMo/25ASA, corroborando la alta actividad del catalizador NiMo/10ASA.

Para la hidrogenación (HYD) del naftaleno (k_N) y la HDN de carbazol (k_c) el estudio cinético muestra que el valor de la constante de velocidad de reacción siguen el orden (NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/OASA).

Del análisis de los productos para cada reacción por separado podemos concluir que la vía que se favorece en las tres reacciones es la hidrogenación.

Los cambios en la actividad catalítica con la adición de sílice pueden estar asociados en parte a la eliminación de los grupos hidroxilo básicos unidos con aluminio en coordinación tetraédrica (Al^{3+}). Esta eliminación de los grupos hidroxilo más reactivos en la alúmina producen una disminución en la interacción de la fase de los óxido de Mo con el soporte, lo que conduce a una buena sulfuración de la fase activa NiMo y aumenta el apilamiento de pequeños cristales de MoS_2 . Estos cambios en las propiedades de fase activos inducir un aumento en el número de sitios activos, que pueden estar relacionados con los CUS titulados mediante adsorción de CO. El cambio en la posición de las bandas de CO adsorbido indica un cambio en la naturaleza electrónica del sitio activo debido a la mayor acidez del soporte que induce una disminución en la densidad electrónica del sitio de adsorción.

Los apilamientos de los cristalitos de MoS_2 inducidos por la adición de SiO_2 promueven una mayor probabilidad de formación de múltiples vacantes de azufre necesarias para las reacciones de hidrogenación.

La HDS de 4,6-DMDBT en presencia de naftaleno y carbazol presenta el siguiente orden de transformación: Carbazol- Naftaleno- 4,6.DMDBT. El compuesto nitrogenado se transforma primero debido a que el carbazol satura los sitios activos del catalizador inhibiendo así la transformación del naftaleno y del 4,6 DMDBT.

Para los diferentes catalizadores el valor de la constante k_{46} muestra el siguiente orden $\text{NiMo}/10\text{ASA} > \text{NiMo}/0\text{ASA} > \text{NiMo}/25\text{ASA}$. En la transformación de las moléculas estudiadas por separado el catalizador $\text{NiMo}/10\text{ASA}$ presenta el mejor desempeño principalmente porque promueve la vía de la hidrogenación.

5.2 Bibliografía

- [1] P. T. Vasudevan and J.L.G. Fierro, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 38 (1996), 161.
- [2] H. Topsøe, B. S. Clausen and F. E. Massoth In: J. R. Anderson and M. Boudart, Editors, *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology* vol. 11, Springer, Berlin (1996) (Capítulo 1–3).
- [3] M. V. Landau, D. Berger and M. Herskowitz, *J. Catal.* 159 (1996), 236.
- [4] K. G. Knudsen, B. H. Cooper and H. Topsøe, *Appl. Catal. A* 189 (1999), 205.
- [5] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya and Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 209 (2001), 237.
- [6] G. Pérot, *Catal. Today* 86 (2003), 111.
- [7] K. Naoyuki, Ch. Ki-Hyouk, Y. Korai, I. Mochida and K. Nakano, *Catal. Today* 86 (2003), 73–85.
- [8] P. Michaud, J. L. Lemberon and G. Pérot, *Appl. Catal. A* 169 (1998), 343.
- [9] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse and S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000), 409.
- [10] H. Kim, J. J. Lee and S. H. Moon, *Appl. Catal. B* 44 (2003), 287.
- [11] M. Egorova and R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004), 417.
- [12] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai and I. Mochida, *Appl. Catal. A* 150 (1997), 1.
- [13] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 175 (1998), 237.
- [14] M. Egorova and R. Prins, *J. Catal.* 224 (2004), 278.
- [15] M. Fernandez-Garcia, E. G. Rebollo, A. G. Ruiz, J. C. Conesa and J. Soria, *J. Catal.* 172 (1997), 146.
- [16] W. R. A. M. Robinson, J. A. R. Wan Veen, V. H. J. de Beer and R. A. van Santen, *Fuel Process Technol.* 61 (1999), 89.
- [17] B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos-Martin, A. Lopez Agudo, P. T. Vasudevan and J. L. G. Fierro, *Catal. Today* 86 (2003), 73.
- [18] R.K. Denni, Patent 4,721,696 (January 26, 1988).

- [19] T. Ono, Y. Ohguchi and O. Togari, Preparation of Catalysts III, Elsevier Science Publisher, The Netherlands (1983).
- [20] Gray Murray R. Upgrading petroleum residues and heavy oil. 1996 New York. *Marcer Dekker. Inc.*
- [21] Scherzer J., Gruia A. J., Hydrocracking science and technology 1996, *New York, Marcer Dekker.*
- [22] Speight G. J., Baki Ozüm. *Petroleum Refining Processes*. 2002. New York. 485-537. Marcel Dekker, Inc.
- [23] Ezra K. T., Mohammad H., Al-Mashan., Homould Al-Azmi. *Catalysis Today*, **48**, 1(1999), 229-236.
- [24] Topsøe H., Clausen B. S., *Hydrotreating catalysis*. 1996, UTHA, Springer.
- [25] Blanco J. *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. 1976. México. Edt Trillas.
- [26] Dong D., Jeong S., Massoth F. E., Effect of nitrogen compounds on deactivation of hydrotreating catalyst by coke, *Catalysis Today*, **37**, 3(1997): 267-275.
- [27] Peri J. E. D *Journal of Catalysts*. 41 (1976), 227.
- [28] Snell, R. *Applied Catalysts*. 11, (1984) 189- 347.
- [29] Snell R. *Applied Catalysis*. 12, 1 (1984), 189-200.
- [30] Snell R. *Applied Catalysis*. 12, 1(1984), 347-357.
- [31] Snell R. *Applied Catalysis*. 33, 1(1987), 281-294.
- [32] Vogel Arthur I. *Química Analítica Cualitativa*. 1983 Argentina Kapelus.
- [33] Kelly L. Elmore, Charles M. Mechanism of the precipitation of Alumina from Sodium Aluminate Solutions. *Journal America Society*. 67, 9(1945):1449-1452.
- [34] Burriel M. F. *Química Analítica Cualitativa* 1988 México Paraninfo.
- [35] Alexander G. B. *Journal America Society*. 62, 3 (1954), 453-455.
- [36] Henker M., Wendlandt K-P. *Applied Catalysis*, 69, (1991), 205-220.

- [37] Gil-Llambias F. J., Escudey-Castro A. M., Lopez-Agudo A., J. Chem. Soc., Chem. Commun. 478 (1982).
- [38] Hayden T. F., J. Catalysis, 103 (1987), 366-384.
- [39] Carrier X., Lambert J. F. Journal of Molecular Structure, 656, (2003), 231-238
- [40] Scheffer B., Heijeinga. J. Phys. Chem. 91, (1987), 4752-4759
- [41] Henker M., Wendlandt K-P. Applied Catalysis, 69, (1991), 205-220.
- [42] Katada N, Fujii T, Iwata K, J. Catal. 186 (1999) 478-480.
- [43] Digne M., Sautet P., Raybaud P., P. Euzen, Toulhoat H. J. Catal. 211 (2002) 1.
- [44] Knozinger H., Ratnasamy P. Catal. Rev. 17 (2007) 31-70
- [45] Bianchini D., Zimnoch dos Santos J. H., Uozumi T., Tsuneji Sano. J. Mol. Catal. A., 185 (2002) 223-225.
- [46] Pallavi S., Ramaswamy V. A., Karoly Lazar, Ramaswamy Veda . Appl. Catal. A 273(2004), 239.
- [47] Cuevas R., Ramirez J., Busca G. J. Fluorine Chem. 122 (2003) 151.
- [48] Sun M., Nicosia D., Prins R. Catal. Today 86, (2003) 173.
- [49] Travert A., Dujardin C., Mauge F., Veilly E., Cristol S., J.F. Paul. J. Phys. Chem. B 110 (2006) 1261-1270.
- [50] Travert A., Dujardin C., Mauge F., Cristol S., Paul J. F., Payen E. Catal. Today 70 (2001) 255-269.
- [51] Gora-Marek K., Derewinski M., Sarv P., Datka J. Catal. Today 101 (2005) 131-138.
- [52] Choi J., Mauge F., Pichon C., Olivier-Fourcade J., Jumas J., Petit-Clair C., Uzio D. Appl. Catal. A. Gen. 267 (2004) 203-216.
- [53] Qu L., Zhang W., Kooyman P.J., Prins R. J. Catal. 215 (2003) 7-13.
- [54] Kerry C., Pratt J. V. Sanders V. Ch. J. Catal. 124, (1990), 416-432
- [55] Farag H., Sakanishi K. J. Catal. 225(2005), 531
- [56] Lee J. J., Kim H., Moon S. H. Appl. Catal. B. 41(2004), 171.

