



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS
QUÍMICAS**

*SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y EVALUACIÓN EN HIDRODESULFURACIÓN
PROFUNDA DE CATALIZADORES HETEROGÉNEOS NiMo/SBA-15 MODIFICADOS
CON ÁCIDO CÍTRICO*

TESIS
PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

DIEGO GERARDO VALENCIA MENDOZA



TUTOR: DRA. TATIANA KLIMOVA

AÑO: 2012

Agradecimientos

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por ser la institución que me formó académicamente.

A mi asesora la Dra. Tatiana Klimova.

Al Dr. Isidoro García Cruz y al Dr. Serguei Fomine, miembros del comité tutelar.

Al Departamento de Supercómputo de la Dirección General de Cómputo y Tecnologías de Información y Comunicación (DGTIC) de la UNAM por los recursos de cómputo.

Al CONACyT por la beca otorgada 32251 (207815/217508) para realizar los estudios de Doctorado.

Al proyecto del CONACyT 100945 por el financiamiento.

Al proyecto de la DGAPA PAPIIT IN-110609.

A los miembros del jurado por hacerme buenos comentarios en la revisión de la tesis.

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

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

A la Q. Margarita Portilla y la Q. Elvira Reynosa por los análisis térmicos (TG/DTG)

Al I.Q. Iván Puente por los análisis de microscopía.

Al Q.F.B. Víctor Hugo Lemus y a la M. en C. Nayeli López por el análisis elemental.

Para mi familia
Para Laura, el axioma de mi vida

Una vez hubo truchas en los arroyos de la montaña. Podías verlas en la corriente ambarina allí donde los bordes blancos de sus aletas se agitaban suavemente en el agua. Olían a musgo en las manos. Se retorcían, bruñidas y musculosas. En sus lomos había dibujos vermiformes que eran mapas del mundo en su devenir. Mapas y laberintos. De una cosa que no tenía vuelta atrás. Ni posibilidad de arreglo. En las profundas cañadas donde vivían todo era más viejo que el hombre y murmuraba misterio.

Cormac McCarthy

Presentaciones en congresos

- D. Valencia, I. García-Cruz, T. Klimova, “*Effect of citrate addition in NiMo/SBA-15 catalysts on selectivity of DBT hydrodesulfurization*” The 10th International Symposium on the "Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts", Louvain-la-Neuve, Bélgica. 11-15 de Julio 2010.
- D. Valencia, T. Klimova, “*Behavior of NiMo/SBA-15 HDS catalysts prepared with citric acid*” 22nd North American Catalysis Society Meeting, Detroit, Michigan, Estados Unidos. 5-10 de Junio 2011.
- D. Valencia, Ó. Pérez, T. Klimova, “*NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid: an interesting behavior in dibenzothiophene hydrodesulfurization*” 5th International FEZA Conference, Valencia, España. 3-7 de Julio 2011.
- D. Valencia, T. Klimova, “*Nuevos catalizadores NiMo/SBA-15 preparados con ácido cítrico para hidrodesulfuración profunda*” QUIMIUNAM 2011. C.U., UNAM, 16-18 de Noviembre 2011.

Publicaciones

- O. Y. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes, T. Klimova, “*Mo and NiMo catalysts supported on SBA-15 modified by grafted ZrO₂ species: Synthesis, characterization and evaluation in 4,6-dimethyldibenzothiophene hydrodesulfurization*”, Journal of Catalysis, 249 (2007) 140-153
- I. García-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, R. Gómez-Balderas, F. Illas. “*Proton affinity of S-containing aromatic compounds: Implications for crude oil hydrodesulfurization*” Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 281 (2008) 79-84.
- D. Valencia, I. García-Cruz, Tatiana Klimova, “*Effect of citrate addition in NiMo/SBA-15 catalysts on selectivity of DBT hydrodesulfurization*” Studies in Surface Science and Catalysis, 175 (2010) 529-532.
- D. Valencia, T. Klimova, “*Effect of the support composition on the characteristics of NiMo and CoMo/(Zr)SBA-15 catalysts and their performance in deep hydrodesulfurization*” Catalysis Today, 166 (2011) 91-101.

JURADO ASIGNADO

Dr. Armando Daniel Cabrera Ortíz – Instituto de Química, UNAM.

Dr. Jesús Gracia Fadrique – Facultad de Química, UNAM.

Dr. David Morales Morales – Instituto de Química, UNAM.

Dr. Isidoro García Cruz – Instituto Mexicano del Petróleo.

Dra. Patricia Guadarrama Acosta – Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM.

Lugar en donde se desarrolló la tesis

Facultad de Química, UNAM, Conjunto E, laboratorio 222, paseo de la Investigación Científica s/n. México, D.F.

Tutora: Dra. Tatiana Klimova Berestneva

Sustentante: M. en C. Diego Gerardo Valencia Mendoza

GLOSARIO

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno	
4-MDBT	4-Metildibenzotiofeno	
AC	Ácido Cítrico	
API	Instituto Estadounidense del Petróleo	American Petroleum Institute
BET	Brunauer-Emmett-Teller	
BJH	Barrett–Joyner–Halenda	
BT	Benzotiofeno	
cit	citrato	
CUS	Sitios de coordinación insaturados	Coordinatively unsaturated sites
DBT	Dibenzotiofeno	
DFT	Teoría de funcionales de la densidad	Density Functional Theory
DRS UV-Vis	Espectroscopia UV-Vis de reflectancia difusa	Diffuse Reflectance Spectroscopy Ultraviolet-Visible
DRX	Difracción de Rayos X	
DSD	Desulfuración directa	
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético	Ethylenediaminetetraacetic acid
EO	Óxido de etileno	
EtOH	Etanol	
FID	Detector de ionización de flama	Flame Ionization Detector
HDN	Hidrogenación	
HDO	Hidroxigenación	
HDS	Hidrosulfuración	Hydrosulfurization
HDT	Hidrotratamiento	
HID	Hidrogenación	
HMS	Silica hexagonal mesoporosa	Hexagonal Mesoporous Silica
HOMO	Orbital ocupado de mayor energía	Highest Occupied Molecular Orbital
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución	High Resolution Transmission Electron Microscopy
IMT	Iones de metales de transición	
LUMO	Orbital desocupado de menor energía	Lowest Unoccupied Molecular Orbital
MCM		Mobil Composition of Matter
NTA	Ácido nitriloacético	Nitrilotriacetic acid
PO	Óxido de propileno	
SBA		Santa Barbara Amorphous
S _{BET}	Área superficial específica por el método de BET	
SEM	Microscopía electrónica de barrido	Scanning Electron Microscopy
SMT	Sulfuros de metales de transición	
S _μ	Área superficial de microporo	
TOF	Vueltas catalíticas	Turnover frequency

Abreviatura	Significado	Por sus siglas en inglés
TEOS	Tetraetilortosilicato	
TGA	Análisis termogravimétrico	Thermogravimetric analysis
TPR	Reducción a Temperatura Programada	Temperature Programmed Reduction
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X	X-ray photoelectron spectroscopy

Resumen

En la presente tesis se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron en la hidrodesulfuración (HDS) profunda una serie de catalizadores NiMo soportados en SBA-15 (SiO_2 mesoporoso, SBA = Santa Barbara Amorphous) y modificados con ácido cítrico (AC). El efecto del AC en los catalizadores NiMo soportados en el material mesoporoso ordenado SBA-15 no había sido estudiado anteriormente de manera sistemática. Al emplear el AC durante la preparación de estos catalizadores se observó un incremento sustancial en la actividad y se observaron cambios en la selectividad dependiendo de las variables sintéticas que se emplearon. Cabe destacar que los catalizadores desarrollados en este trabajo tienen una gran ventaja comparados con los catalizadores soportados en SBA-15 que se han reportado en otros estudios porque no implican modificaciones complejas ni el uso de sustancias tóxicas, caras ni de difícil manejo y exhibieron un comportamiento catalítico atractivo comparados con catalizadores de referencia.

Previo a la síntesis de los catalizadores, se trazaron los diagramas de existencia-predominio de especies para las concentraciones que se manejaron en los materiales catalíticos. Por otra parte, la estructura del compuesto de coordinación formado $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ se obtuvo por métodos DFT. La obtención de este compuesto se confirmó mediante espectrofotometría UV-Visible.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por diversas técnicas como análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) de polvos y de ángulos bajos, reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía electrónica UV-Vis con reflectancia difusa (DRS UV-Vis), microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y análisis elemental y se evaluaron en la HDS del dibenzotiofeno (DBT) y del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT), moléculas modelo con azufre que se encuentran en el petróleo.

Se estudiaron diferentes factores durante la preparación de los catalizadores. El primero de ellos fue el método de impregnación de los metales al soporte SBA-15 a través de dos técnicas: sucesiva (primero Mo, luego Ni) y coimpregnación (ambos en una sola etapa). En ambos casos, el uso del AC durante la preparación de los catalizadores fue benéfico pues incrementó la actividad catalítica en la HDS del DBT. Sin embargo, se obtuvieron mejores resultados por el segundo método (coimpregnación).

Por los diagramas de existencia-predominio de especies, se establecieron diferencias en las especies que se forman en disolución acuosa a diferentes valores de pH en presencia del AC. Se sintetizaron catalizadores NiMoAC/SBA-15 a dos valores de pH = 1 y 9. A pH = 1 el AC no se encuentra formando ningún compuesto de coordinación, mientras que a pH = 9 sí. Al modificar el pH de la disolución también se modificaron las especies del Mo (VI) que se impregnaron al soporte. Los catalizadores sintetizados con AC mostraron buena dispersión de los metales en el SBA-15, contrario a los catalizadores sin AC, en los que se detectaron

fases cristalinas en la superficie del soporte. Los catalizadores se trataron a dos temperaturas diferentes (100 y 500 °C) para observar el efecto del mantenimiento del AC en el material hasta la etapa de activación del catalizador. Los catalizadores preparados con AC fueron más activos que los preparados sin éste. Los catalizadores en su estado sulfurado presentaron contenido de carbón que se queda en los materiales por la descomposición del AC. Los catalizadores con AC más activos en la HDS del DBT fueron los impregnados a pH = 1. La temperatura de calcinación tuvo efectos más marcados en el catalizador impregnado a pH = 9, la actividad de este catalizador en la HDS del DBT se incrementó considerablemente al calcinarlo a 500 °C. Los catalizadores NiMoAC calcinados a 500 °C se evaluaron en la HDS del 4,6-DMDBT obteniendo muy buenos resultados en la eliminación de azufre.

La última variable de estudio fue la relación molar (Ni:Mo:AC) de los catalizadores NiMoAC/SBA-15. Se manejaron cuatro cargas distintas de AC en catalizadores tratados a 100 °C e impregnados a pH = 9, donde se encuentra presente el compuesto $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ en los catalizadores hasta la etapa de activación, esto con el fin de observar el efecto del AC en la incorporación de carbón en los materiales catalíticos. Los catalizadores NiMoAC se encontraron bien dispersos en el SBA-15. La actividad catalítica en la HDS del DBT disminuyó con el incremento del AC agregado. Estos catalizadores mostraron un incremento muy marcado por la ruta de hidrogenólisis entre mayor cantidad de AC se agregó a las disoluciones de impregnación. El análisis elemental mostró que el AC deja mayor cantidad de carbón a medida que se incrementa la carga en los catalizadores soportados en SBA-15.

Abstract

A series of NiMo catalysts supported on SBA-15 and modified with citric acid (CA) were synthesized, characterized and evaluated in deep hydrodesulfurization (HDS). The effect of CA in the NiMo supported catalysts on ordered mesoporous material SBA-15 (SiO₂, SBA=Santa Barbara Amorphous) has never studied systematically. The use of CA during the preparation of these catalysts showed a substantial increase in the activity and selectivity changes, due to the synthetic variables used. Note that the catalysts developed in this work have a great advantage compared with other catalysts supported on SBA-15 reported in other studies, because they not involve complex modifications or the use of toxic, expensive or difficult to manage compounds and exhibited catalytic attractive behavior compared to catalysts reference.

Prior to the synthesis of the catalysts, predominance area diagrams were plotted for the concentrations used in catalytic materials. Moreover, the structure of the coordination compound formed [Nicit₂]⁴⁺ was obtained by DFT methods. The preparation of this compound was confirmed by UV-Visible spectrophotometry.

Catalysts were characterized by several techniques such as thermogravimetric analysis (TGA), powder and small-angle X-Ray diffraction (XRD), temperature-programmed reduction (TPR), diffuse reflectance spectroscopy UV-Vis (DRS UV-Vis), high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) and elemental analysis. They were tested in HDS of dibenzothiophene (DBT) and 4,6-dimethyldibenzothiophene (4,6-DMDBT), as model sulfur compounds which are present in crude oils.

Different factors were studied during the preparation of the catalysts. The first was the method of metal impregnation on the support SBA-15 through two techniques: successive (first Mo, then Ni) and coimpregnation (both in one step). In both cases, the use of CA during the preparation of the catalysts was beneficial, because it increases the catalytic activity in HDS of DBT. However, better results were obtained by the second method (coimpregnation).

Predominance area diagrams showed the different species formed in aqueous solution at different pH values in the presence of CA. NiMoCA/SBA-15 catalysts were synthesized at two values of pH = 1 and 9. At pH=1, the CA is not forming any coordination compound, whereas at pH=9 itself. By modified the pH of impregnation solution also changes the species of Mo (VI) impregnated on the support. The catalysts synthesized with CA showed a well dispersion of metals on SBA-15. However, for catalysts without CA crystalline phases were detected on the surface of the support. Catalysts were treated at two different temperatures (100 and 500 °C) to observe the effect of maintaining the CA in the material until the catalyst activation stage. Catalysts prepared with CA were more active than those prepared without it. The sulfided catalysts presented in its carbon content remains

in the materials, due to the decomposition of CA. The more active CA catalysts in HDS of DBT were impregnated at pH=1. Temperature of treatment had marked effects on the catalyst impregnated at pH=9, the activity of this catalyst in the HDS of DBT significantly increased when is calcined at 500 °C. The NiMoCA catalysts calcined at 500 °C were evaluated in the HDS of 4,6-DMDBT with very good results in the removal sulfur.

The final variable studied was the molar ratio (Ni:Mo:CA) of NiMoCA/SBA-15 catalysts. It was used four different CA loadings in the catalysts treated at 100 °C and impregnated at pH=9, where the compounds $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ is presented in the catalysts until activation stage, this in order to observe the effect of CA of carbon incorporation in catalytic materials. NiMoCA catalysts were well dispersed on SBA-15. The catalytic activity in HDS of DBT decreased with the increase of CA added. These catalysts showed a sharp increase in the hydrogenolysis route, between more CA added to impregnation solutions. Elemental analysis showed that the CA leaves traces of carbon as the loading increases in the catalysts supported on SBA-15.