- [57] Vrinat M., Bacaud R., Laurenti D., Cattenot M., Escalona N., Gomez S. 107–108, 30 (2005), 570–577
- [58] Kirumakki S. R., Shpeizar B.G., Sagar G.V. Chary K. V. R. J. Catal. 242 (2006) 283.
- [59] Finocchio E., Busca G., Rossini U., Comaro U., Piccoli V., Miglio R. Catal. Today 33 (1997), 335
- [60] Szymanska Agnieszka. J. of Catal. 218 (2003) 24–31
- [61] Masatoshi Nagai. J. of Catal. 191 (2000) 128–137
- [63] Muegge B., Massoth F. E. Fuel Process Technol 29(1991) 19.
- [64] Dong D., Jeong S., Massoth F. E. Catal Today 29 (1997) 19.
- [65] Laredo G. C., Leyva S., Alvarez R., Mares M. T., Castillo J. L. Fuel 81 (2002) 1341
- [66] Sun M., Nelson A. E. J. Catal Today 109 (2005), 49.
- [67] Sánchez-Minero. F, Ramírez J., Gutiérrez-Alejandre A., Fernández-Vargas C., Torres-Mancera P. Cuevas-Garcia R. Catalysis Today 133–135 (2008) 267–276
- [68] Kabe T., Ishihara A., Qian W. Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Kodansha, Wiley-VCH, Weinheim, Tokio (1999).
- [69] Koltai T., Macaud M., Guevara A., Schulz E., Appl. Catal A 231(2002), 253.
- [70] Ward J.W. Design and Preparation of Hydrocracking Catalysts. Preparation of Catalysts III. 1983. Elsevier Science Publisher the Netherlands. 587–617.

Apéndice

Artículos Publicados

Synthesis, characterization and evaluation of NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts prepared by the pH-swing method

César Fernández-Vargas^a, Jorge Ramírez^{a,*}, Aída Gutiérrez-Alejandre^a, Felipe Sánchez-Minero^b, Rogelio Cuevas-García^a, Pablo Torres-Mancera^a

^a UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México 04510, D.F., Mexico

^b DIQP, ESIQIE-Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, México 07738, D.F., Mexico

Abstract

NiMo/(X)SiO₂–Al₂O₃ catalysts were synthesized with various SiO₂ contents (X = 0, 10, 25 and 50 wt%) using the pH-swing method. In order to find the optimum SiO₂ content, the catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization of 4,6-DMDBT, hydrogenation of naphthalene and hydrodenitrogenation of carbazole. Kinetic parameters of Langmuir–Hinshelwood type equations for all the reaction systems were estimated. FTIR analysis of CO adsorption for the sulfided catalysts shows that the amount of coordinatively unsaturated Mo sites promoted by nickel (CUS- NiMoS) follows the order NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/0ASA. This tendency agrees with the results obtained in catalytic activity.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrodesulfurization; 4,6-DMDBT; Naphthalene; Carbazole; Hydrogenation; NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts; L–H equations

1. Introduction

Fossil fuels are and will be for many years more the main energy source due to its lower cost and high efficiency in their transformation. However, due to more and more restrictive environmental regulations on sulfur content for transportation fuels, the refining industry needs to improve the performance of the hydrodesulfurization (HDS) catalysts.

To fulfill the environmental regulations existing today, it is necessary to eliminate the most refractory sulfur compounds present in the intermediate distillates. Literature reports [1–6] indicate that the desulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), one of the most refractory molecules to HDS, occurs by several reaction routes like direct desulfurization (DDS), hydrogenation (HYD) and isomerization (ISOM), being hydrogenation the most favored route [7–10]. However, HDS of 4,6-DMDBT may be affected by the presence of aromatic and nitrogen compounds. Recently, it has been established that nitrogen compounds of the carbazole type greatly influence the performance of HDS catalysts [11–14]

since this compound presents an adsorption similar to that of substituted dibenzothiophenes.

To diminish the effect caused by the presence of aromatic and nitrogen compounds is necessary to obtain a catalyst that improves the catalytic activity for the transformation of nitrogen and sulfur compounds. It is known that a strong interaction between active phase and support leads to good dispersion but increases the difficulty to achieve full sulfidation of the Mo oxide phase [2]. On the other hand, a weak interaction between the Mo precursor and the support leads to good sulfidation but at the same time to agglomeration and sintering of the active MoS₂ phase. Therefore, tuning the active phase–support interaction is of great importance to achieve proper sulfidation and dispersion of the active phase [15,16]. When silica is incorporated to the alumina support a decrease in the interaction oxide phase–support is observed [17]. The incorporation of silica to the alumina support by pH-swing method previously reported by Denni [18] could be an alternative for obtaining catalysts with low active phase–support interaction and enhanced hydrogenation capabilities. The pH-swing method consists of a series of stages where the support precursor salts of aluminium and silicon are integrated at two different values of pH (acid and basic zone) to obtain a precipitate (hydroxide of aluminium or silicon). In this method,

* Corresponding author.

E-mail address: jrs@servidor.unam.mx (J. Ramírez).

the process of dissolution–precipitation induced by the change of pH can help to obtain a support with controlled textural and mechanical properties. For example, Denni [18] proposed the incorporation of the silica using this method to obtain a mesoporous material with high-surface area (up 300 m²) and pore sizes of 250–500 Å. This method was designed by Ono et al. [19] to prepare an alumina support with better pore distribution. In agreement with previous studies, the pH-swing method is attractive for the preparation of silica–alumina supports since it can modify the pore structure of these materials in the micro- and macro-porosity range. Other advantages of the method are a smaller time of preparation compared with conventional procedures [20], and an increase in the mechanical strength of the material produced [21].

The aim of this work is to find the SiO₂ content that leads to the optimum performance in the HDS and HDN reaction for the NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts during the hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene, the hydrogenation of naphthalene and the hydrodenitrogenation of carbazol. To this end, NiMo/SiO₂–Al₂O₃ catalysts were prepared with various SiO₂ loadings (X = 0, 10, 25 and 50 wt%) by the pH-swing method. The catalysts were evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of 4,6-DMDBT, carbazole hydrodenitrogenation (HDN), and naphthalene hydrogenation (HYD). A kinetic equation was

fitted to the catalytic activity results allowing the comparison of kinetic parameters to find the optimum SiO₂ content. The catalyst samples were characterized by FTIR–CO adsorption (sulfided catalysts) and the hydroxyl region was observed to characterize the type of OHs present on the support surface. The dispersion of MoS₂ in the sulfided catalysts was analyzed by high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM).

2. Experimental

2.1. Catalysts preparation

Supports with different silica loadings were synthesized by the pH-swing method at 353 K following the method reported previously [18,19]. Fig. 1 shows a simplified diagram of pH-swing method.

Two initial solutions: sodium aluminate (basic precursor of aluminum) and sodium orthosilicate (basic precursor of silicon) were maintained in continuous agitation at 353 K and at pH 10. The first pH change to acid conditions was achieved by the addition of a third solution of aluminum sulfate (acid precursor of aluminum), until pH 4 is reached. The return to basic conditions (pH 10) was accomplished with the incorporation of the basic precursors (sodium aluminate). The two former steps

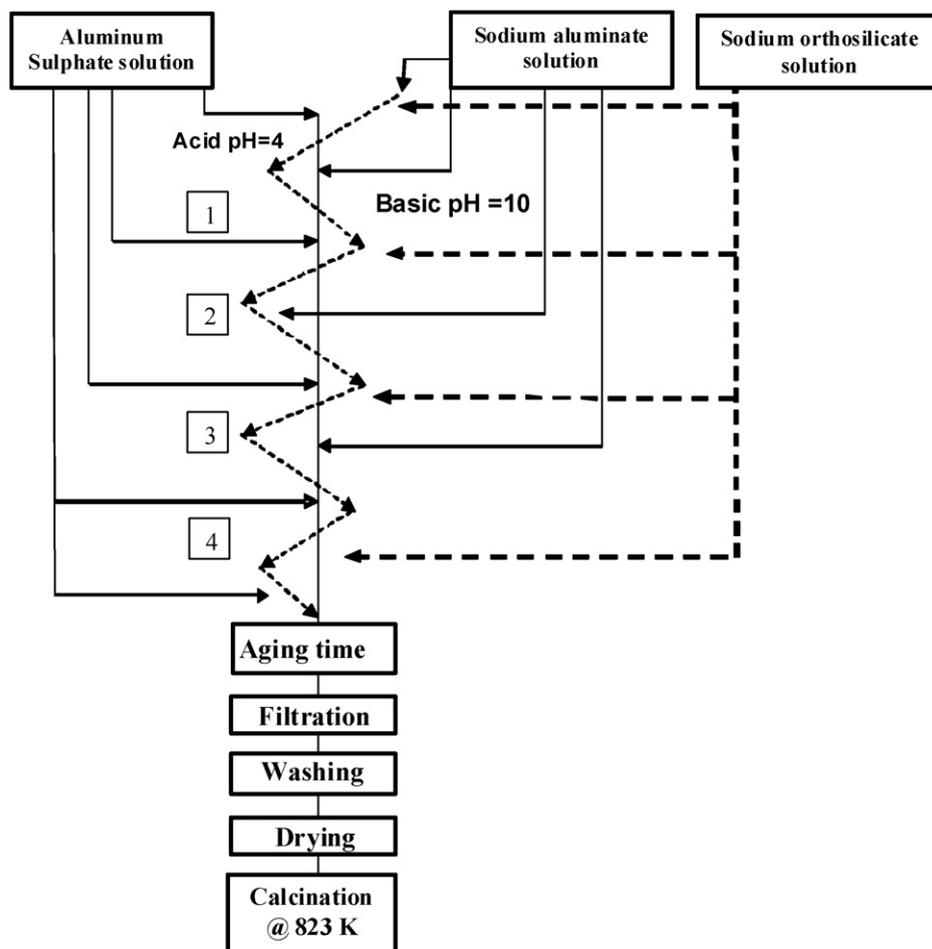


Fig. 1. pH-swing procedure with four changes of pH, from acid to basic zone.

represent an oscillation and it is possible to stay at a fixed pH point an arbitrary residence time. In the present work four oscillations were carried out with residence times in each pH points of 30 min and 24 h at the conclusion of the oscillatory steps. Then, the resulting material was filtered and washed with a solution of ammonium hydroxide to eliminate sodium ions, dried at 393 K and calcined at 823 K. Hereafter supports were labeled as XASA, where X = 0, 10, 25 and 50 wt% SiO₂.

The catalysts were impregnated by successive impregnation (pore volume method) of Mo and Ni, respectively. Aqueous solutions of ammonium heptamolybdate and nickel nitrate were used in appropriate amounts of Mo and Ni to obtain a concentration of 2.8 Mo atoms/nm² and a ratio of Ni/ (Ni + Mo) = 0.3. The support impregnated with ammonium heptamolybdate was dried at 373 K for 24 h and calcined at 773 K for 4 h. Then, nickel was incorporated by impregnation with a solution of nickel nitrate. The catalyst was dried at 373 K for 12 h and calcined at 773 K for 4 h. Here after, the catalysts will be labeled NiMo/XASA, where X represents the SiO₂ wt% content on the support.

2.2. Catalytic activity

The catalytic tests were conducted on a batch reactor operating at 1200 psi and 598 K. The catalysts were sulfided “ex situ” in a continuous flow reactor at an atmospheric pressure and 673 K for 4 h using a 15% H₂S/H₂ gas mixture. For the reaction tests, the batch reactor was loaded with 250 mg of sulfided catalyst and 40 ml of the reactive solution. For the reaction tests, n-decane was used as solvent. For HDS, a solution of 4,6-DMDBT containing 1000 ppm as sulfur was used. For the HYD test, a solution of 5 wt% naphthalene in decane was employed. And finally, for HDN, a mixture n-decane/m-xylene (70/30 wt%) was necessary to allow the dissolution of 100 ppm as N of carbazole. Analysis of the reaction products was performed with a HP 6890 chromatograph. Additionally, reaction products were identified by GC-mass spectrometry.

2.3. Characterization

Textural properties of catalysts and supports were determined by nitrogen physisorption on a TriStar Micromeritics instrument. Before measurements, the samples were outgassed at 543 K under vacuum during 4 h. The isoelectric point of the supports was measured by electrophoresis using a Z-Meter 3.0+ apparatus. The electrolytic agent was LiCl (0.1N) and the pH was controlled with HCl or LiOH.

FTIR analysis was performed in the 2900–3800 cm⁻¹ range, where the observation of the hydroxyl region is possible. A thin wafer of the pure powder was placed into a special IR cell and pretreated under vacuum at 773 K for 1 h. The IR spectra were obtained with a Nicolet Magna 760 FTIR spectrometer using 200 scans and 2 cm⁻¹ resolution. CO adsorption on the sulfided catalysts was also followed by FTIR. In this case, sulfidation of the catalysts was performed in situ at 673 K for 4 h in a stream of 20 ml/min of H₂S/H₂ (15%, v/v). The powdered catalysts

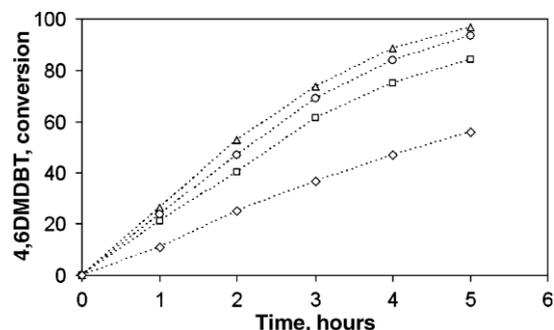


Fig. 2. 4,6-DMDBT conversion for NiMo/0ASA (○), NiMo/10ASA (◻), NiMo/25ASA (*) and NiMo/50ASA (△) at 1200 psi and 598 K.

were pressed into self-supporting wafers (10–14 mg/cm²) and then sulfided in a high-vacuum glass cell connected to a gas manipulation manifold. After that, the sulfided sample was pretreated by outgassing for 2 h at 723 K. Then small doses of CO at low temperature (100 K) were introduced into the cell until an equilibrium pressure of 1 Torr was reached. After each pulse, the corresponding spectrum was obtained.