Índice

	Página
Capítulo 1. Introducción.....	15
Capítulo 2. Antecedentes.....	19
2.1. Hidrotratamiento.....	19
2.2. Hidrodesulfuración.....	21
2.3. Catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración.....	27
2.3.1. Catalizador (Ni, Co)-MoS ₂ soportado.....	29
2.4. Catalizadores heterogéneos preparados con ligantes para hidrodesulfuración.....	36
2.4.1. Preparación de catalizadores heterogéneos.....	36
2.4.2. Uso de ligantes en catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración.....	41
2.4.3. Catalizadores heterogéneos preparados con ácido cítrico.....	47
2.5. Catalizadores heterogéneos basados en MoS ₂ soportados en SBA-15.....	51
Capítulo 3. Hipótesis.....	57
Capítulo 4. Objetivo.....	58
Capítulo 5. Metodología experimental.....	59
5.1. Síntesis del SBA-15.....	59
5.2. Preparación de catalizadores.....	60
5.3. Espectrofotometría UV-Vis en disolución.....	60
5.4. Activación de los catalizadores.....	60
5.5. Fisisorción de nitrógeno.....	61

5.6. Análisis termogravimétrico.....	61
5.7. Difracción de rayos X (DRX) de polvos.....	62
5.8. Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos.....	62
5.9. Espectroscopia de infrarrojo.....	62
5.10. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis.....	63
5.11. Reducción a temperatura programada.....	63
5.12. Microscopía electrónica de transmisión.....	63
5.13. Análisis elemental.....	64
5.14. Evaluación de la actividad catalítica.....	64
5.15. Cálculos computacionales.....	65
Capítulo 6. Resultados y discusión.....	66
6.0. Diagramas de existencia-predominio.....	66
6.0.1. Especies de molibdeno.....	67
6.0.2. Especies de níquel.....	69
6.0.3. Especies del ácido cítrico.....	71
6.0.4. Especies de compuestos de coordinación Mo(VI)-AC.....	73
6.0.5. Especies de compuestos de coordinación Ni(II)-AC.....	75
6.1. Método de preparación.....	77
6.1.1. Disoluciones de impregnación.....	78
6.1.2. Caracterización de materiales.....	79
6.1.3. Evaluación de la actividad catalítica.....	91
6.1.4. Discusión.....	93
6.1.5. Conclusiones.....	95
6.2. pH y temperatura de calcinación.....	96

6.2.1. Espectroscopía UV-Vis en disolución acuosa.....	97
6.2.2. Compuestos Ni (II) en la disolución de impregnación.....	100
6.2.3. Caracterización de materiales.....	103
6.2.4. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	120
6.2.5. Hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.....	134
6.2.6. Discusión.....	140
6.2.4. Conclusiones.....	144
6.3. Relación molar Ni:Mo:AC.....	146
6.3.1. Caracterización de materiales.....	147
6.3.2. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.....	159
6.3.3. Discusión.....	166
6.3.4. Conclusiones.....	168
Capítulo 7. Conclusiones generales.....	170
Capítulo 8. Bibliografía.....	171
Apéndices.....	177

1. Introducción

El cuidado del ambiente por los seres humanos se ha vuelto una prioridad por el efecto que ha causado las sociedades industrializadas en su dinámica. Así, los problemas provocados por el uso indiscriminado de los recursos naturales ya han empezado a preocuparnos por el daño que se ha producido por la contaminación del hábitat natural de muchas especies, incluida la nuestra. Por otra parte, la necesidad energética para satisfacer las demandas específicas de la sociedad contemporánea han obligado al desarrollo de una gran serie de fuentes alternativas de energía, entre las que destacan la energía eólica, solar, biocombustibles, etc. Estas fuentes de energía aún no son tan rentables como el uso de los combustibles fósiles, y por lo tanto, se vislumbran como alternativas futuras para cuando éstos se acaben o como complementos para aprovechar en otros usos a los derivados del petróleo.

El petróleo es la fuente principal de muchos productos químicos útiles, entre ellos los combustibles que son utilizados diariamente en grandes cantidades por los transportes y la industria. La desventaja que tienen actualmente los combustibles fósiles frente a los biocombustibles es la diversidad de elementos y compuestos distintos a los que se usan en los motores de combustión interna (e.g., S, N, metales en los compuestos orgánicos), lo que provoca que su tratamiento requiera energía. El cambio de unos por otros no abatirá la producción del CO₂, que es la molécula responsable del calentamiento global. Entre los elementos que contiene el petróleo y que se busca eliminar, se encuentra el azufre, el nitrógeno, el vanadio y el níquel debido a los problemas que generan al ambiente por la combustión, y a los que se producen derivados por contacto con catalizadores de otros procesos y en las mismas instalaciones industriales. Razón por la cual se busca eliminarlos.

1. Introducción

Existen muchas etapas en el procesamiento del petróleo para poderlo utilizar en diferentes aplicaciones. Un proceso muy importante en el tratamiento del petróleo crudo es la refinación. En este proceso se busca agregarle valor al petróleo crudo, al eliminar a los compuestos indeseados y dejar en mayor cantidad los que puedan comercializarse. Dentro de los procesos de refinación, uno muy importante es la hidrodesulfuración (HDS) que consiste en la reacción del petróleo crudo con hidrógeno a elevada temperatura y presión en presencia de un catalizador heterogéneo.

Los niveles de azufre en el petróleo oscilan entre 1000 ppm y 30000 ppm. Se ha puesto de manifiesto que la contaminación por SO_x produce consecuencias no deseadas en el ambiente tales como lluvia ácida, alteraciones del genoma, enfermedades de las vías respiratorias, cáncer, etc. Las diferentes fracciones de petróleo, gas natural, diesel y turbosina contienen compuestos azufrados con distinta naturaleza química, desde mercaptanos alifáticos (fracciones menos pesadas) hasta dibenzotiofenos alquilsustituídos y naftobenzotiofenos (fracciones más pesadas) [1]. Los crudos mexicanos contienen una elevada cantidad de azufre, que se encuentra entre el 1 - 3.3 % en peso [2], dependiendo del tipo de crudo (ligero - pesado); el crudo pesado (Maya) es el que se extrae en mayor cantidad de los yacimientos mexicanos en la actualidad. Esto resalta la importancia de quitarle la mayor cantidad de S para llevarlo a los límites permitidos por las regulaciones internacionales [3], lo que vuelve al tema de HDS una prioridad en la investigación nacional.

Los compuestos orgánicos presentes en el petróleo exhiben diferente reactividad en la eliminación del azufre bajo las mismas condiciones de HDS. Las estructuras químicas más sencillas que pueden reaccionar para la eliminación del azufre son las de los compuestos alifáticos, mientras que los compuestos aromáticos son los menos reactivos (refractarios), los cuales son derivados del tiofeno. Entre mayor número de anillos aromáticos se condensan alrededor del heterociclo con azufre, la rapidez de reacción disminuye considerablemente, razón por la cual los compuestos modelo para la HDS profunda son los dibenzotiofenos. La eliminación de azu-

1. Introducción

fre de éstos últimos compuestos se efectúa por dos rutas principales, que son hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD). El dibenzotiofeno y los alquil-derivados en las posiciones 1, 2, 8, 9 pueden reaccionar cuantitativamente a través de las dos rutas, mientras que los dibenzotiofenos con grupos alquilo en las posiciones 4 y 6 sólo reaccionan cuantitativamente por la ruta de HID. El catalizador empleado puede modificar la relación entre las dos rutas principales, a pesar de que la energía de reacción de las moléculas favorecería las reacciones de hidrogenación sobre las de hidrogenólisis (ruptura del enlace C-S).

Los catalizadores heterogéneos más empleados en HDS son cristalitas de MoS_2 soportados en alúmina y promovidos con Ni o Co y modificados, opcionalmente, con flúor, fósforo o boro como aditivos. Cambiar el catalizador empleado en la HDS por uno más activo es una de las alternativas más viables para lograr disminuir el contenido de S en los crudos porque la configuración y condiciones de operación de la planta de refinación se mantienen idénticas. El costo implicado en este cambio es mínimo y se logra cumplir con los estándares internacionales. Para lograrlo existen varias estrategias que van desde el uso de catalizadores másicos, hasta la mejora en la preparación de los catalizadores soportados con bajo contenido metálico. El cambio del soporte convencional $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ por uno con mejores propiedades fisicoquímicas es una modificación sencilla. El uso de materiales mesoporosos como soportes de los catalizadores heterogéneos para HDS como el SBA-15, sílica mesoporosa hexagonal (HMS), Mobil Composition of Matter-41 (MCM-41), etc. ha tenido buenos resultados en mejorar la actividad catalítica. Adicionalmente a esta mejora, el uso del ácido cítrico (AC) en la disolución de impregnación de los metales al soporte, es un método que da buenos resultados en la preparación de catalizadores heterogéneos. El efecto del AC se ha estudiado con mucho detalle en la preparación de catalizadores Co-Mo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Los catalizadores que se han preparado con AC presentan mayor actividad catalítica en la HDS comparados con los catalizadores sin el uso de este compuesto.

1. Introducción

La disminución del contenido de S en los combustibles es una demanda que continúa requiriendo la mejora de los catalizadores heterogéneos. En este trabajo se ahondó en esta exigencia, empleado el soporte mesoporoso SBA-15 para la preparación de catalizadores heterogéneos Ni-Mo, y el ácido cítrico como sustancia que mejore las propiedades catalíticas de estos materiales.

2. Antecedentes

2.1. Hidrotratamiento

El proceso de hidrotratamiento (HDT) es el nombre genérico para un conjunto de reacciones de hidrogenación al cual se someten las diferentes fracciones del petróleo, mismas que se realizan en la industria de la refinación, con el fin de saturar hidrocarburos insaturados y para eliminar heteroátomos indeseados como: azufre, hidrodesulfuración (HDS); nitrógeno, hidrogenación (HDN); oxígeno, hidrodeoxigenación (HDO); y metales, hidrodemetalación (HDM). El hidrotratamiento es un proceso de pretratamiento clave de los destilados para otros procesos de refinación como la reformación catalítica, empleada en la producción de gasolinas, debido a que los procesos de refinación utilizan catalizadores costosos que pueden ser envenenados muy fácilmente por los átomos que se desea eliminar mediante el HDT. Otra razón de peso son los problemas asociados a la contaminación ambiental por la combustión de los compuestos con azufre y nitrógeno, pues la reacción de combustión de éstos produce SO_x y NO_x , respectivamente.

En la Tabla 2.1.1 se describen algunos petróleos crudos de acuerdo a sus propiedades físicas y químicas tales como los grados API (relacionada con la densidad) y el contenido de azufre y nitrógeno [4]. Los grados API dan una idea de las características para la destilación del petróleo, que determinará qué tanto se puede obtener de productos útiles como la gasolina, queroseno, etc. Si el número de grados API es pequeño, como en el caso del crudo venezolano, los productos que se pueden obtener por un volumen definido son menores que los comparados con el petróleo malayo.

2. Antecedentes

Se puede observar que el petróleo mexicano (crudo Maya) se encuentra entre los crudos más pesados (22 grados API) y que tienen mayor porcentaje de compuestos con S (3.4) y N (0.32). Este hecho se ve reflejado en el precio que alcanza la mezcla mexicana de petróleo en la bolsa, que siempre se cotiza a un valor menor que el petróleo Brent. La necesidad de incrementar el valor de nuestros recursos naturales es una motivación importante para la búsqueda de alternativas dirigidas al mayor aprovechamiento de los mismos, por lo que se deben desarrollar metodologías más eficientes para agregarle valor a los crudos con los que se cuenta en nuestro país.

Tabla 2.1.1 Propiedades de algunas petróleos crudos que se comercializan actualmente [4].

Petróleo crudo	Grados API	Gravedad específica	Azufre (%p)	Nitrógeno (%p)
Árabe ligero	33.8	0.8560	1.8	0.07
Árabe medio	30.4	0.8740	2.6	0.09
Árabe pesado	28.0	0.8871	2.8	0.15
Athabasca (Canadá)	8.0	1.0143	4.8	0.4
Brent (Mar del norte)	38.3	0.8333	0.37	0.10
Boscan (Venezuela)	10.2	0.9986	5.3	0.65
Ekofisk (Noruega)	37.7	0.8363	0.25	0.10
Henan (China)	16.4	0.9567	0.32	0.74
Kuwait	31.4	0.8686	2.5	0.21
Maya (México)	22.2	0.9206	3.4	0.32
Tapis Blen (Malasia)	45.9	0.7976	0.03	0.00
West Texas	39.6	0.8270	0.34	0.08

2.2. Hidrodesulfuración

Los compuestos con azufre presentes en el petróleo son compuestos orgánicos que se han formado a través de muchos años por procesos de descomposición de la materia orgánica, que quedó incorporada en los yacimientos desde tiempos remotos. Estos compuestos presentan como generalidad un enlace C-S, el cual puede ser alifático o aromático, el primero más fácil de romper que el segundo.

El proceso de hidrodesulfuración (HDS) consta de una reacción química a través de la cual el azufre que se encuentra en los compuestos del petróleo se elimina en presencia de un catalizador heterogéneo e hidrógeno, regularmente se realiza a presión y temperatura elevadas, de acuerdo con la siguiente reacción:



El grupo R en la reacción (1) será de mucha importancia para la eliminación del azufre de los compuestos orgánicos. Si el grupo R provoca que el enlace (\sim) sea muy estable, el S será difícil de eliminar de los compuestos que se encuentran en los combustibles. Las estructuras químicas de los compuestos presentes en el petróleo se muestran en la Figura 2.2.1. Los compuestos más difíciles de eliminar, en orden creciente son: los derivados de mercaptanos, disulfuros, tiofeno (T), seguidos del benzotiofeno (BT) y por último el dibenzotiofeno (DBT). Los derivados con sustituyentes alquilo de los compuestos mencionados anteriormente muestran una reactividad dependiente de la posición en que se encuentren enlazados los sustituyentes alquílicos.

La dificultad de eliminar al azufre de los compuestos aromáticos está relacionada con la estabilidad que poseen los compuestos derivados del tiofeno ante la ruptura del enlace C-S. Los compuestos aromáticos poseen la característica de presentar deslocalización electrónica de los electrones π en todo el anillo aromático, lo que les da mayor estabilidad. Los derivados del tiofeno tienen al S unido a dos átomos de carbono (C_{ar}) dentro de un ciclo aromático, la primera ruptura del enla-

2. Antecedentes

ce $C_{ar}-S$ debe ser la más difícil por la energía de estabilización por resonancia. Los electrones del orbital p del S participan en la deslocalización electrónica para tener anillos aromáticos que satisfagan la regla de Hückel ($\pi = 4n + 2$). Los compuestos aromáticos más condensados tienen el S unido a enlaces $C_{ar}-S$ más estables, por los anillos de benceno adyacentes.

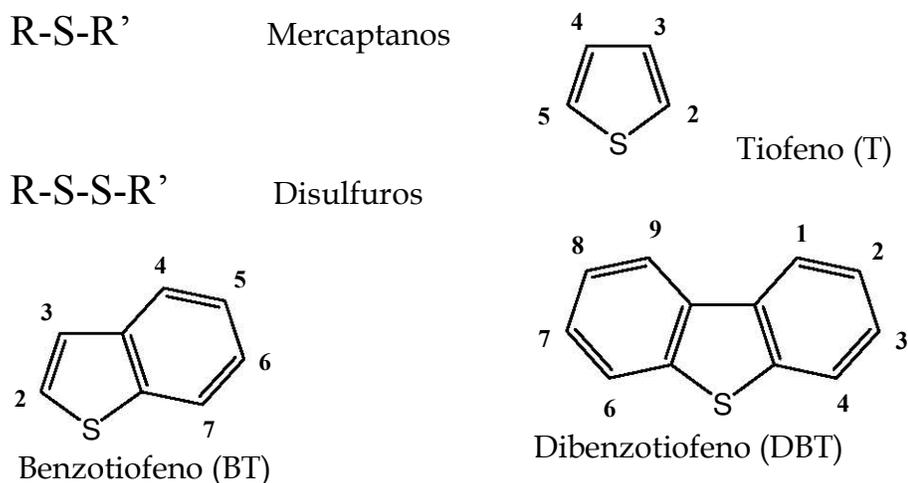


Figura 2.2.1. Estructuras químicas de los compuestos orgánicos azufrados presentes en el petróleo.

En la Figura 2.2.2 se puede apreciar la distribución de compuestos que contienen tres diferentes tipos de combustibles, los cuales se encuentran presentes de acuerdo a la densidad de la fracción del petróleo [5]. Para eliminar los compuestos azufrados y producir combustibles de bajo contenido de azufre se han desarrollado varios procesos. El proceso de HDS es uno de los más utilizados en la industria de la refinación desde hace más de 70 años para eliminar al azufre de las fracciones del petróleo. Este proceso se empezó a implementar extensivamente por la necesidad de tratar al petróleo crudo extraído de los pozos que contiene compuestos con azufre. Las prácticas implementadas en la industria petroquímica han cambiado constantemente como una respuesta a los requerimientos en el contenido de azufre permitido en los combustibles por las legislaciones vigentes [6]. A medida que se va extrayendo el petróleo de los yacimientos con el tiempo se cuenta con crudos

2. Antecedentes

más pesados, con mayor contenido de azufre y su tratamiento exige condiciones más severas para eliminarlo.

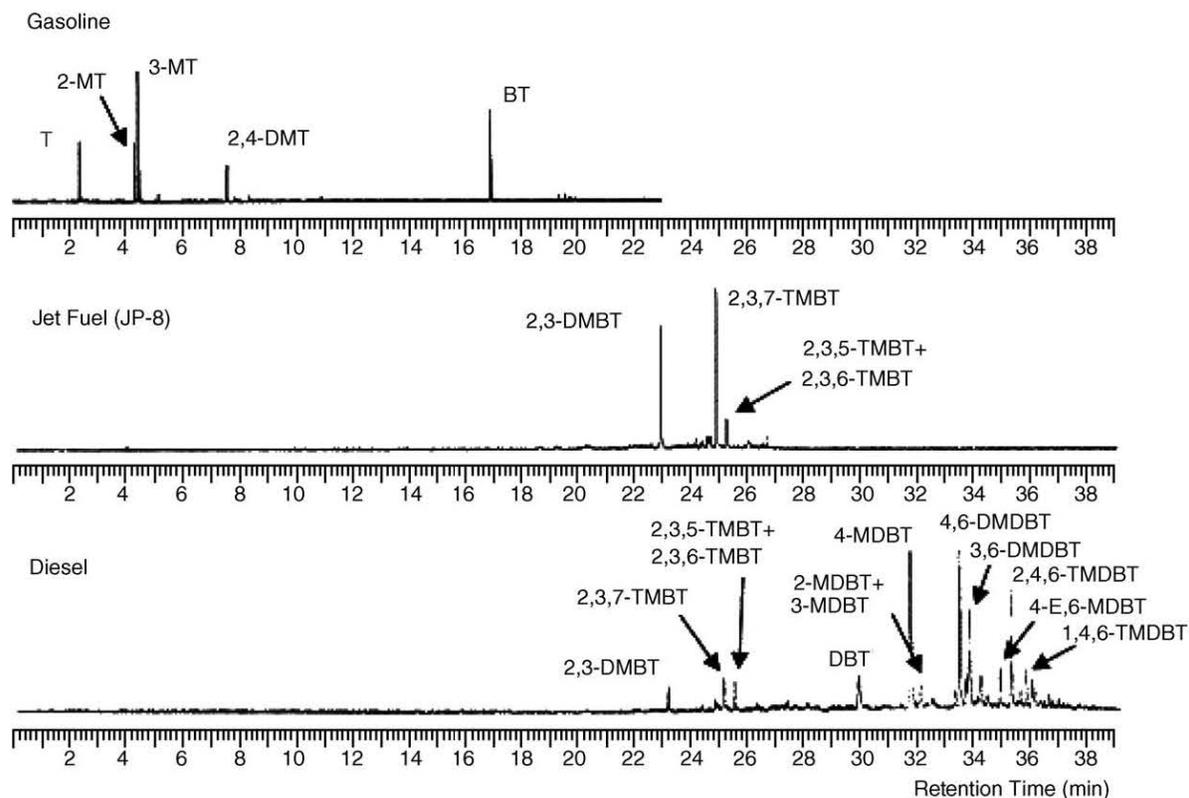


Figura 2.2.2. Cromatogramas de compuestos con azufre presentes en gasolina, turbosina y diesel comerciales [5].

Los compuestos azufrados exhiben diferentes rapidezces de reacción para la ruptura del enlace C-S, los que reaccionan más lento, por esta razón, se consideran compuestos poco reactivos o refractarios en las condiciones de HDS utilizadas. Las constantes de rapidez en la HDS de los derivados del tiofeno muestran una tendencia en la Tabla 2.2.1 para un catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ a 300 °C y 71 atm. Los compuestos con más anillos aromáticos condensados son los menos reactivos. El dibenzotiofeno y sus derivados alquilados son los más difíciles de eliminar en el proceso de HDS.

2. Antecedentes

Tabla 2.2.1. Reactividades de compuestos aromáticos con azufre sobre un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ [7].

Reactivo	Constante de pseudo-primer orden de HDS (L/g _{cat} S)
Tiofeno	1.38×10^{-3}
Benzotiofeno	8.11×10^{-4}
Dibenzotiofeno	8.11×10^{-5}

En un estudio reciente se dio una explicación al carácter refractario de las moléculas azufradas [8], relacionándolo con la afinidad protónica y el orbital ocupado de mayor energía (**HOMO**), éste muestra la deslocalización electrónica en los anillos, que se puede observar en la Figura 2.2.3. Los tres compuestos presentan deslocalización electrónica en los anillos. Se puede observar que la condensación de los anillos de benceno produce una mayor localización electrónica sobre el átomo de azufre conforme se va incrementado el número de anillos bencénicos, siendo notable en el benzotiofeno (BT) y el dibenzotiofeno (DBT).

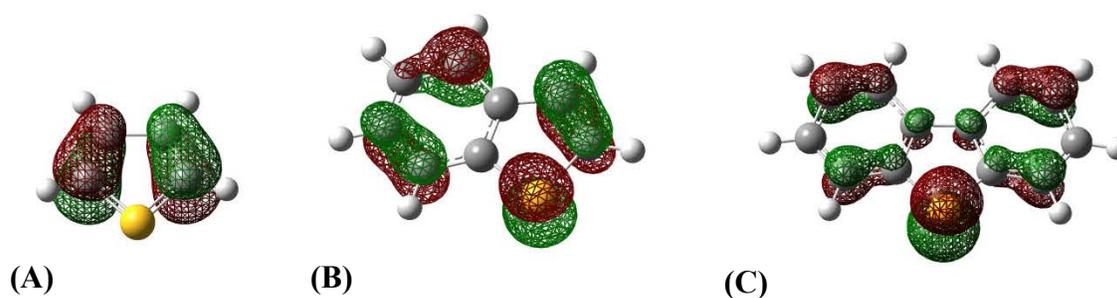


Figura 2.2.3. HOMO de (A) tiofeno, (B) benzotiofeno y (C) dibenzotiofeno.

Los compuestos orgánicos con azufre más difíciles de eliminar son los derivados del DBT. Estos compuestos se encuentran presentes en la gasolina y el diesel, y dependiendo del número y la posición de los sustituyentes alquílicos, será su proporción en cada fracción. Los compuestos con sustituyentes alquilos en las posiciones 4 y 4,6 del DBT son los menos reactivos en las condiciones de HDS conven-

2. Antecedentes

cionales; esto está relacionado con la geometría y volumen de los grupos alquilo, lo cual se ve reflejado en las reacciones involucradas en la eliminación del azufre. En general, la HDS transcurre a través de dos rutas que se muestran en la Figura 2.2.4: la hidrogenación de los anillos laterales del benceno, conocida como ruta de hidrogenación (HID) y la hidrogenólisis, conocida como ruta de desulfuración directa (DSD). El compuesto menos reactivo, con metilos en las posiciones 4 y 6, reacciona preferentemente por la ruta de HID y muy poco por la ruta de hidrogenólisis. En la Tabla 2.2.2 se pueden observar los valores de las constantes de rapidez de pseudo-primer orden para el DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT) y 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La constante total de HDS tiene casi la misma contribución de la constante de hidrogenación para los tres compuestos, lo que se modifica considerablemente es la constante de rapidez de la ruta de hidrogenólisis, muy cuantitativa para el DBT y muy lenta para el 4-MDBT y el 4,6-DMDBT.

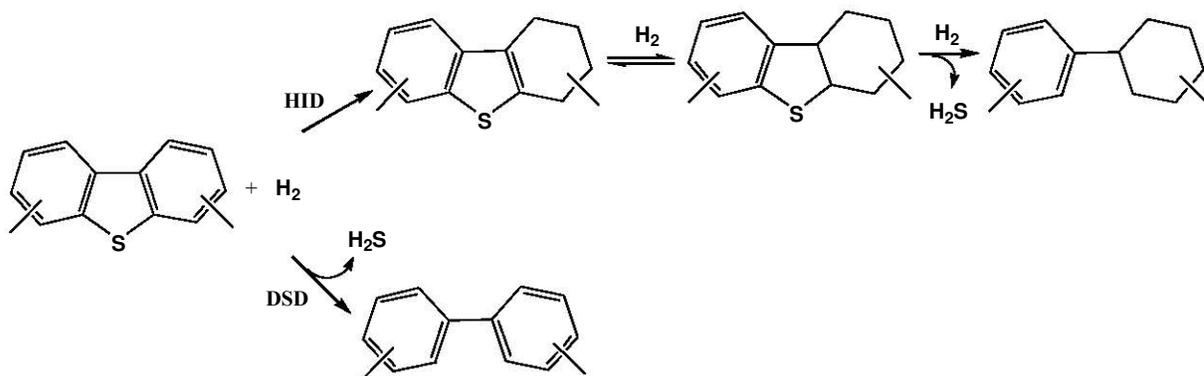


Figura 2.2.4. Rutas de reacción de los alquildibenzotiofenos, HID = hidrogenación, DSD = desulfuración directa.

2. Antecedentes

Tabla 2.2.2. Constantes de rapidez de pseudo-orden uno del DBT, 4-MDBT y 4,6-DMDBT en presencia del catalizador CoMo/Al₂O₃ a 350 °C y 50 bar de H₂ [9].

Reactivo	Constante de rapidez hidrogenólisis (h ⁻¹)	Constante de rapidez hidrogenación (h ⁻¹)	Constante de rapidez total de HDS (h ⁻¹)
DBT	123	15	138
4-MDBT	26	15	41
4,6-DMDBT	6	11	17

El objetivo de la HDS es eliminar al azufre por cualquiera de las dos vías, pero al conocer cómo reaccionan las moléculas se puede dirigir la reacción hacia un producto deseado, y estará relacionado con el catalizador utilizado y la reactividad del compuesto, esto se conoce como selectividad. Los compuestos orgánicos azufrados, en función de su estructura química, reaccionarán por una u otra ruta, y también dependerá del catalizador empleado. El azufre presente en el 4,6-DMDBT tendrá que eliminarse por la ruta de HID, mientras que el DBT puede eliminarse por ambas rutas cuantitativamente. La modificación de selectividad de los catalizadores es un tema muy importante en catálisis para dirigir la reacción hacia un producto deseado frente a otros.

La ruta de eliminación del azufre está relacionada con el modo de adsorción de las moléculas en la superficie del catalizador. Los compuestos aromáticos pueden adsorberse de dos formas: la adsorción π (plana), en la cual los electrones π de los anillos aromáticos interactúan con los orbitales vacíos de los metales superficiales del catalizador, y la adsorción σ (perpendicular), donde el heteroátomo con electrones localizados se une directamente a un átomo metálico de la superficie [10]. El modo de adsorción depende de varios factores tales como la cantidad de sitios activos disponibles, la concentración de los reactivos, la presencia de otros compuestos que puedan competir por los sitios, la composición química de la fase activa, soporte, etc. Si hay muchos sitios disponibles, los compuestos aromáticos se adsorberán en forma plana porque es más exotérmica debido a que más de dos

2. Antecedentes

átomos interactúan, los anillos aromáticos contienen entre 5 átomos (tiofeno) y 6 átomos (benceno) y la superficie del catalizador, por cada anillo, requiere de un átomo metálico superficial; pero si el número de sitios activos es limitado, será prioritariamente por la interacción entre dos átomos (la adsorción perpendicular), es decir, el heteroátomo del compuestos orgánico y un átomo de la superficie catalítica [11]. Los derivados alquílicos del DBT se adsorben de los dos modos, como se muestra en la Figura 2.2.5, los compuestos menos reactivos son los que menos densidad electrónica comparten con la superficie del metal [12].

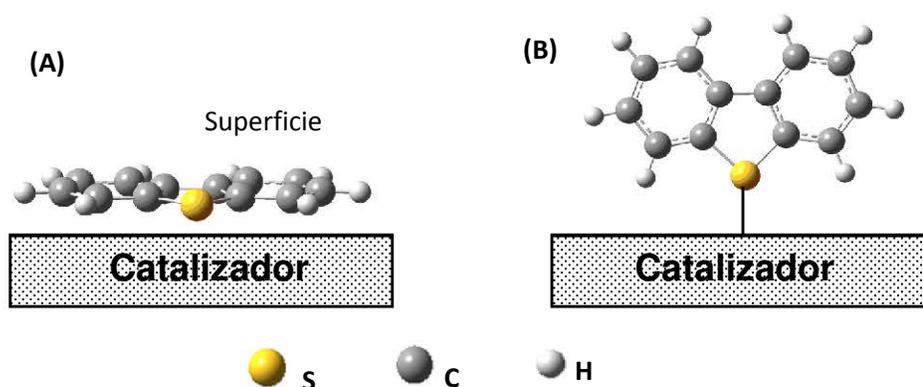


Figura 2.2.5. Modos de adsorción del DBT en catalizadores heterogéneos, (A) adsorción plana (ó π), (B) adsorción perpendicular (ó σ).

2.3. Catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración

Los catalizadores heterogéneos usados en HDS están compuestos por una fase activa, un promotor y un soporte, en ocasiones se incluyen aditivos como P o B. Las fases activas son metales de transición en estados de oxidación cero o como sulfuros, carburos o nitruros. Los soportes usados comúnmente son: Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2 , SiO_2 , MgO , Nb_2O_5 , carbón, zeolitas, nanotubos de carbono, etc. [13]

Los catalizadores heterogéneos que más se han empleado en HDS son sulfuros de metales de transición (SMT) como fase activa. Entre ellos se presentan diferencias debidas a factores como posición en la tabla periódica. Así, los metales de

2. Antecedentes

los períodos 5 y 6 son los más activos. Las tendencias en la actividad de distintos metales de transición para la conversión del DBT se puede observar en la Figura 2.3.1. Por la forma de ésta curva de distribución periódica, a esta gráfica se le conoce como curva de volcán. Los máximos se presentan en las familias 8 y 9 de la tabla periódica y principalmente los periodos 5 y 6 [14].

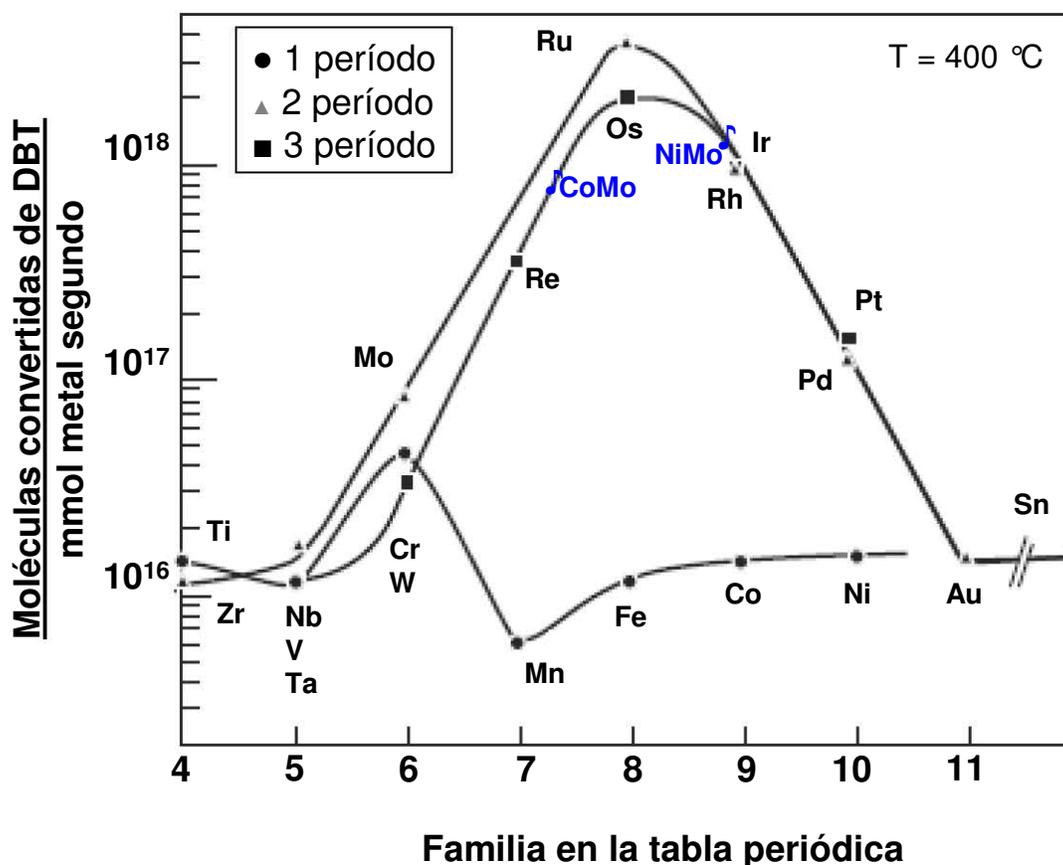


Figura 2.3.1. Curva de volcán para la conversión de DBT por sulfuros de metales de transición (SMT)[14].

Una tendencia lineal entre los sulfuros se obtiene con el porcentaje de carácter d en los orbitales del metal y está relacionado con la capacidad de participación de estos orbitales en la formación de enlaces con los electrones en orbitales p del azufre del DBT. De acuerdo con el principio de Sabatier, es posible ordenar los SMT por la energía de interacción entre el átomo de azufre y el metal en la fase ac-

2. Antecedentes

tiva. Este principio establece que para que una reacción catalítica sea favorable, las interacciones entre la fase activa y los adsorbatos deben ser tan fuertes como para que se efectúe la reacción, pero no tanto como para que la adsorción domine al proceso. Los metales más activos serán los que presenten una energía óptima y se encontrarán a la mitad en el intervalo desde defecto y exceso de interacción [15, 16].