For the dispersion analysis, sulfided catalysts were characterized by HRTEM using a JEOL 2010 microscope with a 1.9 Å point-to-point resolution.

3. Results and discussion

3.1. Catalytic activity

3.1.1. 4,6-DMDBT hydrodesulfurization

Fig. 2 presents the 4,6-DMDBT HDS conversion for all catalysts. After 5 h reaction time NiMo/10ASA reaches a conversion of nearly 97% compared with 94%, 84% and 56% displayed by NiMo/25ASA, NiMo/0ASA and NiMo/50ASA, respectively. This result shows an increase in the HDS activity when silica is incorporated to the support (10 and 25 wt% SiO₂). However, when the SiO₂ content in the support was 50 wt%, catalytic activity decreased. This catalyst presents the lowest conversion. Therefore, the NiMo/50ASA catalyst was not used in the following tests due its low performance.

3.1.2. Naphthalene hydrogenation

Fig. 3 shows that when the silica loading increases so does the hydrogenation of naphthalene. After 1.25 h reaction time

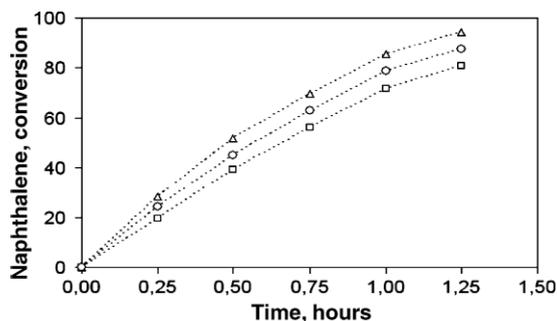


Fig. 3. Naphthalene conversion for NiMo/0ASA (○), NiMo/10ASA (◻) and NiMo/25ASA (*) catalysts at 1200 psi and 598 K.

NiMo/10ASA reaches a conversion of nearly 94% compared with 88% and 81% displayed by NiMo/25ASA and NiMo/0ASA, respectively. It appears then that the incorporation of SiO₂ to the catalyst increases significantly the hydrogenation functionality of the catalyst. It is worth mentioning that the activity order of the catalysts is similar to that for the HDS of 4,6-DMDBT, for which the hydrogenation conversion route is important.

3.1.3. Carbazole hydrodenitrogenation

The conversion of carbazole after 5 h reaction time is 72% for NiMo/0ASA and NiMo/10ASA compared to 66% displayed by NiMo/25ASA (Fig. 4). These results indicate that for this reaction the incorporation of SiO₂ by the pH-swing method does not increase the HDN activity. Nevertheless, NiMo/10ASA seems to be the best choice due to its increased hydrogenation activity.

3.2. Kinetic study

To enquire more on the properties of each catalyst and the behaviour of each reaction type, a simplified kinetic study for each reaction (HDS of 4,6-DMDBT, HYD of naphthalene and HDN of carbazole) was carried out using Langmuir–Hinshelwood (L–H) type equations. Since hydrogen is in excess, its concentration remains almost constant throughout the reaction and therefore a pseudo-zero order was considered in the model. In addition, for the analysis, all the reactions were considered irreversible. Taking into account these restrictions; the following L–H equation was established:

$$\frac{dC_i}{dt} \approx \frac{kC_i}{1 + K_A C_i^n}$$

where k represents the reaction rate constant; K_A stands for the adsorption constant; C_i is the concentration of the reactant component (4,6-DMDBT, naphthalene or carbazole) and n indicate the number of similar active sites involved in the reaction mechanism. Table 1 presents the estimated kinetic parameters for the L–H mechanisms that presented the best fit.

For the HDS of 4,6-DMDBT, an L–H type equation with two active sites presented the best correlation. Previously, Vrinat and Mourgues [22] reported a similar L–H equation type for the

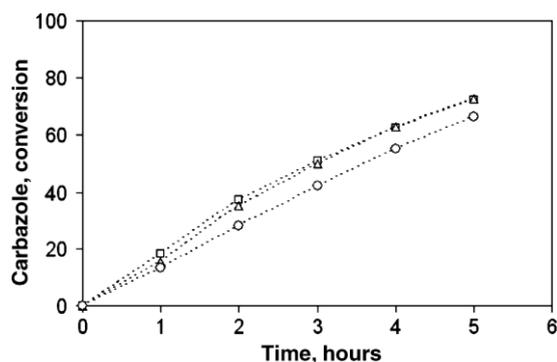


Fig. 4. Carbazole conversion for NiMo/0ASA (&), NiMo/10ASA (~) and NiMo/25ASA (*) catalysts at 1200 psi and 598 K.

Table 1

Reaction rate and adsorption constants for 4,6-DMDBT HDS, naphthalene HYD and carbazole HDN

Catalyst	k (h ⁻¹)	K_A (L/mol)	R^2	L–H equation
4,6-DMDBT hydrodesulfurization				
NiMo/0ASA	3.28	107.06	0.9940	$\frac{dC_{46}}{dt} \approx \frac{kC_{46}}{1 + K_A C_{46}^2}$
NiMo/10ASA	4.04	114.09	0.9950	
NiMo/25ASA	3.61	112.46	0.9941	
Naphthalene hydrogenation				
NiMo/0ASA	4.48	23.00	0.9928	$\frac{dC_N}{dt} \approx \frac{kC_N}{1 + K_A C_N}$
NiMo/10ASA	8.21	39.36	0.9855	
NiMo/25ASA	5.51	26.45	0.9093	
Carbazole hydrodenitrogenation				
NiMo/0ASA	0.42	223.07	0.9935	$\frac{dC_C}{dt} \approx \frac{kC_C}{1 + K_A C_C}$
NiMo/10ASA	0.49	284.99	0.9945	
NiMo/25ASA	0.43	269.57	0.9969	

hydrodesulfurization of dibenzothiophene in presence of the H₂S formed in the reaction. In our case, the value of the reaction rate constant (k_{46}) increases when SiO₂ is present in the catalyst. For the different catalysts the values of k_{46} follow the order NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/0ASA, corroborating the higher activity of the NiMo/10ASA catalyst. On the other hand, the values of the K_{A46} adsorption constants for all the catalysts are similar (112 L/mol), indicating that the composition of the Al–Si support does not affect the adsorption strength of the reactant on the active sites.

For the HYD of naphthalene and HDN of carbazole, an L–H type equation with a single active site presented the best fit. In agreement with the kinetic study of 4,6-DMDBT, the value of the reaction rate constant for naphthalene (k_N) and carbazole (k_C) follow the same order (NiMo/10ASA > NiMo/25ASA > NiMo/0ASA). The k values for each reaction versus the SiO₂ content are displayed in Fig. 5. It is observed that regardless of the SiO₂ content the kinetic coefficients present the order: $k_N > k_{46} > k_C$.

The values of the adsorption constants show that naphthalene presents the lower interaction with the surface, indicating a weaker adsorption of this molecule ($K_{AN} = 30$ L/mol). On the other hand, carbazole present a strong adsorption ($K_{AC} = 260$ L/

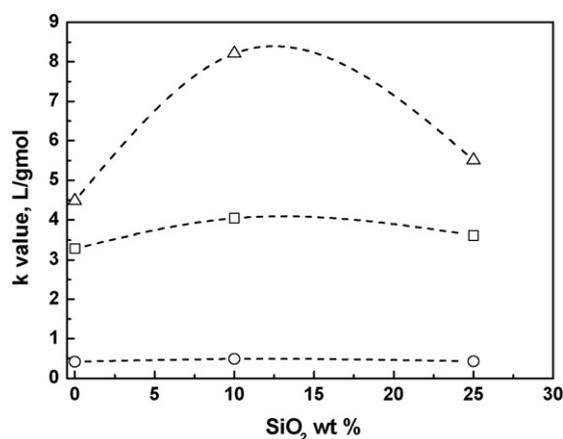


Fig. 5. Kinetic rate constant vs. SiO₂ wt% in the support for naphthalene (~), 4,6-DMDBT (&) and carbazole (*).