El sulfuro más activo en conversión del DBT es RuS_2 , este metal es costoso y contaminante potencial del medio ambiente, lo que implicaría cuestionar su eficiencia en el proceso empleándolo como catalizador. Los sulfuros que le siguen también son caros. Ello llevó a buscar combinaciones que propiciaran conversión elevada con catalizadores de bajo costo. Las combinaciones entre los metales que convierten al DBT con mucha eficiencia se encontraron usando como fases activas al MoS_2 y WS_2 y como promotores al NiS y CoS . La eliminación del azufre con estas combinaciones es muy comparable con la que se obtiene usando sulfuros de rutenio u osmio, pero con menor costo y sin riesgos de toxicidad.

2.3.1. Catalizador (Ni, Co)- MoS_2 soportado

Los catalizadores más usados en el HDT son sulfuros de Mo o W soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (gamma-alúmina) y promovidos por Ni o Co. La gamma-alúmina sirve como soporte por un balance apropiado en sus propiedades, tales como área superficial (200-300 m^2/g), tamaño de poro controlado (120-130 Å), buena dispersión de los metales sulfurados, estabilidad mecánica y térmica, manejo inocuo y bajo costo. La preparación de los catalizadores se realiza impregnando por volumen de poro los metales al soporte. Primero se incorpora el precursor de Mo (12-20 % p/p, porcentaje para obtener al Mo disperso en la alúmina) y luego se adiciona el precursor del promotor Ni o Co (1-5 % p/p). El catalizador impregnado se calcina en atmósfera de aire (400-600 °C) y luego se sulfura en una atmósfera que contiene H_2S e hidrógeno (350-500 °C) para su utilización en la HDS.

2. Antecedentes

La estructura del catalizador y la posibilidad de localización del promotor (Ni ó Co) incorporado se muestran en la Figura 2.3.2. La fase activa para los catalizadores es MoS_2 y las fases promovidas se designan como $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$. Los catalizadores comerciales en ocasiones pueden contener partículas aisladas de $\text{Ni}(\text{Co})\text{S}$ y $\text{Ni}(\text{Co})/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, las cuales no son activas y disminuyen el número de átomos metálicos participantes en la HDS. Las fases $\text{Ni}(\text{Co})\text{MoS}$ consisten en cristalitas pequeños agrupados en pilas de S y $\text{Ni}(\text{Co})\text{Mo}$ [17].

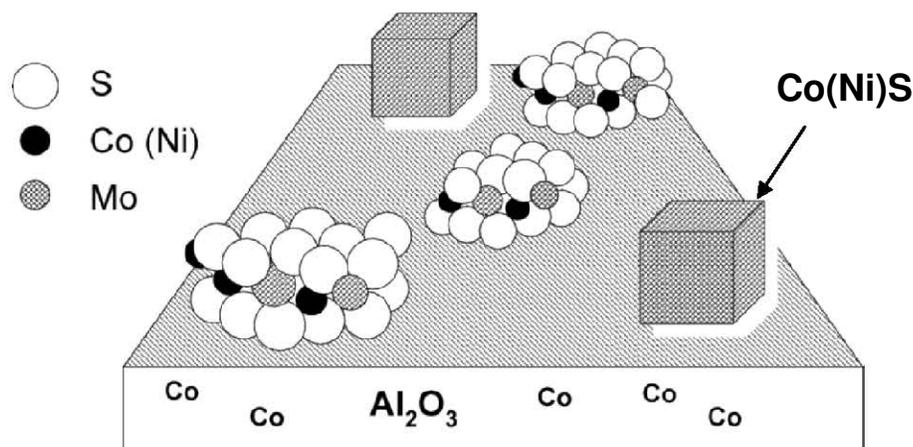


Figura 2.3.2. Estructura del catalizador $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [17].

Para dilucidar la estructura de los catalizadores MoS_2 soportados, se han hecho estudios de microscopía electrónica. La estructura más aceptada para el cúmulo de MoS_2 en los catalizadores soportados es la hexagonal con un borde de azufre y otro de molibdeno, proveniente de estudios hechos con microscopía de tunelaje (STM). En sustratos de Au (111) se ha revelado la morfología a escala atómica del MoS_2 con geometría triangular [18]. En soportes más comunes como el grafito se ha observado un arreglo en forma hexagonal [19], corroborando los bordes y la presencia de defectos en la estructura que se designan como vacancias donde se puede adsorber el compuesto orgánico para desulfurarse.

2. Antecedentes

Como se puede observar en la Figura 2.3.3, el MoS_2 soportado posee dos propiedades morfológicas importantes: la longitud y el apilamiento. Los cristalitas de MoS_2 tienden a formar pilas que unen a varios cristales por medio de fuerzas de van der Waals entre sí. Estos presentan una distribución promedio de longitud y apilamiento que dependerá de varios factores como son la composición química del soporte, el promotor empleado, aditivos incluidos, etc. El tamaño promedio es importante porque será una de las propiedades de los materiales catalíticos que se pueden relacionar con el desempeño de los mismos.

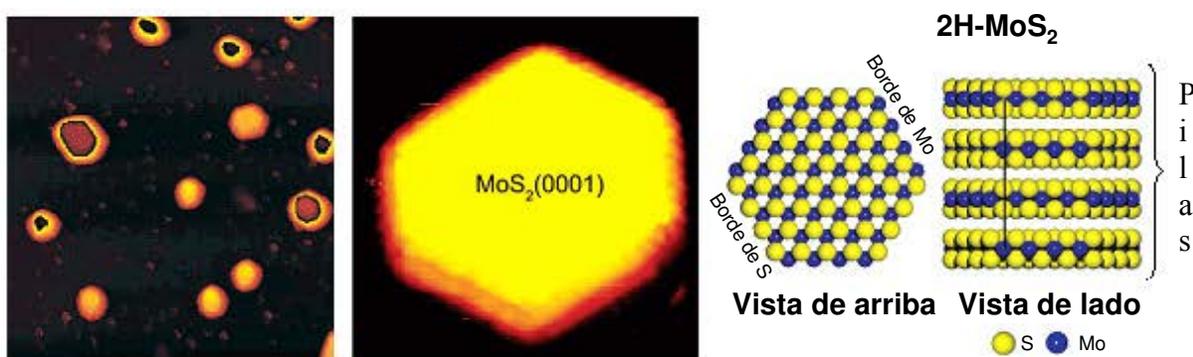


Figura 2.3.3. Estructura de la fase activa MoS_2 soportada en grafito dilucidada por STM [19].

El mecanismo de reacción de HDS del tiofeno, que es la molécula aromática modelo para estudiar las rutas de HID y DSD por las que se elimina el azufre, en el catalizador MoS_2 se ha estudiado a través de STM y cálculos basados en la teoría de funcionales de la densidad (DFT), donde se calcularon las energía de reacción y activación para la ruptura del enlace C-S (Figura 2.3.4) [20].

2. Antecedentes

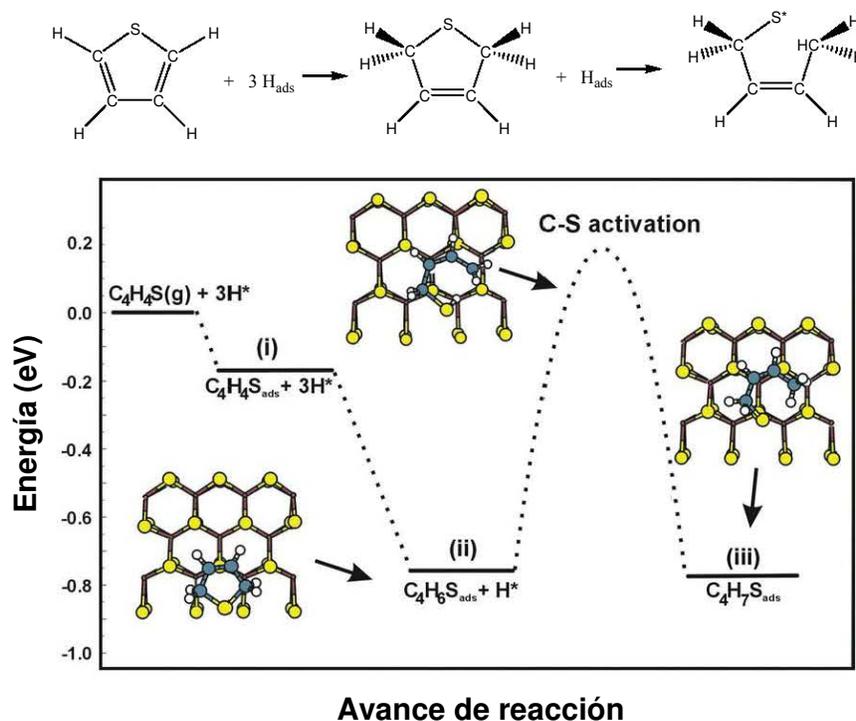


Figura 2.3.4. Mecanismo de reacción de la ruptura del enlace C-S en el tiofeno [20].

Se simuló la adsorción del tiofeno en el borde de Mo y en el de S con dinámica molecular ab-initio, en las condiciones de temperatura y presión reales del proceso de HDS mediante cálculos basados en DFT. Se calcularon las energías de adsorción, de reacción y de activación para la formación de los intermediarios y los productos de cada ruta. Se observó que la ruta de HID se efectúa principalmente en los bordes de Mo, mientras que la ruta de DSD en los bordes de S. Con estos resultados se explican las observaciones experimentales referentes a la preferencia de las moléculas más refractarias, como el 4,6-DMDBT, molécula que reacciona por la ruta de HID, así como la inhibición de catalizadores de la ruta de HID por compuestos básicos nitrogenados. El borde de Mo, tiene mayor área para adsorber moléculas grandes por adsorción plana, como los dibenzotiofenos. El borde de S de los catalizadores tiene átomos de azufre que son más pequeños que los del Mo, en este borde se lleva a cabo la adsorción perpendicular, por esta razón, en estos átomos el impedimento estérico es importante, y como consecuencia el 4-MDBT y el

2. Antecedentes

4,6-DMDBT no reaccionan por DSD. Asimismo se propone la reacción de las moléculas en ambos bordes, en el borde de Mo para HID y una posterior migración para el borde de S para romper el enlace C-S del tiofeno [21].

La HDS de los dibenzotiofenos se ha estudiado a escala atómica por estudios de STM, en condiciones de ultra alto vacío, utilizando MoS₂ sobre sustratos de Au(111), que como se mencionó anteriormente, en estas condiciones se producen nanocúmulos triangulares. Para estudiar el modo de adsorción y la reactividad del DBT y 4,6-DMDBT, se tomó un nanocúmulo triangular de 10 átomos de Mo por lado, se pretrató con H₂ y se adsorbió el DBT.

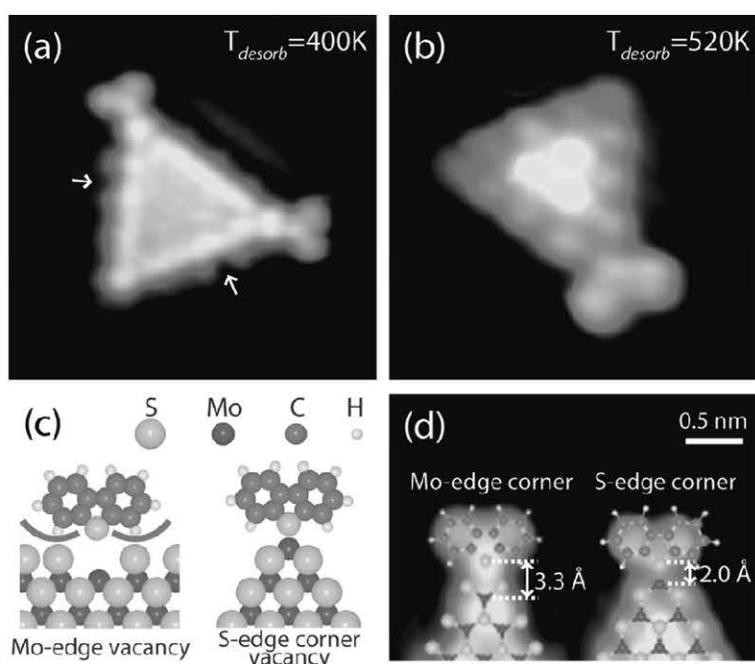


Figura 2.3.5. Adsorción de DBT en nanocúmulos de MoS₂ después de exponerlos a hidrógeno atómico. (a) Largo ($n=10$) borde de Mo después de exponerlos a H₂ y DBT ($56 \times 56 \text{ \AA}^2$). (b) Pequeño ($n=4$) borde de S después de exponerlos a H₂ y DBT ($25 \times 25 \text{ \AA}^2$). (c) Configuración de adsorción en ambos bordes. (d) STM de alta resolución con el DBT adsorbido en las esquinas.

En la Figura 2.3.5 se muestran las geometrías de adsorción. El DBT se adsorbió en las esquinas de los dos bordes de los triángulos por adsorción σ , se puede observar la molécula adsorbida en las esquinas por el átomo de S. Bajo las mismas

2. Antecedentes

condiciones se hicieron experimentos con el 4,6-DMDBT y no se observó la presencia de la molécula orgánica adsorbida, con esto se explica la nula adsorción en las esquinas de S debida a los metilos adyacentes [22].

La adición del promotor Ni o Co modifica la morfología de los cristalitas de MoS_2 . Los promotores se adicionan en los bordes de los cristalitas, estas estructuras se han establecido por estudios de EXAFS, espectroscopía Mössbauer y STM. La geometría y coordinación del níquel y cobalto es distinta a la del molibdeno, por lo que los cristales se modifican. El cobalto se incorpora preferentemente al borde de azufre en las condiciones normales de sulfuración de los catalizadores de HDS [23]. La adición del Ni también modifica la estructura del MoS_2 , el cual se une con mayor proporción al borde metálico [24]. Las estructuras de NiMoS y CoMoS se han esclarecido por estudios recientes de STM, DFT [25] y STEM [26], el NiMoS presenta dos tipos de estructuras. En la Figura 2.3.6 se presentan los cristalitas de los catalizadores promovidos, observándose la incorporación de los promotores a los bordes de azufre, el Ni presenta dos tipos de estructuras, en la tipo B, el Ni distorsiona sustancialmente la morfología hexagonal.

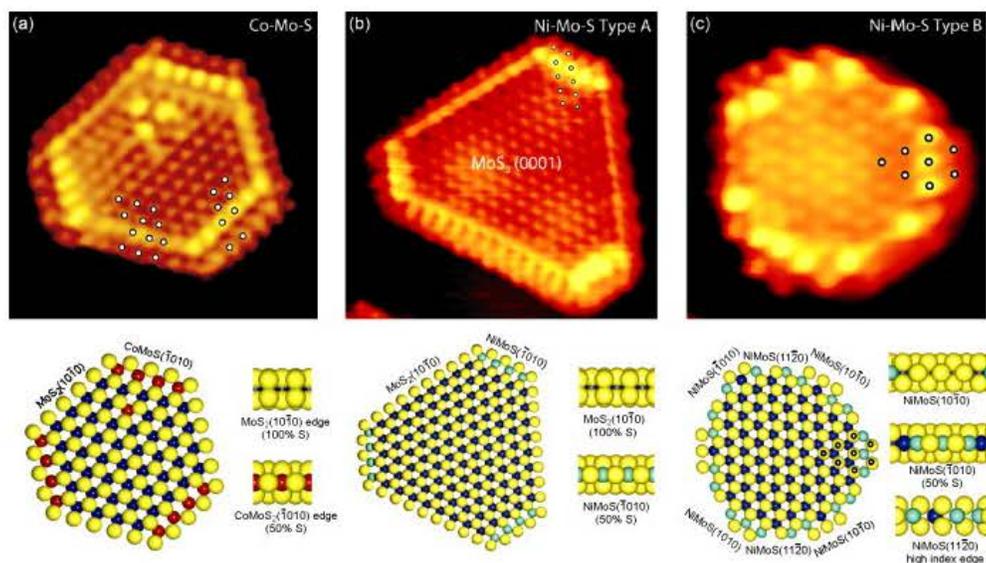


Figura 2.3.6. Arriba: Imágenes de STM resueltas a nivel atómico para nanocúmulos de CoMoS (a) y NiMoS (b = tipo A y c = tipo B). Abajo: Cúmulos calculados por DFT [25].

2. Antecedentes

Además de los cambios morfológicos en el MoS_2 por la adición del promotor, la preferencia por las rutas de eliminación de los compuestos con azufre se modifica sustancialmente. Ambos promotores incrementan la ruptura del enlace C-S, pero en diferentes proporciones. El Ni promueve una proporción apropiada entre las reacciones de la ruta de HID y la de DSD, los compuestos prehidrogenados prevalecen frente a los de hidrogenólisis, mientras que el Co incrementa en gran medida la ruta de DSD. Las constantes de rapidez para catalizadores NiMo [27] y CoMo [28] soportados en alúmina en la HDS del DBT se muestran en las Figuras 2.3.7 y 2.3.8, respectivamente.

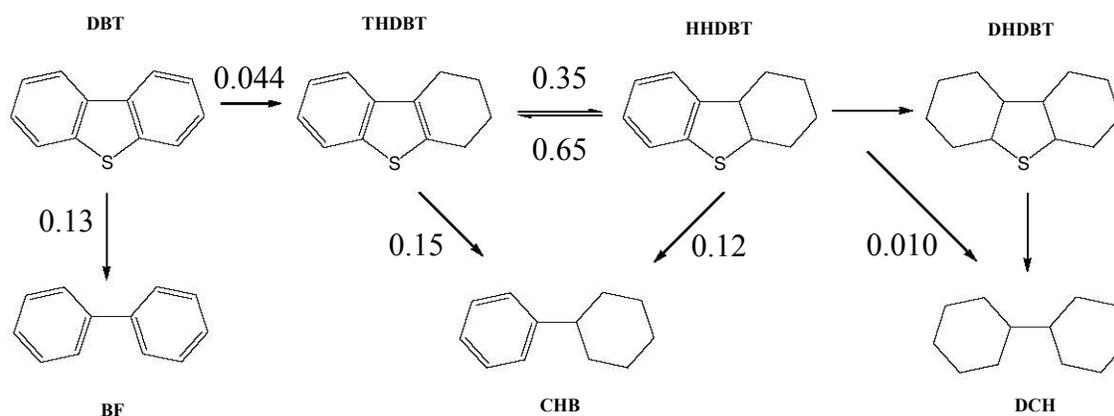


Figura 2.3.7. Constantes de rapidez en (mol/g_{cat} min) en la red de reacciones del HDS del DBT con un catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ a 300 °C [27].

Como se puede observar, la constante de rapidez para la reacción DBT → BF en presencia de los catalizadores CoMo es mayor que la obtenida al usar catalizadores NiMo. En cambio, la formación del HHDBT es más favorable en los catalizadores NiMo. Para el catalizador CoMo la reacción reversible es diez veces mayor, por lo que el THDBT produce CHEB. Las diferencias observadas en la selectividad los hacen que sean promotores más utilizados selectivamente en las fracciones de petróleo que se requieran desulfurar. Para la fracción donde se obtiene la gasolina, se utilizan comúnmente catalizadores CoMo, mientras que para la fracción de

2. Antecedentes

donde se obtiene el diésel se opta por los catalizadores NiMo, debido a la presencia de los compuestos más refractarios como el 4-MDBT y 4,6-DMDBT, que reaccionan mayormente por la ruta de hidrogenación.

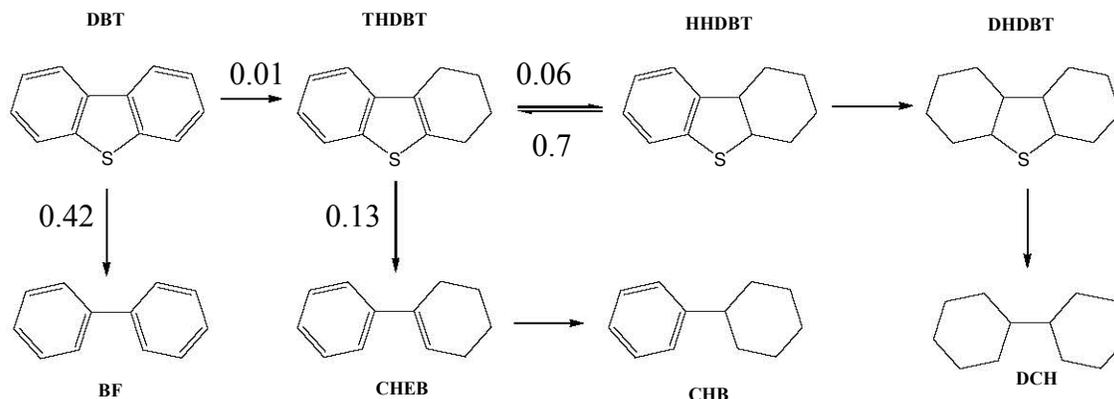


Figura 2.3.9. Constantes de rapidez en (mol/g_{cat} min) en la red de reacciones del HDS del DBT con un catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ a 300 °C [28].

2.4. Catalizadores heterogéneos preparados con ligantes para hidrodesulfuración

2.4.1. Preparación de catalizadores heterogéneos

La preparación de catalizadores heterogéneos es un área de estudio amplia donde coexisten diversos factores y disciplinas como la ciencia de materiales, la Fisicoquímica, la Química inorgánica, entre otras [29]. Los compuestos principales involucrados en la preparación de catalizadores heterogéneos son un metal de transición que funciona como fase activa o promotor y soportes óxidos, zeolitas, carbón, etc. El diseño de catalizadores requiere del manejo correcto de una serie de estrategias enfocadas al mejoramiento de los procesos catalíticos, teniendo en cuenta las condiciones en las que se realiza el proceso, los costos de operación, el tiempo de vida del catalizador, los residuos que genera, etc.

2. Antecedentes

El método de impregnación incipiente es el más usado industrialmente en la preparación de catalizadores heterogéneos. El proceso de preparación se ilustra en la Figura 2.4.1.

Durante la impregnación de los metales al soporte ocurren tres fenómenos principalmente: flujo capilar de la disolución hacia el cuerpo del catalizador, difusión del ión metálico hacia la interfase sólido-líquido y adsorción de estos iones en las paredes de los poros del soporte. Como resultado, dependiendo de la importancia relativa de cada fenómeno, se obtienen diferentes macrodistribuciones de las especies activas a lo largo del cuerpo del catalizador después de la impregnación, secado o el tratamiento térmico [30].



Figura 2.4.1. Esquema de preparación de catalizadores por el método de impregnación incipiente. Los poros del soporte se llenan con disolución después de la impregnación (en azul). El catalizador final se muestra en gris indicando que la fase activa se depositó [30].

Una de las alternativas para el mejoramiento de los catalizadores soportados puede realizarse modificando la disolución de impregnación en la que se encuentran los metales que se depositarán en el soporte. Por ello, es importante conocer cuáles son los equilibrios que se pueden presentar durante la preparación de catalizadores heterogéneos, en la disolución de impregnación y en la superficie del soporte. Generalmente, las fases activas provienen de iones de metales de transición (IMT) en disolución acuosa. La incorporación de los metales en el volumen de poro involucra varios procesos relacionados con la interacción entre el metal (M) y la

2. Antecedentes

superficie del soporte (Sop), que ocurren en la interfase líquido-sólido. El panorama de posibilidades en la preparación de catalizadores soportados en óxidos se esquematiza en la Figura 2.4.2 [31].

Con un control cuidadoso de los parámetros de preparación, se pueden obtener iones de metales de transición estables en la disolución (I en Figura 2.4.2), en la región externa a la interfase, en la interfase del soporte (modelos II-IV, Figura 2.4.2) las interacciones estarán gobernadas por la naturaleza química del soporte y el pH de la disolución de impregnación en el caso II. En la interfase sólido-líquido se pueden presentar tres casos, donde el IMT interactúe con el soporte por puentes de hidrógeno (II), interacciones débiles, o que los OH superficiales se carguen negativamente (III), esto es posible en pH superiores al punto isoeléctrico (PIE) del soporte, y se establezca una interacción electrostática entre el soporte y el metal o bien que el soporte desplace a los ligantes unidos al M y forme directamente enlaces covalentes con el soporte (IV), que será la interacción más fuerte.

El ligante (L) que coordina al metal durante su incorporación al soporte, afecta la naturaleza y la fuerza de la interacción M-Sop. El uso de ligantes presenta varios aspectos inherentes a su estructura química y electrónica, que se deben considerar con atención.

El tipo de ligante (moléculas neutras o aniones) determina la carga del complejo del metal de transición y por lo tanto las condiciones del soporte e intervalo de pH en el que se impregnan los metales. El volumen del ligante tenderá a apantallar y disminuir la interacción electrostática entre la superficie cargada y el complejo metálico. Cuando el ligante posee un elemento apropiado, como nitrógeno, oxígeno o hidrógeno, existe la posibilidad de establecer puentes de hidrógeno con la superficie del soporte a través de los grupos oxhidrilos superficiales (Sop-OH). Como se mencionó anteriormente, los ligantes con más de un átomo potencial para coordinar al metal, exhiben un efecto quelato muy marcado y esto contribuirá a la dificultad de desplazar los ligantes y por ende, producirá metales más dispersos. Otro aspecto importante en el uso de ligantes se relaciona con la modificación de

2. Antecedentes

los potenciales redox de algunos metales, como es el caso de la oxidación del cobalto en presencia de ligandos fuertes (Apéndice 1), por el electrón en los orbitales e_g del cobalto, $\text{Co(II)} - 1e^- \rightarrow \text{Co(III)}$.

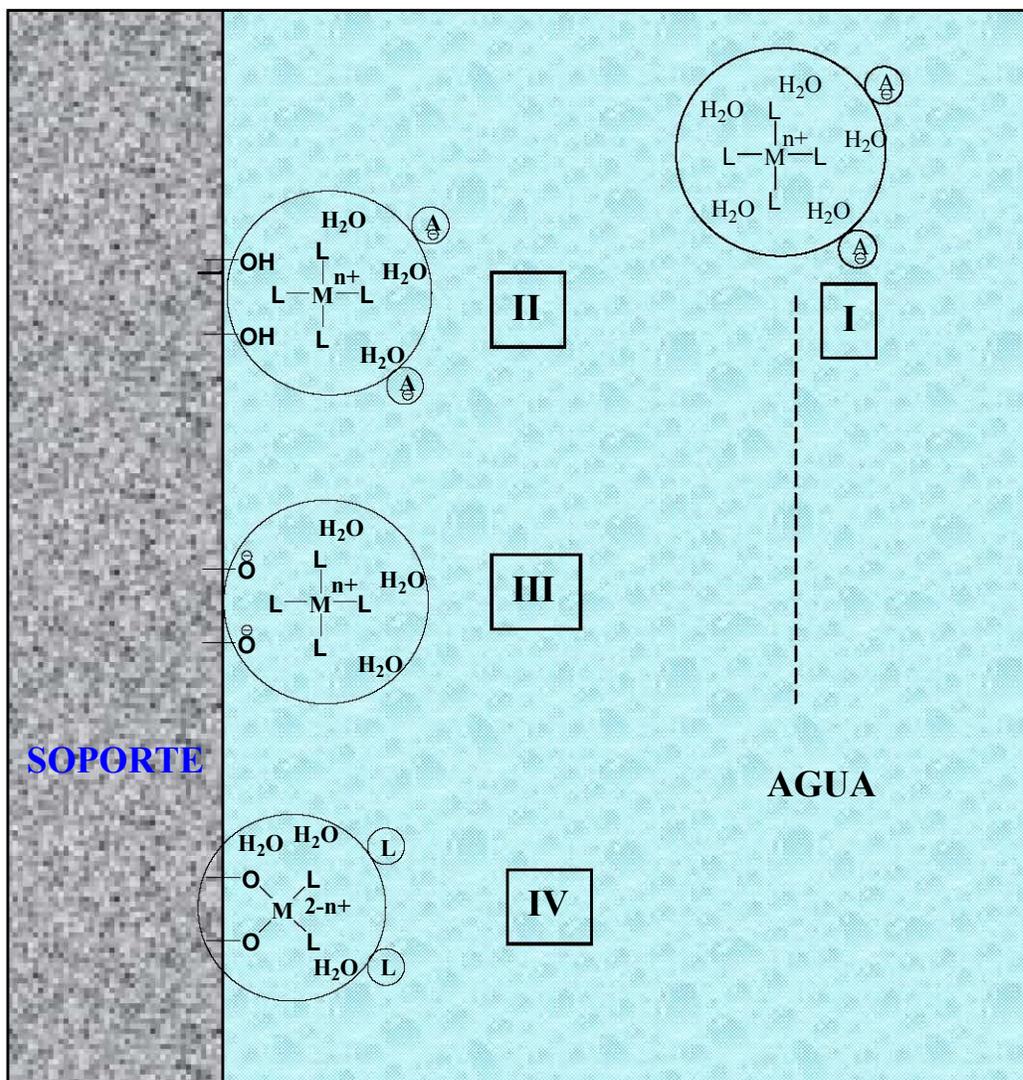


Figura 2.4.2. Modos de interacción entre un IMT en disolución acuosa. (I) Metal (M) coordinado a ligandos (L), en una esfera de solvatación de H_2O , (II) Interacción de los OH superficiales y el M en la esfera de solvatación, (III) Soporte como contracción de la esfera de solvatación con carga negativa, (IV) Unión del M al soporte por enlaces $\text{M}-\text{O}$ [31].

La interacción entre el Ni^{2+} coordinado a diferentes ligandos (aminas) se ha estudiado sistemáticamente para entender mejor los procesos de adsorción de la

2. Antecedentes

química interfacial involucrada. En el SiO₂ amorfo se probaron tres diferentes compuestos de coordinación con aminas, donde la carga eléctrica del compuesto en disolución es la misma, la única diferencia es la estabilidad del compuesto y el ambiente estérico y electrónico en el que se haya inmerso, a un valor de pH = 7.2. Los compuestos fueron [Ni(en)(dien)H₂O]²⁺, [Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺ y [Ni(dien)(H₂O)₃]²⁺, en todos se mantuvo la geometría octaédrica. Para los tres compuestos se obtuvieron curvas de adsorción de tipo Langmuir, lo que indica un proceso de adsorción de los compuestos hasta saturación completa de la monocapa del soporte [32]. En este trabajo se propone la posibilidad de un mecanismo de reconocimiento molecular de un limitado número de sitios superficiales de adsorción, cuyo valor depende del complejo en cuestión, lo cual es justificable en términos de “reconocimiento molecular interfacial”. En el caso de los tres compuestos de coordinación, el ligante que se puede sustituir muy fácilmente por los OH superficiales del SiO₂ es el agua, pero las aminas no son tan susceptibles de sustituir. Debido a la naturaleza de los ligantes y del soporte, se pueden establecer puentes de hidrógeno, los O del SiO₂ pueden establecerlos con los H de los ligantes unidos a los N de las aminas. El compuesto [Ni(en)(dien)H₂O]²⁺ puede interactuar a través de dos átomos de los H del ligante y algún O de la superficie del SiO₂ y formar un enlace entre el Ni y el O del SiO₂. El [Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺ forma dos puentes de hidrógeno por dos H del N de la etilendiamina y dos O superficiales establecen dos enlaces Ni-O. Y por último, [Ni(dien)(H₂O)₃]²⁺ dos H unidos a los N de la dietilentriamina forman puentes de hidrógeno con dos átomos superficiales y tres O del SiO₂ se unen directamente al metal. La formación de los enlaces Ni-O y los puentes de hidrógeno son efectos cooperativos que se presentan con el uso de ligantes, estos procesos se esquematizan en la Figura 2.4.3 [33].