Table 2
Textural properties of supports and catalysts

Catalyst	BET surface area (m ² /g)		Pore volume (cm ³ /g)		Average pore diameter (Å)	
	Support	Catalyst	Support	Catalyst	Support	Catalyst
NiMo/0 ASA	289	275	0.77	0.69	101	86
NiMo/10 ASA	381	308	0.95	0.77	100	81
NiMo/25 ASA	391	297	1.01	0.78	96	74

mol) over the active surface. So, carbazole is strongly adsorbed on the catalytic surface with respect to other reactants. As a consequence, carbazole poisons the active sites of the catalyst and inhibit the transformation of the other reactants. These results are in agreement with Koltai et al. [23] and Laredo et al. [24].

3.3. Characterization

3.3.1. Nitrogen physisorption

Table 2 shows the textural properties of supports and catalysts. The results indicate that the pH-swing method allows synthesizing catalysts with mesoporous structure. Fig. 6 presents the pore size distribution of the catalysts with different silica content. The curves show a monomodal distribution with a slight decrease in the average pore diameter when silica is added to support. Nevertheless, in the final catalysts the addition of silica to the support causes an increase in the pores of around 250 Å. Also, an increase in the surface area and pore volume near to 30% compared to 0ASA was observed. The impregnation of the NiMo phase causes a decrease of the surface area, pore volume and average pore diameter near to 20% for all samples with NiMo/10ASA presenting the highest surface area.

3.3.2. Surface coverage

The surface electric charge of the supports was measured by means of electrophoresis, obtaining the zero point charge or isoelectric point (not shown). Using the model proposed by Gil-Llambias et al. [25] the apparent surface coverage (ASC) of alumina by silica was determined. In this case, alumina is

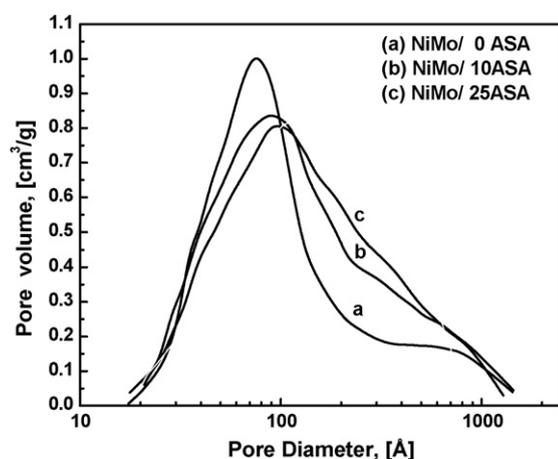


Fig. 6. Pore size distribution of NiMo/XASA catalysts.

considered as the support and silica as the supported phase. The results show a nonlinear tendency between the apparent surface coverage and the amount of silica added to the support (see Fig. 7). Thus, we can assume that not all the silica incorporated by the pH-swing method is present on the surface of the Si–Al final support and that a significant part is contained in the bulk of the support.

3.3.3. FTIR hydroxyl region

To analyze the effect of silica incorporation on the structure of the support surface, the hydroxyl region of the FTIR spectra for all catalysts was analyzed. Fig. 8 shows the IR spectra of supports in the stretching O–H vibration region. The IR spectrum of pure alumina (0ASA) presents the characteristic bands of Al₂O₃ hydroxyl groups at 3790, 3775, 3730 and 3680 cm⁻¹ [26–28]. According to Knözinger and Ratnasamy [28], the most basic hydroxyl groups bonded to aluminum in tetrahedral coordination give rise to an IR band at 3775 cm⁻¹. For the alumina support, this band is well evident. When silica is incorporated to alumina (10ASA), some changes in the band intensity are observed. The band corresponding to the most basic hydroxyl groups (3775 cm⁻¹) almost disappear. At the same time, a broad band with maxima at 3740 cm⁻¹ appears and develops into a more pronounced one for silica loadings of 25 and 50 wt%. This band is assigned to free silanol groups [29,30], indicating that at loadings higher than 10 wt% of SiO₂, the support surface is mostly silica. Therefore, one of the results of silica addition is the extinction of the basic hydroxyl groups (3775 cm⁻¹). In the past, the presence of these hydroxyl groups was related to the presence of inactive Mo phases [31,32], due to the strong interaction of these OH groups with the supported oxide phase. When these OH groups are eliminated, a decrease in the interaction of Mo oxide phase–support is expected.

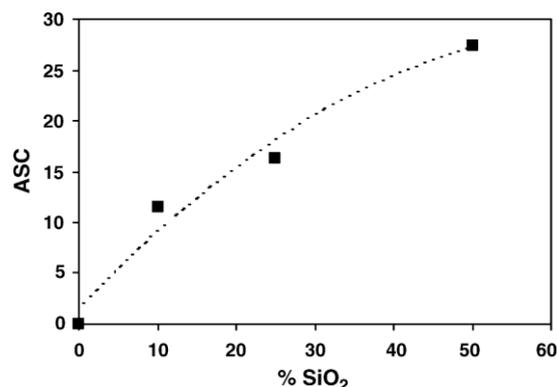


Fig. 7. Percent surface coverage (ASC) vs. silica content in the support.

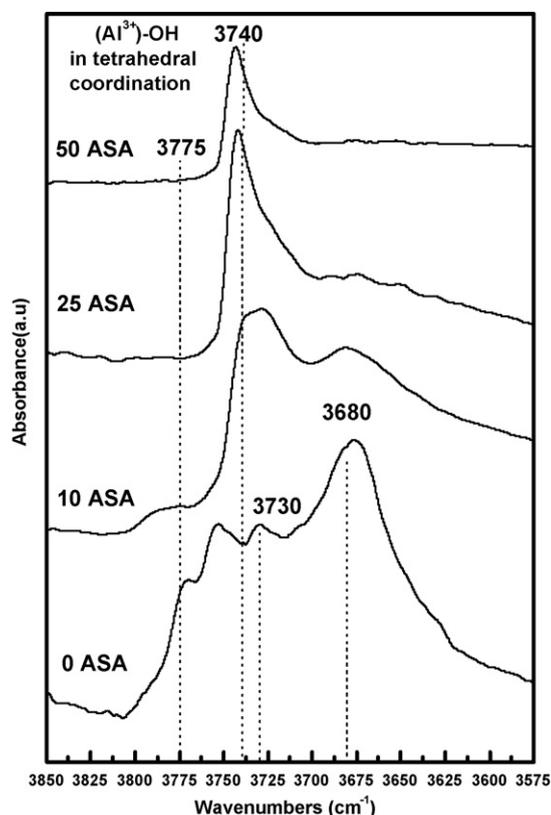


Fig. 8. FTIR spectra of supports in the hydroxyl region, after outgassing at 773 K for 1 h.

3.3.4. High-resolution transmission electron microscopy

To analyze the dispersion of the MoS_2 crystallites on the surface of the different catalysts HRTEM micrographs were obtained. Fig. 9 shows micrographs of the sulfided NiMo/XASA catalysts. For NiMo/0ASA, the presence of homogeneously dispersed MoS_2 crystallites with mostly one layer is observed. In contrast, NiMo/10ASA and NiMo/25ASA catalysts show highly stacked MoS_2 crystallites.