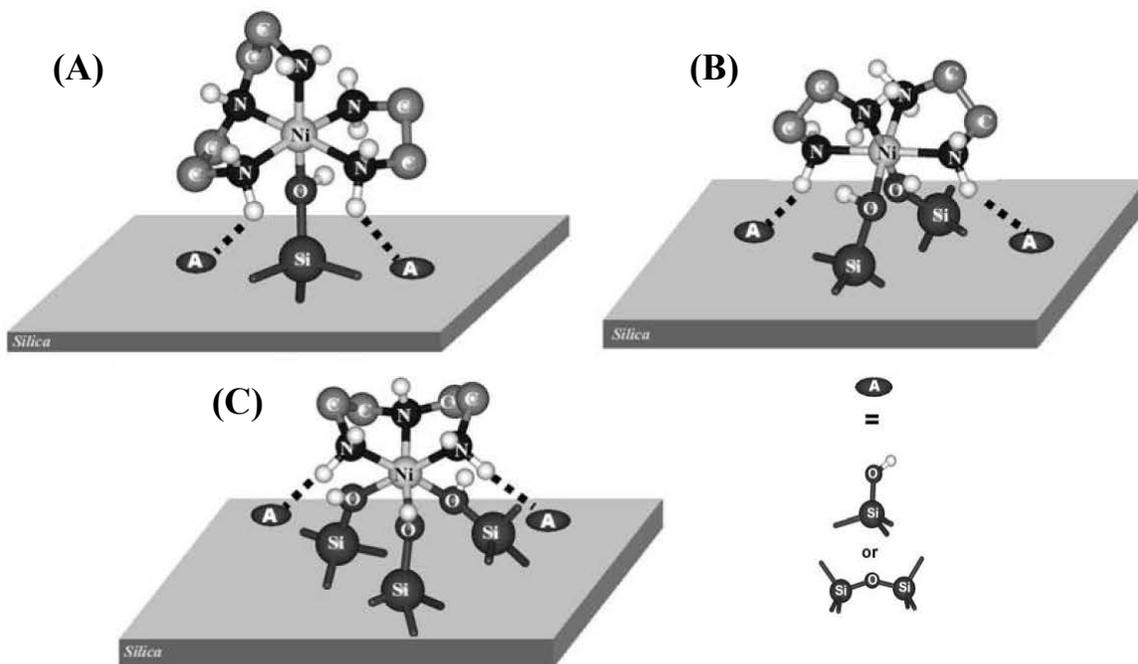


Figura 2.4.3. Posibles modelos para el reconocimiento molecular en la interacción complementaria entre los complejos de Ni(II)-aminas y los sitios superficiales de SiO₂ [33].

El uso de ligantes durante la preparación de catalizadores heterogéneos conlleva diversas reacciones durante el tratamiento térmico en diferentes atmósferas. En atmósfera de aire, los ligantes orgánicos reaccionan con el O₂, a través de la reacción de combustión, liberándose al ambiente CO₂, H₂O y NO_x, mientras que en atmósfera de N₂, se han reportado para ligantes con aminas, la detección de H₂, HCN, HCl, y NH₃, la formación de cada gas es dependiente de la temperatura [34].

2.4.2. Uso de ligantes en catalizadores heterogéneos para hidrodesulfuración

La preparación de catalizadores para HDS es un tema muy relevante en el acontecer científico actual, debido a la necesidad de producir combustibles de ultra bajo azufre [35]. Por este motivo, se han hecho diversas modificaciones a los catalizadores convencionales NiMo y CoMo soportados en γ -Al₂O₃ por la limitación de estos materiales para desulfurar a las fracciones pesadas del petróleo por debajo de

2. Antecedentes

las 15 ppm para su uso en combustibles. Existen diversas alternativas que se han emprendido. Una de ellas es la modificación de los precursores de los metales, cambiando las especies comunes de Ni(II) y de Mo(VI) por compuestos en disolución que permitan mejorar la actividad catalítica.

Una de las técnicas de preparación de catalizadores heterogéneos más empleada es la impregnación por volumen de poro, la cual consiste en disolver a los metales en un disolvente (comúnmente agua) con la concentración adecuada, impregnarlos al soporte y dejar que el disolvente se evapore lentamente, para permitir una distribución homogénea de los metales. Los catalizadores para HDS se preparan con ésta técnica. Después de incorporar los metales al soporte (1) y evaporar al disolvente (2), se calcinan a 500 °C en atmósfera de aire para producir el MoO_3 sólido en la superficie del soporte (3), que es la fase que se convierte al MoS_2 , por la reducción en una atmósfera de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 400 °C (4). Algunas de estas etapas se pueden modificar en intervalos de trabajo apropiados que permitan llegar al MoS_2 activo, que es el objetivo de cada uno de los pasos descritos. Las etapas de preparación de catalizadores para HDT se esquematizan en la Figura 2.4.4.

Impregnación de la fase activa y el promotor

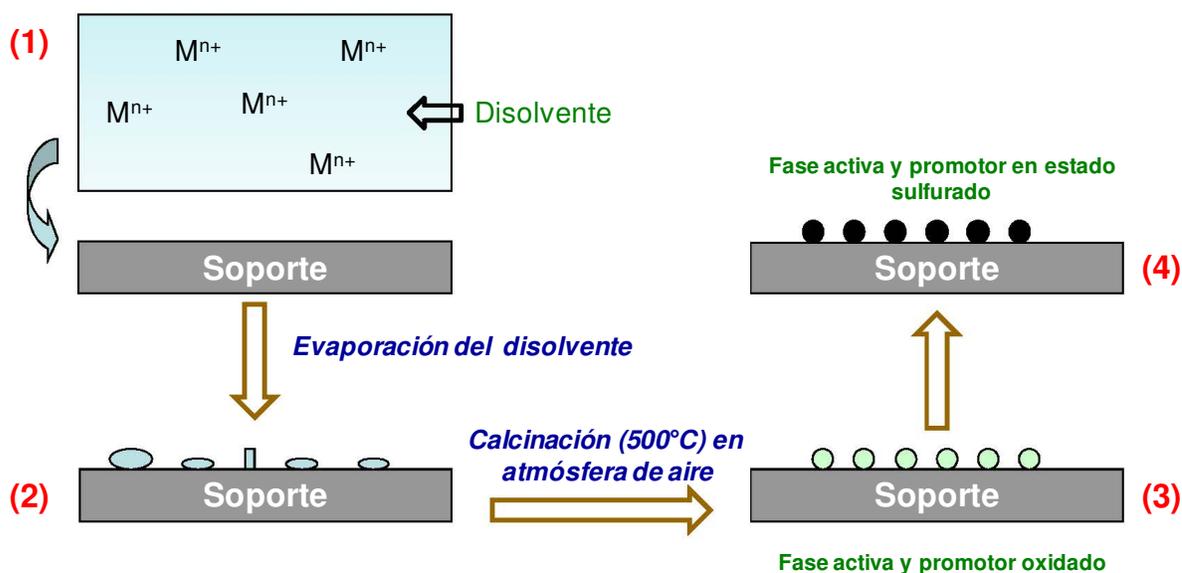


Figura 2.4.4. Etapas de preparación de catalizadores heterogéneos de HDT.

En la Figura 2.4.4 se puede apreciar que el método de preparación de los catalizadores de HDT permite modificar a los precursores que se impregnan al soporte en la primera etapa. Una alternativa es emplear un disolvente donde los precursores de los metales tengan buena solubilidad y que su evaporación los incorpore con buena dispersión al soporte, la otra es buscar otros precursores de los metales en disolución. Desde hace algunos años se ha seguido la segunda alternativa, formando compuestos estables en disolución, esto con el fin de evitar que se aglomeren en el soporte. Para lograr este cometido, se han empleado compuestos de coordinación, que se forman en la disolución antes de impregnarlos. Se han usado ligantes orgánicos como el ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), ácido cítrico (AC), etilendiamina (en), éteres corona, etc.

Los catalizadores preparados con ligantes han dado buenos resultados en la HDS. La Figura 2.4.5 muestra una comparación de catalizadores NiMo soportados en SiO_2 sintetizados con diferentes ligantes, en la cual se puede apreciar el aumento en la actividad catalítica [36].

Hay varias explicaciones que se han dado al incremento de la actividad de los catalizadores preparados en presencia de ligantes. Una de ellas se refiere a la temperatura de sulfuración del promotor y la fase activa. En catalizadores NiMo [37] y NiW [38] soportados en SiO_2 se ha observado que los ligantes (EDTA, CyDTA, NTA) permiten modificar la temperatura de sulfuración del NiO, MoO_3 y WO_3 . El NiO se sulfura a temperaturas relativamente bajas, mientras que las fases activas se reducen y sulfuran a temperaturas superiores. Con el uso de ligantes durante la preparación de los catalizadores NiMo y NiW, se puede retardar la sulfuración del NiO a temperaturas en las que la reducción y sulfuración de la fase activa comienza, favoreciendo la formación de las fases mixtas NiMoS y NiWS, las responsables de la actividad catalítica, observándose incrementos importantes en las constantes de rapidez de la HDS.

2. Antecedentes

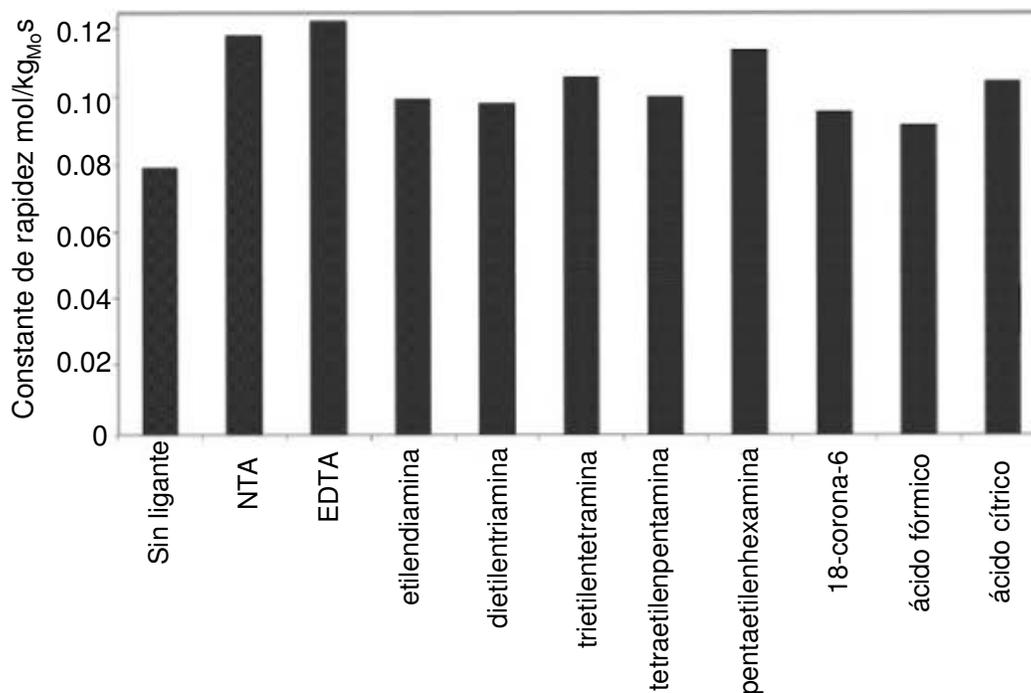


Figura 2.4.5. Constante de rapidez de HDS del tiofeno de catalizadores NiMo/SiO₂ preparados usando diferentes ligantes [36].

En la preparación de catalizadores con compuestos de coordinación es muy importante la naturaleza química del soporte y el área superficial del mismo. Desde un trabajo pionero en esta rama se esclareció la importancia del área superficial específica del soporte en el mejor aprovechamiento de los compuestos de coordinación que se impregnan al soporte [39]. En un trabajo donde se emplearon los soportes: γ -Al₂O₃, γ -Al₂O₃-MgO, SiO₂, los resultados obtenidos muestran que el SiO₂ presenta mejores resultados que el γ -Al₂O₃ cuando se usaron compuestos de coordinación de Co²⁺-EDTA durante la impregnación. Asimismo, se observó que los catalizadores preparados con complejos fueron más activos cuando no se calcinaron que cuando se calcinaron a 500 °C. El soporte combinado γ -Al₂O₃-MgO presentó los mejores resultados que los dos anteriores. También se estableció que el método de coimpregnación (Co+Mo en una misma etapa) produjo catalizadores más activos que el método convencional de impregnación sucesiva. Una de las ex-

2. Antecedentes

plicaciones a los resultados obtenidos fue la mayor formación de sitios de coordinación insaturados (CUS, por sus siglas en inglés) de Co, Co-Mo, Mo en la secuencia: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO} > \text{SiO}_2 > \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, los resultados se muestran en la Tabla 2.4.1 [40].

El efecto que tienen los ligantes en la formación mayoritaria de la fase CoMoS se observó en un trabajo para HDS de tiofeno y HDN de 2,6-dimetilanilina en fase gas, usando el ligante NTA. Los catalizadores preparados con NTA fueron más activos que sus contrapartes sin adición de ligantes presentaron mayor número de sitios CoMoS catalíticamente activos [41]. Los catalizadores de este estudio se evaluaron también en la HDS del DBT, pero no se observaron incrementos considerables en la eliminación del azufre, la preparación de catalizadores con estas condiciones no mejora la actividad catalítica.

Tabla 2.4.1. Efecto de orden de impregnación de Co, Mo, EDTA y la composición del soporte ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) en la actividad de HDS del tiofeno [40].

Catalizador	Rapidez (mol/h g _{cat}), 10 ³
<i>Método de impregnación</i>	
CoMoE/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.3
Mo(Co+E)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	8.4
Co(Mo+E)/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7.7
<i>Efecto del soporte</i>	
CoMoE/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	9.4
CoMoE/ SiO_2	14.0
CoMoE/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$	20.1

Se ha asumido que los catalizadores preparados con ligantes son más activos cuando no se calcinan en atmósfera de aire (etapa 2-3, Figura 2.4.4) porque se mantienen los compuestos de coordinación hasta la etapa previa a la sulfuración (3-4, Figura 2.4.4). Por esta razón, se ha generalizado que se deben usar secándose entre 100-120 °C [40-42]. En un trabajo comparativo entre catalizadores CoMo so-

2. Antecedentes

portados en SiO_2 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observó que los catalizadores preparados sin ligantes eran más activos secándolos a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y calcinándolos a $500\text{ }^\circ\text{C}$ que simplemente tratándolos a $100\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que los catalizadores preparados con ligantes (EDTA y NTA) fueron más activos si sólo se trataban a $100\text{ }^\circ\text{C}$ sin la calcinación a $500\text{ }^\circ\text{C}$. La preparación de los catalizadores con estas condiciones presenta una ventaja debido a que se evita una etapa durante su preparación, obteniendo mejor actividad en la HDS, la justificación fue el mantenimiento de los compuestos de coordinación sobre el soporte hasta la etapa de sulfuración de los catalizadores [45]. Sin embargo, en un trabajo donde se estudió el efecto de la temperatura de calcinación de catalizadores CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para HDT con compuestos de coordinación con el EDTA diprotonado, los catalizadores fueron más activos cuando se calcinaron a $500\text{ }^\circ\text{C}$ después de haberlos tratado a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire que los únicamente secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$, cuando se introdujo fósforo en estos catalizadores se observó que los catalizadores secos eran más activos que los calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 2.4.6).

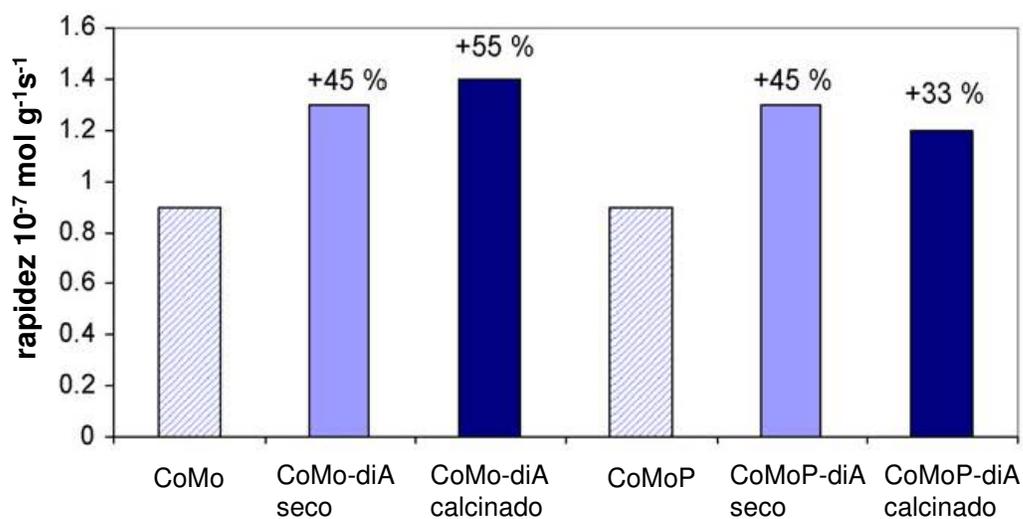


Figura 2.4.6. Incrementos en la actividad en la hidrogenación catalítica para los catalizadores secos y calcinados después de la impregnación con diA-EDTA [46].

Como se puede observar en la Figura 2.4.6 los resultados son en principio contradictorios, pero que ponen de manifiesto la importancia de la temperatura de tra-

2. Antecedentes

tamiento térmico para cada sistema catalítico. La explicación a estos resultados puso en claro que los ligantes evitaron la formación de la fase β -CoMoO₄ por formar complejos Co²⁺-diEDTA estables [46]. Estas observaciones demuestran que la mejora de la actividad catalítica por la temperatura de calcinación depende en gran medida del material que se esté utilizando para sintetizar los catalizadores para HDT y de los compuestos involucrados en la disolución de impregnación durante la preparación.

2.4.3. Catalizadores heterogéneos preparados con ácido cítrico

El ácido cítrico es una sustancia que mejora la actividad de los catalizadores en HDS tal como se observó en la Figura 2.4.5. Su uso presenta ventajas muy atractivas para la preparación de los catalizadores a nivel industrial, entre las que destacan su bajo costo, su manejo sencillo y que no genera desechos contaminantes al ambiente. Se han realizado varios trabajos con el uso del AC en la preparación de los catalizadores.

El AC se ha usado como ligante para catalizadores CoMo soportados principalmente, existen muy pocos trabajos para catalizadores NiMo. Se han observado mejores resultados en la actividad catalítica comparados con los catalizadores sin AC. En la mayoría de los trabajos se ha asumido que la importancia del ácido cítrico, durante la preparación de los catalizadores, se encuentra en la formación de complejos con Co(II) y Ni(II), por lo que el tratamiento térmico al que se someten no pasa de los 150 °C en atmósfera de aire.

El AC usado en la preparación de catalizadores CoMoP soportados en HY-Al₂O₃ mostró resultados muy prometedores en la HDS de la fracción de donde proviene el diésel en una planta piloto [47]. La HDS a 350 °C y 4.9 MPa de los catalizadores CoMoP logró disminuir el contenido de azufre a 190 ppm, en cambio, cuando los catalizadores se prepararon con AC, CoMoP-AC, el contenido disminuyó hasta 16 ppm de S, el AC adicionado mostró mejoras sustantivas en el des-

2. Antecedentes

empeño de los catalizadores (Figura 2.4.7). En este mismo trabajo se estudió la dependencia de la constante de rapidez de HDS (k_{HDS}) con la temperatura de calcinación, los mejores resultados se obtuvieron en los catalizadores tratados a 100 °C. Cuando los catalizadores se calcinaron a 300 y 500 °C la k_{HDS} disminuyó alrededor del 25 % [47]. Los catalizadores preparados con AC se caracterizaron por adsorción de NO observando que el AC favorece la formación de sitios Co-Mo-S en los bordes del catalizador MoS_2 , asimismo, por experimentos de XPS, se determinó que el AC promueve la sulfuración del MoO_3 a temperaturas menores que cuando no se usa el AC [48].

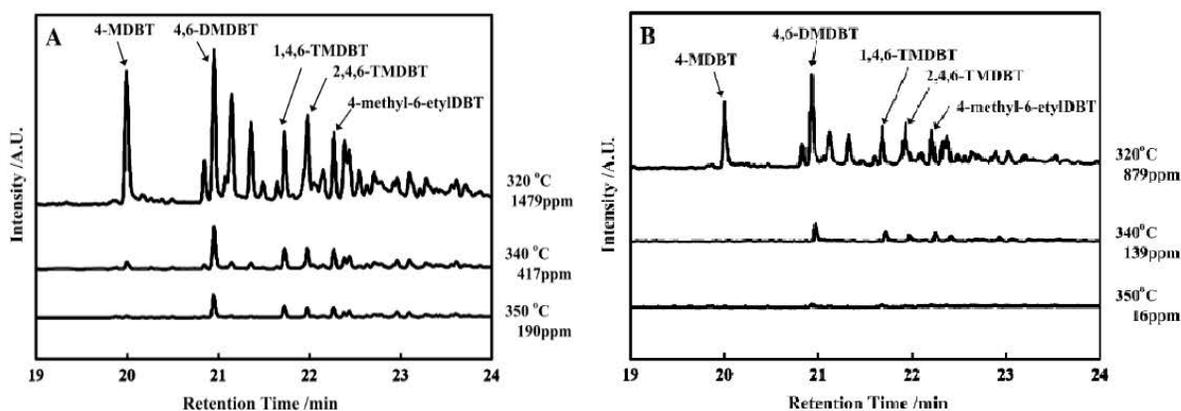


Figura 2.4.7. Cromatogramas de compuestos con azufre presentes en el diésel después de HDS a diferentes temperaturas con el catalizador (A) $CoMoP/Al_2O_3$ y (B) $CoMoP-AC/HY-Al_2O_3$ (C-606A) [49].

El catalizador preparado con AC en este estudio se patentó y nombró como C-606A. Otra de las ventajas de la elevada actividad de este catalizador se relaciona con la temperatura en la que se efectúa la HDS, el catalizador sin AC requiere de mayor temperatura para eliminar al azufre que se encuentra en el combustible, mientras que los catalizadores preparados con AC mostraron actividad elevada a temperaturas menores y que a 350 °C disminuyen el contenido a 16 ppm (Figura 2.4.7), cumpliendo con las normas impuestas en muchos países. El efecto de los compuestos nitrogenados en la inhibición de los catalizadores es mayor cuando no

2. Antecedentes

se usa AC (Figura 2.4.8). El catalizador C-606A (preparado con AC) resiste más el envenenamiento por los compuestos nitrogenados [49].

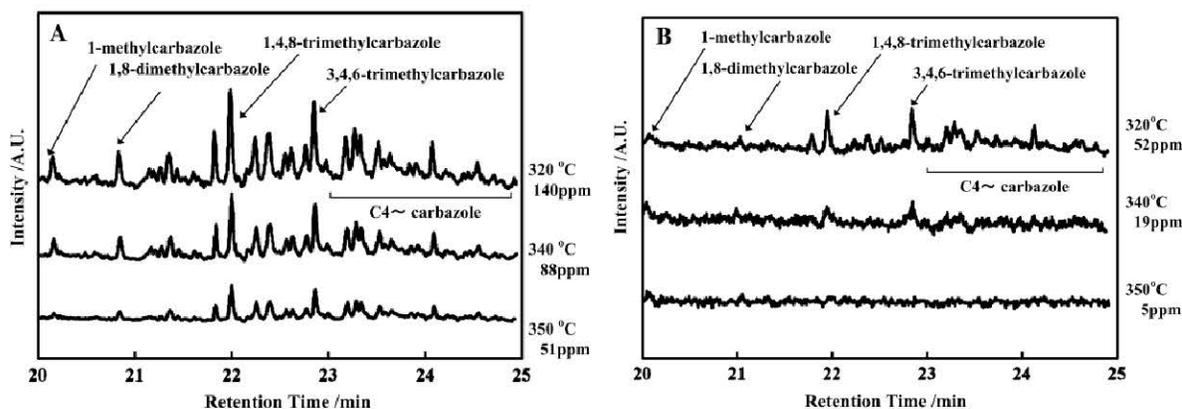


Figura 2.4.8. Cromatogramas de compuestos con nitrógeno presentes en el diésel después de HDN a diferentes temperaturas con el catalizador (A) CoMoP/Al₂O₃ y (B) CoMoP-AC/HY-Al₂O₃ (C-606A) [49].

En un estudio donde se compararon EDTA y AC como ligantes de catalizadores NiMo soportados en una mezcla ZrO₂-TiO₂ (30mol-70mol). El pH de la disolución de impregnación de los catalizadores NiMoAC/ ZrO₂-TiO₂ fue de 1.7. En las condiciones de preparación los autores sostienen que el AC sólo puede formar complejos con Ni(II), mas no con Mo(VI). Los catalizadores se trataron térmicamente a 120 °C, después de impregnados el Ni+Mo+AC, para conservar los complejos sin destruirlos antes de la etapa de activación. Los catalizadores se evaluaron en la HDS del DBT a 320 °C y 5.72 MPa. En los resultados de actividad catalítica se observaron diferencias cuando modificaron la relación molar Ni/AC, y lo atribuyeron a una relación óptima entre el metal y el ligante que se encuentra en Ni/AC=1/2 (Figura 2.4.9) [50]. La adición del AC a los catalizadores de este estudio no modificó la relación entre las rutas de HID y DSD de la HDS que la observada por el catalizador sin AC. Los autores concluyen que el AC no modifica la selectividad en la HDS del DBT en estos materiales sintetizados.

2. Antecedentes

En catalizadores CoMo soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se ha propuesto una estructura tentativa de los compuestos de coordinación con AC que se impregnan al material, los catalizadores se prepararon por coimpregnación y a un valor de pH de 2 [51]. A través de estudios de EXAFS se ha comprobado que los complejos Co-Mo-AC impregnados sobre el soporte se pueden conservar hasta la etapa previa a la sulfuración, la temperatura en la que se observa el límite del mantenimiento de los complejos en atmósfera de aire se encuentra entre 200-300 °C [52]. Asimismo, en un estudio del efecto del tratamiento térmico en atmósfera de aire se observó que los catalizadores más activos en diésel para la eliminación del azufre fueron los que se trataron a 200 °C. Esto se adjudicó al mantenimiento de los complejos sobre la superficie del $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ hasta su activación [53].

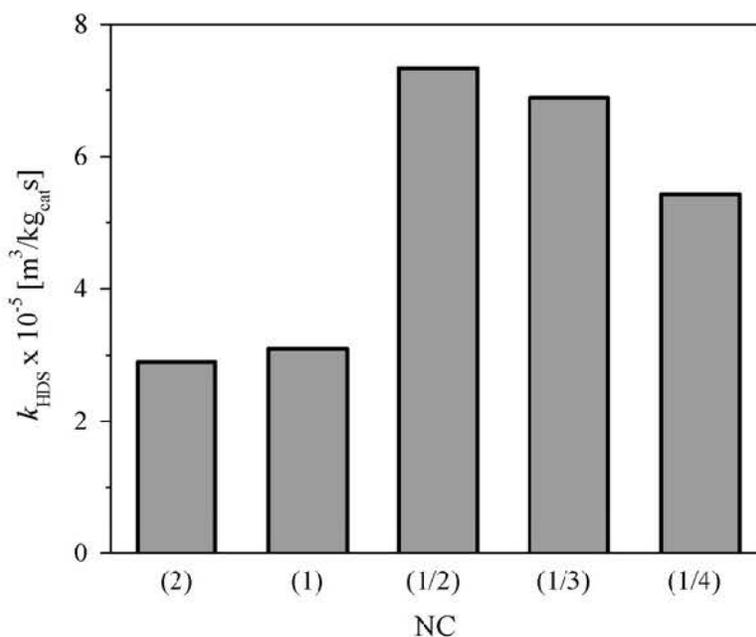


Figura 2.4.9. Constante de rapidez de HDS del DBT en catalizadores Ni/AC-Mo/ZrO₂-TiO₂ como función de la relación Ni/AC = NC [50].

Los catalizadores preparados con AC mostraron buenos resultados en la HDS en la fracción de donde se obtiene al diésel, logrando eliminar el S que contiene el crudo por debajo de la 10 ppm a 360 °C. Para fines de comparación con otros precursores en disolución, se probaron CoMo con oxalato (dos formulacio-

2. Antecedentes

nes) y CoMo con fósforo, estos catalizadores también logran disminuir el contenido de azufre por debajo de las 10 ppm, pero a temperaturas mayores, 372, 370 y 375 °C, respectivamente [54]. Por las observaciones anteriores, se propuso un esquema de la ruta de síntesis de los catalizadores CoMoAC/ γ -Al₂O₃, la cual se muestra en la Figura 2.4.10 [55]. La etapa I corresponde a la síntesis de los compuestos en disolución acuosa, en las condiciones de preparación apropiadas, la etapa II a la impregnación, secado y activación de los materiales para evaluarlos como catalizadores. Como se puede observar, el catalizador de HDS es la última parte de la ruta de síntesis. El uso del AC para la preparación de catalizadores heterogéneos soportados ofrece una buena alternativa para obtener materiales activos en la HDS y una amplia gama de variables que se pueden modificar con pequeños cambios experimentales.

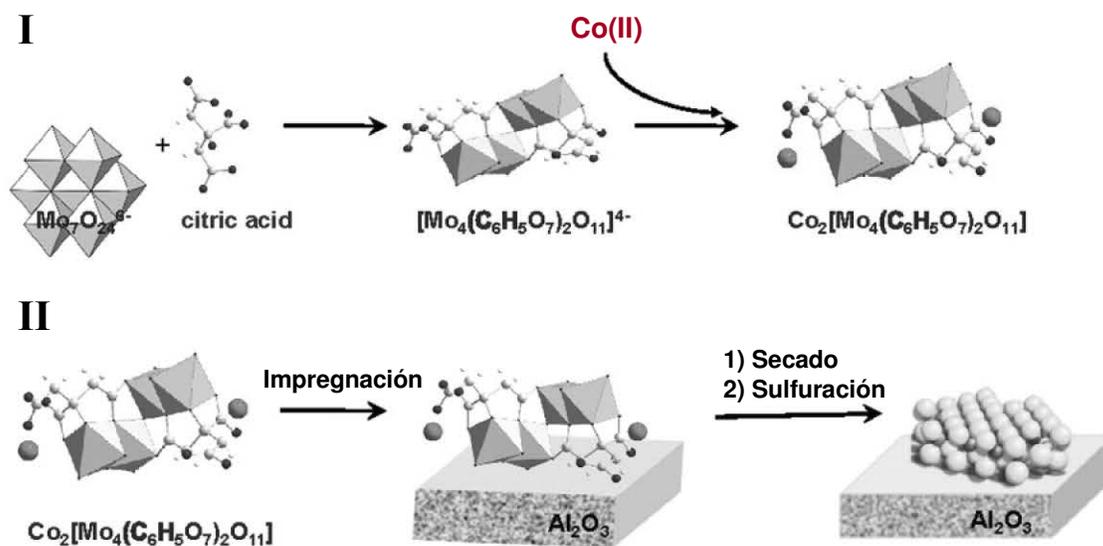


Figura 2.4.10. Ruta de síntesis de catalizadores CoMoAC soportados en γ -Al₂O₃ [55].

2.5. Catalizadores heterogéneos basados en MoS₂ soportados en SBA-15

El soporte más utilizado en los catalizadores para hidrotratamiento es la gamma-alúmina por sus características descritas anteriormente. El soporte se puede cambiar para mejorar el desempeño de los catalizadores por SiO₂, ZrO₂, TiO₂,

2. Antecedentes

Nb_2O_5 , carbón, zeolitas, etc. Al cambiar el soporte se modifican propiedades como área superficial específica, interacciones entre la fase activa-soporte, promotor-soporte y promotor-fase activa, dispersión de los metales, tamaño de sulfuros, etc. Algunos soportes como ZrO_2 o TiO_2 presentan interacciones con el Mo apropiadas, pero poseen áreas superficiales específicas muy pobres.

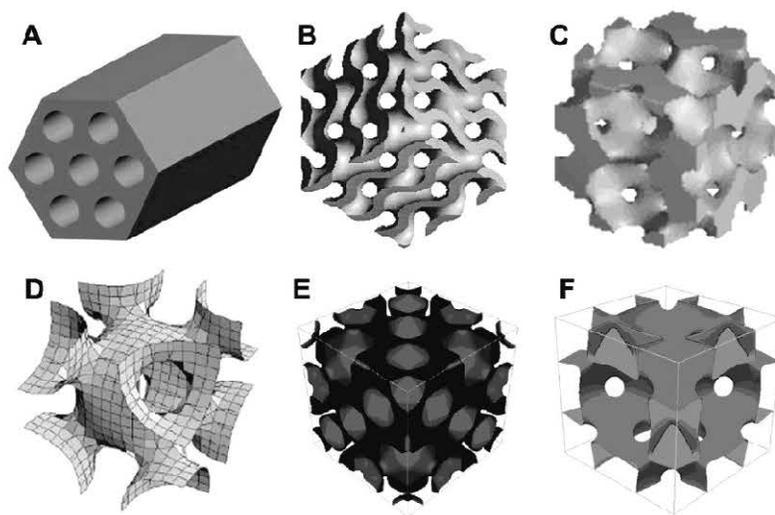


Figura 2.5.1. Modelos de poros de mesoestructuras con sus respectivas simetrías (A) hexagonal $p6mm$, (B) cúbica $Ia\bar{3}d$, (C) cúbica $Im\bar{3}m$, (D) cúbica $Pm\bar{3}n$, (E) cúbica $Fd\bar{3}m$, (F) cúbica $Fm\bar{3}m$ [56].