Statistical analysis of the length and stacking of the crystallites (see Fig. 10) shows that the length distribution of MoS_2 crystallites changes when silica is present in the catalyst (NiMo/10ASA and NiMo/25ASA); an increase in the average crystallite length is observed. Similar results are observed in the stacking of the MoS_2 crystallites. NiMo/10ASA and NiMo/25ASA catalysts present an average number of layers of 2.3 compared to 1.6 displayed by NiMo/0ASA. The higher stacking of the MoS_2 crystallites seems to be the result of the lower interaction between the active phase and the support ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$). It is expected that the higher stacking will favor the hydrogenation of aromatic rings, which interact during reaction with more than one coordinatively unsaturated Mo site [33].

3.3.5. FTIR-CO adsorption

CO adsorption on sulfided catalysts renders information about support surface and supported sulfided species. To inquire about surface species present on the sulfided NiMo catalysts, CO adsorption was performed. Fig. 11 shows the IR

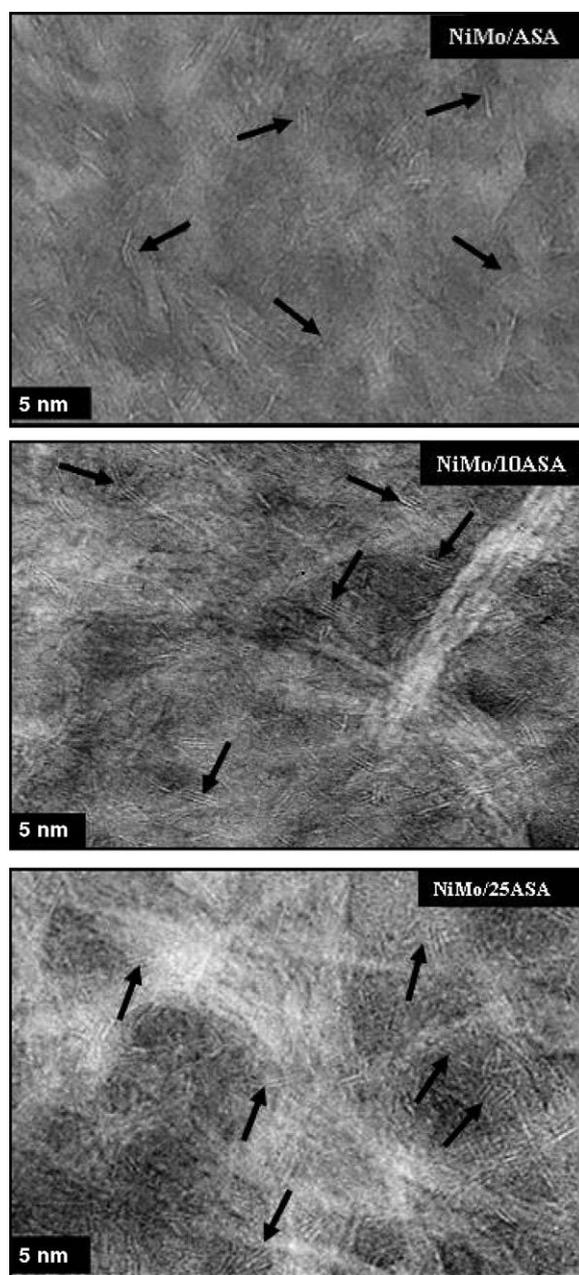


Fig. 9. HRTEM micrographs of sulfided NiMo/XASA catalysts.

spectra of adsorbed CO at low temperature (100 K). For sulfided NiMo/ Al_2O_3 catalysts, Travert et al. [34,35] reported the presence of six bands after CO adsorption at 2190, 2156, 2120, 2110, 2085 and 2060–2045 cm^{-1} . The bands at 2190 and 2156 cm^{-1} have been assigned to CO adsorbed on coordinative unsaturated sites of Al^{3+} (Lewis sites) and CO in hydrogen bonding with support hydroxyl groups, respectively. The bands at 2120, 2110, 2085 and 2060–2045 cm^{-1} are associated to CO adsorbed on CUS sites of different sulfided Ni and Mo phases [34–37]. After CO adsorption on NiMo 0ASA three well defined bands appear at 2190, 2155 and 2125 cm^{-1} , and shoulders at 2110, 2080, and 2050 cm^{-1} . These bands have been well characterized by Travert et al. [34]. Silica incorporation (10 and 25 wt%) to alumina causes some changes in the intensity and frequency of IR bands: (1) As was expected, a gradual decrease

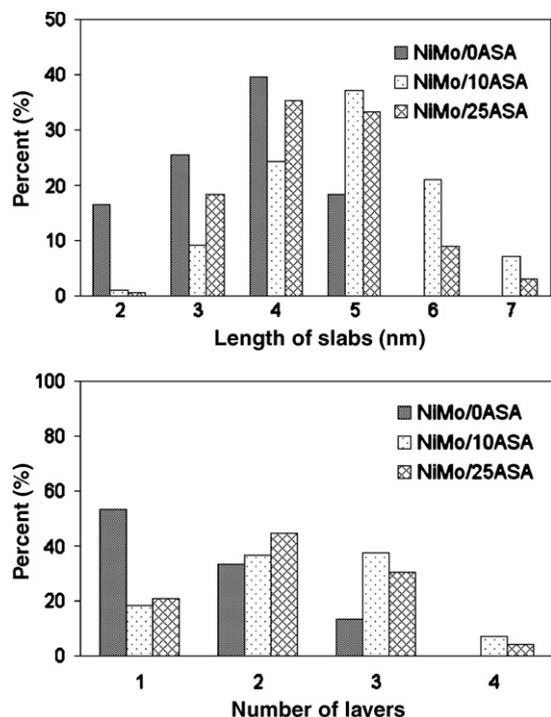


Fig. 10. MoS₂ crystallite size distribution for sulfided NiMo/XASA catalysts.

in the band intensity related to Lewis acidic sites (CUS-Al³⁺, 2190 cm⁻¹), being less intense at the highest silica loading. Fig. 11 also shows an increment in the amount of coordinatively unsaturated sites (CUS), which are related to active sites (band at 2125 cm⁻¹), with the silica content. (2) The position of the band region associated to sulfided phases is shifted upward, from 2040–1125 to 2050–2150 cm⁻¹. The position of the CO bands is affected by the backdonation of d-electrons from the adsorption center (sulfided phase). When this backdonation is low, the IR band position is shifted to higher frequencies, as observed in Fig. 11 when silica was added to the catalysts. This behaviour could be explained by a decrease in the electronic density of the sulfided phases caused by an increase in the acidic strength of the support surface when silica is added.

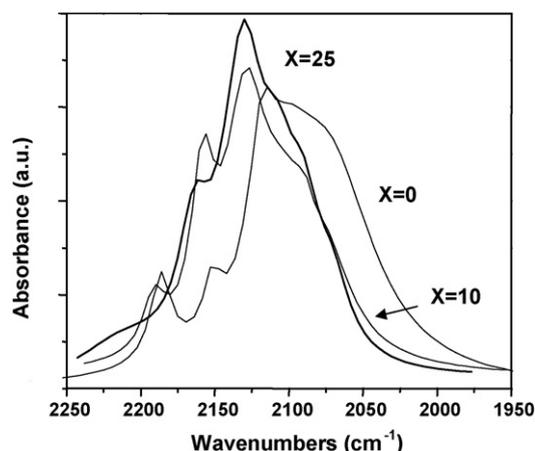


Fig. 11. FTIR spectra after CO adsorption on NiMo/XASA at 1 Torr equilibrium.

Summarizing, the above results indicate that the activity of NiMo catalysts supported over SiO₂–Al₂O₃ for the HDS, HYD and HDN reactions depend on the silica/alumina ratio on the support. For 4,6-DMDBT HDS, when 10 and 25 wt% SiO₂ was incorporated on the support, the value of the reaction rate constant increased 1.23 and 1.1 times with respect to the silica-free catalyst (NiMo/0ASA). Similar results were observed in the naphthalene hydrogenation. For carbazole HDN, the incorporation of silica to the support does not cause an important effect and therefore the catalysts present similar activity. The changes in catalytic activity with the addition of silica may be associated in part to the elimination of the most basic hydroxyl groups bonded to aluminum in tetrahedral coordination. This elimination of the most reactive hydroxyl groups in alumina causes a decrease in the Mo oxide phase–support interaction, leading to a good sulfidation of the NiMo phase and higher stacking of MoS₂ crystallites. Highly stacked MoS₂ crystallites provide a better probability of formation of the multiple sulfur vacancies needed for the hydrogenation reaction. In line with this, the hydrogenation activity increases with the silica content. The analysis of CO adsorption on the sulfided catalyst corroborated an increase in the amount of coordinatively unsaturated sites (CUS) with the incorporation of silica to the catalyst. The best silica/alumina ratio on the support was obtained with NiMo/10ASA catalyst (10 wt% SiO₂).

4. Conclusions

The pH-swing method allowed the synthesis of a SiO₂–Al₂O₃ support with silica contents of 10 and 25 wt% SiO₂. NiMo/10ASA catalyst showed the highest activity for HYD of naphthalene, HDS of 4,6-DMDBT and HDN of carbazole. The increase in activity when silica is present in the support is in part related to the elimination of the support OH groups bonded to Al³⁺ in tetrahedral coordination. The surface modification of alumina with silica generates a lower interaction between the Mo oxide phase and the support leading to a good sulfidation of the active NiMo phase and high stacking of the MoS₂ crystallites. These changes in the active phase properties induce an increase in the number of active sites, which can be related to the CUS titrated by CO adsorption.

Acknowledgments

The authors are grateful for financial support through UNAM DGAPA-PAPIIT IN-101406 project, CONACyT Project 49479 and CONACyT-CSIC program. To Ivan Puente Lee for HRTEM work. PTM, FSM, and CFV thank CONACyT (México) for their Ph.D. fellowships.

References

- [1] P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, Catal. Rev. Sci. Eng. 38 (1996) 161.
- [2] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Hydrotreating Catalysis, Science and Technology, vol. 11, Springer, Berlin, 1996 (chapter 1–3).

- [3] M.V. Landau, D. Berger, M. Herskowitz, *J. Catal.* 159 (1996) 236.
- [4] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal. A* 189 (1999) 205.
- [5] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 209 (2001) 237.
- [6] G. Pérot, *Catal. Today* 86 (2003) 111.
- [7] K. Naoyuki, Ch. Ki-Hyouk, Y. Korai, I. Mochida, K. Nakano, *Catal. Today* 86 (2003) 73–85.
- [8] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot, *Appl. Catal. A* 169 (1998) 343.
- [9] F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
- [10] H. Kim, J.J. Lee, S.H. Moon, *Appl. Catal. B* 44 (2003) 287.
- [11] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417.
- [12] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 150 (1997) 1.
- [13] E. Lecrenay, K. Sakanishi, I. Mochida, T. Suzuka, *Appl. Catal. A* 175 (1998) 237.
- [14] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 224 (2004) 278.
- [15] M. Fernandez-Garcia, E.G. Rebollo, A.G. Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria, *J. Catal.* 172 (1997) 146.
- [16] W.R.A.M. Robinson, J.A.R. van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. van Santen, *Fuel Process Technol.* 61 (1999) 89.
- [17] B. Pawelec, R.M. Navarro, J.M. Campos-Martín, A. Lopez Agudo, P.T. Vasudevan, J.L.G. Fierro, *Catal. Today* 86 (2003) 73.
- [18] R.K. Denni, Patent 4,721,696 (January 26, 1988).
- [19] T. Ono, Y. Ohguchi, O. Togari, *Preparation of Catalysts III*, Elsevier Science Publisher, The Netherlands, 1983.
- [20] R. Snell, *Appl. Catal.* 11 (1984) 189–347.
- [21] C. Fernández-Vargas, J. Ramírez-Solis, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Sánchez-Minero, P. Torres-Mancera, Characterization of NiMo/SiO₂-Al₂O₃ catalysts prepared by the pH-swing method, in: *Proceedings of the XX Iberoamerican Symposium on Catalysis*, September 17–22, 2006.
- [22] M.L. Vrinat, L. Mourgues, *J. Chim. Phys.* 79 (1982) 45.
- [23] T. Koltai, M. Macaud, A. Guevara, E. Schulz, M. Lemaire, R. Bacaud, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 231 (2002) 253.
- [24] G.C. Laredo, A. Montesinos, J.A. De los Reyes, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 171.
- [25] F.J. Gil-Llambias, A.M. Escudey-Castro, A. Lopez-Agudo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 478 (1982).
- [26] N. Katada, T. Fujii, K. Iwata, Y. Hibino, M. Niwa, *J. Catal.* 186 (1999) 478.
- [27] M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Catal.* 211 (2002) 1.
- [28] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.* 17 (2005) 31.
- [29] D. Bianchini, J.H. Zimnoch dos Santos, T. Uozumi, Tsuneji Sano, *J. Mol. Catal. A* 185 (2002) 223.
- [30] S. Pallavi, V.A. Ramaswamy, Karoly Lazar, Veda Ramaswamy, *Appl. Catal. A* 273 (2004) 239.
- [31] R. Cuevas, J. Ramirez, G. Busca, *J. Fluorine Chem.* 122 (2003) 151.
- [32] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, *Catal. Today* 86 (2003) 173.
- [33] L. Qu, W. Zhang, P.J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.* 215 (2003) 7–13.
- [34] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, E. Veilly, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1261–1270.
- [35] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, *Catal. Today* 70 (2001) 255–269.
- [36] K. Göra-Marek, M. Derewinski, P. Sarv, J. Datka, *Catal. Today* 101 (2005) 131–138.
- [37] J. Choi, F. Maugé, C. Pichon, J. Olivier-Fourcade, J. Jumas, C. Petit-Clair, D. Uzio, *Appl. Catal. A: Gen.* 267 (2004) 203–216.

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, 13, 9260–9267

www.rsc.org/pccp

PAPER

In situ Raman studies during sulfidation, and operando Raman-GC during ammoxidation reaction using nickel-containing catalysts: a valuable tool to identify the transformations of catalytic species

M. Olga Guerrero-Perez,^{*a} Elizabeth Rojas,^a Aida Gutierrez-Alejandre,^b Jorge Ramirez,^b Felipe Sanchez-Minero,^b Cesar Fernandez-Vargas^b and Miguel A. Banares^a

Received 22nd October 2010, Accepted 9th March 2011

DOI: 10.1039/c0cp02242j

Ni-containing catalysts are investigated under reaction conditions for two different cases, during sulfidation, with Ni–Mo based catalysts, and during ammoxidation reaction, with the Ni–Nb catalysts. It is shown how Raman spectroscopy can follow some of the transformations of these catalysts upon different treatments. For the NiMo/Al₂O₃–SiO₂ system it was possible to identify some of the sulfided Mo species formed during the sulfidation of the oxide precursors, while for the bulk Ni–Nb oxide catalysts the simultaneous reaction-Raman results strongly suggest that the incipient interaction between niobium and nickel oxides at low Nb/Ni atomic ratios is directly related to catalytic activity, and that a larger size well-defined NiNb₂O₆ mixed oxide phase is not active for this reaction. Moreover, the promotion by niobium doping appears to be limited to a moderate niobium loading. It was found that in situ and operando Raman are valuable techniques that allowed the identification of active Mo–S and Ni–Nb species under reaction conditions, and that are not stable under air atmospheres.

Introduction

Nickel-containing materials find many catalytic applications, such as in steam reforming processes,^{1–5} partial oxidation⁶ and hydrogenation⁷ reactions, or fuel cells.^{8,9} One of the most important catalytic applications is in the refining industry, to eliminate sulfur and other contaminants from fossil fuels and intermediate petroleum distillates; processes known generically as hydrotreatment and particularly as hydrodesulfurization (HDS), hydrodenitrogenation (HDN), hydrodemetallization (HDM), etc. For such application, nickel is used in combination with molybdenum¹⁰ and it has been reported that the use of an adequate catalyst support can enhance the catalytic properties of these catalysts.^{11–13} Since the adequate design of the catalytic support is of great importance in the development of better hydrotreating catalysts, there are a wide number of materials that have been studied as supports for Ni–Mo catalysts;¹⁴ among them, silica–alumina appears promising. Modification of the alumina surface with silica might increase the surface acidity forming some acid centers similar to those displayed by amorphous silica–alumina (ASA) materials.

Additionally, the deposition of SiO₂ on the alumina surface eliminates the most reactive alumina hydroxyl groups, which anchor strongly the Mo and Ni species impeding their adequate sulfidation and therefore lowering the catalytic activity. The increase in surface acidity and the lower metal–support interaction induced by the incorporation of SiO₂ into the alumina support surface are expected to benefit the sulfidation and therefore the activity of the NiMo catalyst. The transformations occurred to the oxide precursors during the sulfidation of the catalyst can be followed by in situ Raman spectroscopy, allowing to study the formation of the sulfided active phase and in this way explain, partially, the performance of the catalyst in the HDS reaction.

Another application of Ni-containing catalysts is in reactions in which light alkanes are used as raw materials, in this sense, Ni-based mixed metal oxides are being investigated for ethane oxidative dehydrogenation reactions¹⁵ and, recently, we have reported the use of Ni–Nb oxide catalysts for the direct ammoxidation of ethane.¹⁶ In this reaction, ethane reacts with ammonia and oxygen to yield acetonitrile, which is widely used as a solvent and in several organic and inorganic syntheses. While there is no direct commercial route to produce acetonitrile, NiO-based catalysts present a good performance, giving rise to a very promising direct process for this reaction. It is known that the catalytic performance of NiO catalysts is enhanced upon niobium addition, however, the nature of the

^a Catalytic Spectroscopy Laboratory, Instituto de Catalisis y Petroleoquímica (CSIC), Marie Curie, 2, E-28049-Madrid, Spain.
E-mail: oguerero@uma.es

^b UNICAT, Depto. Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, D.F. 04360, Mexico

Analysis of the HDS of 4,6-DMDBT in the presence of naphthalene and carbazole over NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x) catalysts

Felipe Sánchez-Minero, Jorge Ramírez^{*}, Aída Gutiérrez-Alejandre, César Fernández-Vargas, Pablo Torres-Mancera, Rogelio Cuevas-García

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, 04510 México, D.F., Mexico

Available online 1 February 2008

Abstract

NiMo catalysts were prepared on g-Al₂O₃ modified with SiO₂ (0 and 10 wt% SiO₂). Catalysts were characterized by HRTEM in sulfided state and evaluated in the hydrodesulfurization (HDS) of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), hydrogenation (HYD) of naphthalene, hydrodenitrogenation (HDN) of carbazole and in the simultaneous reaction of 4,6-DMDBT–naphthalene–carbazole. The kinetic parameters of Langmuir–Hinshelwood type equations for all the reaction systems were estimated. Although naphthalene and carbazole present a competitive inhibition effect for the HDS of 4,6-DMDBT, the inhibiting effect of naphthalene was mainly due to its high concentration, whereas the inhibition caused by carbazole was due to its strong adsorption over the catalytic active sites. The addition of SiO₂ to the catalysts enhanced the hydrogenation activity and therefore the HDS of 4,6-DMDBT, HYD of naphthalene and HDN of carbazole leading to more active catalysts when a mixture of the three compounds was hydrotreated.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Hydrodesulfurization; 4,6-DMDBT; Naphthalene; Carbazole; Hydrogenation; NiMo/Al₂O₃–SiO₂ catalysts; L–H equations

1. Introduction

Fossil fuels are and will be for many years more the main energy source, due to its lower cost and high efficiency in their transformation. However, due to the each time more strict environmental regulations on the sulfur content for transportation fuels, the refining industry has to make periodic changes to improve the performance of the hydrodesulfurization (HDS) catalysts. To fulfill the environmental regulations existing today, it is necessary to eliminate the most refractory sulfur compounds present in the intermediate distillates. Literature reports [1–6] indicate that the desulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), one of the most refractory molecules to HDS, occurs by several reaction routes like direct desulfurization (DDS), hydrogenation (HYD) and isomerization (ISOM), being the hydrogenation route the most favored [7–10]. However, this reaction pathway is strongly affected by aromatic and nitrogen compounds present in the intermediate distillates [11–13]. Recently, it has been established that

nitrogen compounds of the carbazole type have an important negative influence in the performance of hydrodesulfurization catalysts [14]. Furthermore, it has been stated that the adsorption mode for carbazole compounds is similar to that of polynuclear aromatics such as naphthalene [15] and therefore it is expected that these molecules will inhibit the HDS of 4,6-DMDBT via the hydrogenation route. Some kinetic models have been proposed for the HDS of 4,6-diethyldibenzothiophene in the presence of ethylcarbazole [16], HDS of 4,6-DMDBT in the presence of aromatic compounds [17] and for the HDS of dibenzothiophene in the presence of carbazole [18]. However, real feeds to hydrotreating process present high content of aromatic and nitrogen compounds; therefore, a kinetic model including the effects of aromatics and nitrogen compounds on the HDS is needed.

To diminish the negative effect of nitrogen and aromatic compounds on the HDS of 4,6-DMDBT it is necessary to design catalysts with increased hydrogenation functionalities. It has been reported that SiO₂-supported catalysts display increased hydrogenation properties [19]. Therefore, modification of the alumina support surface with SiO₂ could be useful to increase the hydrogenation capabilities of NiMo/Al₂O₃ hydrodesulfurization catalysts. Besides, it is known

^{*} Corresponding author. Tel.: +52 5556225349; fax: +52 5556225366.
E-mail address: jrs@servidor.unam.mx (J. Ramírez).

Kinetic Study of the HDS of 4,6-DMDBT over NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x) Catalysts

Felipe Sánchez-Minero,^{†,‡} Jorge Ramírez,^{*,†} Rogelio Cuevas-García,[†] Aida Gutierrez-Alejandre,[†]
and Cesar Fernández-Vargas[†]

UNICAT, Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Química, UNAM, Cd. Universitaria, México 04510, D.F., México, and DIQP, ESQIE, Instituto Politécnico Nacional, Zacatenco, México 07738, D.F., México

Two NiMo/Al₂O₃–SiO₂(x) catalysts with different SiO₂ content in the support (0 and 10 wt %) were evaluated at four temperatures (560, 573, 585, and 598 K) in the HDS of 4,6-DMDBT. The reaction products (DMDP, MCHT, and DMDCH) were analyzed to establish a reaction scheme. Then, a kinetic study using Langmuir–Hinshelwood (LH) type equations was carried out to estimate the changes in the rate constants for the direct desulfurization and hydrogenation reaction routes involved in the HDS of 4,6-DMDBT. The results show that incorporation of SiO₂ to the catalyst support increases the HDS of 4,6-DMDBT and that this increase is mainly due to a greater contribution of the hydrogenation reaction. The apparent activation energy and pre-exponential factor estimated for both reaction routes indicated an increase in the number of active sites related to the hydrogenation route when SiO₂ is present in the catalyst. This result was corroborated by means of NO adsorption.