Existe una amplia gama de nuevos materiales que presentan buenas propiedades para su uso como soportes en la HDS. Entre ellos, los óxidos mesoporosos son una buena alternativa. Su síntesis se realiza a través de métodos hidrotérmicos con el uso de tensoactivos anfífilicos como agentes directores. Los materiales mesoporosos más usados en HDS son los de SiO_2 , debido a que se pueden obtener con una amplia variedad de diámetros de poro, área superficial y arreglo ordenado de los mesoporos. Estos materiales parten de la formación de cristales líquidos en disolución, sobre los que se deposita una fuente de SiO_2 , la sílice se deja formar lentamente sobre la mesofase y por último se retira el tensoactivo por calcinación o reflujo en etanol. El arreglo de poros se puede controlar conociendo el diagrama de

2. Antecedentes

fases del tensoactivo que se utiliza en las regiones de las mesofases cúbica, hexagonal y laminal. Como resultado de un manejo correcto de temperatura y concentración se obtienen las estructuras de la Figura 2.5.1.

La síntesis de los materiales mesoestructurados ordenados comprende varias etapas. Se han realizado estudios de la formación y el ensamblaje de las mesoestructuras con base en el ordenamiento de los tensoactivos. El mecanismo inicial basado en tomar como molde al cristal líquido se propuso por los científicos de la compañía Mobil. Los dos mecanismos aceptados actualmente son el autoensamblaje cooperativo y el proceso de moldeado del cristal líquido, los cuales parecen ser efectivos en la síntesis de mesoestructuras ordenadas. Los dos mecanismos se muestran en la Figura 2.5.2 [56].

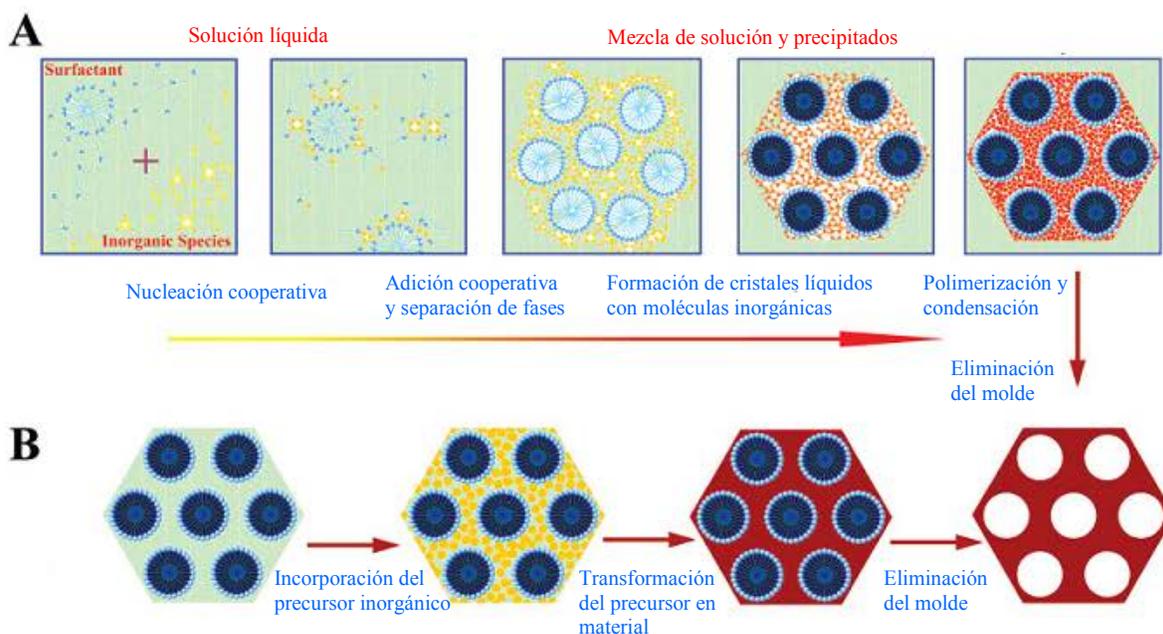


Figura 2.5.2. Mecanismos propuestos en la síntesis de materiales mesoporosos (A) autoensamblaje cooperativo y (B) moldeado de cristal líquido [56].

Entre los nuevos materiales más usados en HDS se encuentra el SBA-15, SiO_2 con arreglo hexagonal de mesoporos. Lo han usado como soporte de nuevos catalizadores debido a que presenta una gran área superficial específica, buscando mejorar a los catalizadores ya existentes. Las propiedades texturales de los mate-

2. Antecedentes

riales SBA-15 sintetizados en un intervalo de tiempo y de temperatura son variables [57]. Se pueden obtener materiales con área superficial Brunauer-Emmett-Teller (BET) que puede variar entre 698-920 m²/g, espesor de pared entre 31-64 Å y diámetro de poro de 47-89 Å. La síntesis y propiedades del SBA-15 se establecieron en los trabajos pioneros de sus creadores en la Universidad de California Santa Bárbara [58], SBA son las siglas de Santa Barbara Amorphous.

Algunos de los procesos donde ha servido de soporte es la síntesis de hidrocarburos por la reacción de Fischer-Tropsch [59], epoxidación de propeno [60], reducción de metano a niveles muy bajos por medio de oxidación catalítica [61,62], sustitución de catalizadores homogéneos por heterogéneos como en la reacción de Pauson-Khand, que consiste en la ciclización de alquinos y alquenos para producir derivados de la ciclopentenona [63], en procesos de oxidación de alcanos para producir alquenos, materias primas más útiles para la síntesis de distintos compuestos [64].

El SBA-15 modificado se ha usado como soporte para catalizadores de HDS de moléculas refractarias modelo. El SBA-15 tiene interacciones débiles con la fase activa de HDS (MoS₂), por lo que presenta pobre dispersión, que se refleja en la baja actividad catalítica. La adición del Ni al Mo/SBA-15 mejora la dispersión y disminuye la temperatura de reducción del Mo(VI). El SBA-15, al ser SiO₂, puede modificarse por incorporación de otros átomos que sirven también como soportes de catalizadores de HDS. Algunos de los átomos con los que se ha modificado el SBA-15 son Zr, Ti, Al, Ca, Ba, Mg, B, etc. La incorporación de los metales alcalinotérreos al SBA-15 incrementó la ruta de DSD en la HDS del DBT para los catalizadores NiMo, disminuyendo la actividad catalítica [65]. Además de las modificaciones que se han hecho en la superficie del SBA-15, se han hecho otros experimentos partiendo de diferentes precursores en disolución de la fase activa como son los heteropoliácidos con estructuras de Keggin [66].

La incorporación de TiO₂ y ZrO₂ al SBA-15 por el método de injertado químico mostró que los materiales modificados TiSBA-15 y ZrSBA-15 conservaron las

2. Antecedentes

propiedades texturales del SBA-15. Se logró incorporar la monocapa de los óxidos con un 19% de TiO_2 y 22 % de ZrO_2 , y proporcionaron un área superficial elevada, cuestión que es importante debido a que los óxidos TiO_2 y ZrO_2 tienen áreas superficiales específicas muy pequeñas. La mejora de los soportes, al incorporar homogéneamente al TiO_2 y al ZrO_2 en el SBA-15, se reflejó en la elevada actividad de los catalizadores Ni-MoS₂ soportados. Los cristalitas de MoS₂ fueron más pequeños y menos apilados cuando se soportaron en TiSBA-15 y ZrSBA-15 que en puro SBA-15. Los catalizadores NiMo/SBA-15 convirtieron al 56 % del 4,6-DMDBT en 8 h, mientras que los NiMo/TiSBA-15 y NiMo/ZrSBA-15, en el mismo tiempo de reacción llegaron a conversiones de 88 y 92 %, respectivamente, a 300 °C y 7.3 MPa de presión de H₂ [67].

En otro estudio se observaron las mejoras de modificar al SBA-15 con ZrO_2 por medio de injertado químico en la actividad de los catalizadores Ni-Mo/Zr(x)SBA-15 (12 % MoO₃, 3 % NiO) en HDS del 4,6-DMDBT a 300 °C. El ZrO_2 exhibe interacciones apropiadas con MoS₂. Los grupos hidroxilo (OH) superficiales del SBA-15 reaccionan con isopropóxido de zirconio (IV) para formar una monocapa de ZrO_2 en la superficie del SBA-15. Los catalizadores NiMo/Zr(x)SBA-15 presentaron cristalitas más pequeños de MoS₂ que los obtenidos en catalizadores NiMo/SBA-15, asimismo la temperatura de reducción del Mo(VI) se modifica por el injertado de ZrO_2 . En la Figura 2.5.3 se muestra la actividad de los catalizadores NiMo/Zr(x)SBA-15 en la HDS del 4,6-DMDBT, la cual aumentó paulatinamente en la misma dirección de la cantidad de ZrO_2 injertado, el papel del Ni como promotor se potencializó con el injertado de ZrO_2 [68].

La modificación del SBA-15 con ZrO_2 , por las interacciones que establece con el MoO₃, también permite cargar mayor cantidad de MoO₃ sobre el soporte. En un trabajo donde se modificó la carga de MoO₃ en ZrSBA-15 (12, 18, 24 y 32%), se observó que los catalizadores NiMo se encuentran dispersos correctamente hasta un máximo de 18 % de MoO₃, en las cargas superiores se detectaron fases cristalinas de MoO₃. Estos catalizadores se evaluaron en la HDS del 4,6-DMDBT durante

2. Antecedentes

8 h, obteniendo la mayor conversión para el catalizador con 18 % de MoO_3 , la mayor carga que se encuentra bien dispersa en el soporte [69].

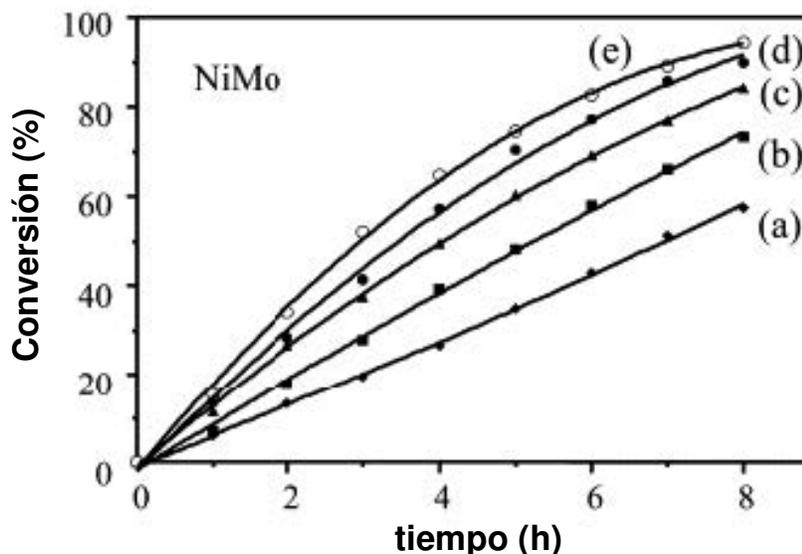


Figura 2.5.3. Conversiones del 4,6-DMDBT en catalizadores NiMo soportados en SBA-15 (a), Zr(6)SBA-15 (b), Zr(13)SBA-15 (c), Zr(17)SBA-15 (d), Zr(23)SBA-15 (e) [68].

En el SBA-15 también se ha usado un promotor diferente al NiS, que es el CoS como promotor del MoS_2 , se han observado similitudes con los catalizadores NiMo, con la diferencia que el CoO presenta interacciones muy pobres con el SiO_2 y tiende a formar una fase cristalina con el Mo(VI): el $\beta\text{-CoMoO}_4$. Este compuesto es difícil de sulfurar en la superficie de soporte lo cual demerita la actividad catalítica [70,71]. Es por eso, que la modificación del SBA-15 con óxidos como ZrO_2 es una buena alternativa para la mejor dispersión del CoO y MoO_3 . La modificación del SBA-15 con ZrO_2 en la monocapa evita la formación de la fase $\beta\text{-CoMoO}_4$. Los catalizadores Mo, NiMo y CoMo se evaluaron en el SBA-15 y en ZrSBA-15 en la HDS simultánea del DBT y del 4,6-DMDBT, los catalizadores más activos fueron los soportados en el SBA-15 modificado con ZrO_2 [72].

3. Hipótesis

El SBA-15 como soporte para HDS es un material atractivo por sus propiedades químicas y texturales. El uso del AC en la disolución de impregnación de los metales puede tener un efecto tal que mejore las propiedades de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15. Un estudio sistemático de las variables involucradas en la preparación de catalizadores NiMo con AC podría propiciar un mejor entendimiento del papel que desempeña el AC en las diferentes etapas de preparación de los catalizadores y los cambios en su comportamiento catalítico.

4. Objetivo

Objetivo general

Realizar un estudio sistemático de los catalizadores NiMo/SBA-15 de HDS preparados con AC para entender la relación que existe entre las condiciones de preparación de estos catalizadores y las características en estado oxidado y sulfurado y su comportamiento catalítico en las reacciones de HDS profunda.

Objetivos particulares

- Sintetizar y caracterizar catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico, cambiando las variables de síntesis: método de impregnación, pH de impregnación, temperatura de tratamiento y carga de AC agregado.
- Dilucidar el efecto que tiene el ácido cítrico en la preparación de catalizadores con base en MoS₂ promovidos por NiS y soportados en SBA-15 (NiMoAC/SBA-15).
- Evaluar los catalizadores sintetizados en reacciones de HDS con compuestos modelo para comprender cómo afectan las condiciones de preparación de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 en la actividad y selectividad en la HDS profunda.

5. Metodología experimental

En esta sección se presentan los detalles generales de los procedimientos y técnicas experimentales utilizados en la mayor parte de la tesis. Hay procedimientos que se utilizaron en todas las secciones de resultados; pero algunos se utilizaron en secciones específicas por las características del estudio particular, en el cual, la(s) técnica(s) proporcionó información adicional sobre los fenómenos que se profundizaron.

Los detalles particulares se proporcionan en cada sección. Los procedimientos generales sólo se mencionan, las condiciones específicas, en tal caso, pueden consultarse en esta sección.

5.1. Síntesis del SBA-15

La síntesis del SBA-15 se realizó con el procedimiento establecido por Zhao et al. [57, 58] Se pesan 4 g del copolímero de tres bloques P123 EO₂₀-PO₇₀-EO₂₀, masa molar promedio de 5800 g/mol (Aldrich) y se disuelven en 30 mL de agua desionizada con agitación magnética constante. Se adicionan 120 mL de HCl (2M). Se aumenta la temperatura a 35 °C y se agregan 8.5 g de tetraetilortosilicato (TEOS) (Aldrich, 99.99%). La temperatura y agitación se mantienen por 20 h. La agitación se suspende y la temperatura se aumenta a 80 °C y se mantienen durante 48 h. Al terminar la reacción, la mezcla alcanza la temperatura ambiente naturalmente, el sólido obtenido se filtra y lava varias veces con agua desionizada. El sólido se calienta a 550 °C por 6 h con una velocidad de calentamiento de 0.8 °C/min, con rampa de 300 °C durante 30 min.

5. Metodología experimental

5.2. Preparación de catalizadores

Los catalizadores estudiados se prepararon con 12 % peso de MoO_3 , 3 % en peso de NiO y el porcentaje restante soporte, para obtener el porcentaje planeado de óxidos impregnados. La preparación de los catalizadores es distinta en cada sección de los resultados debido a los efectos que se buscaban analizar.

Los compuestos que se utilizaron como precursores fueron el heptamolibdato de amonio (Merck, 99 %), $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, el nitrato de níquel hexahidratado, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker), y el ácido cítrico monohidratado, $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7\cdot \text{H}_2\text{O}$ (Merck, 99.5 %).

5.3. Espectrofotometría UV-Vis en disolución

Los metales en disolución acuosa que se impregnaron al soporte se caracterizaron por espectrofotometría UV-Vis, ya que ésta técnica nos permite apreciar los cambios en las transiciones electrónicas debidas a cambios en el entorno que rodea al metal en disolución.

Los espectros se obtuvieron en un intervalo de longitud de onda de 200 a 800 nm en un equipo Cary 100 con UV-vis Spectrophotometer Varian.

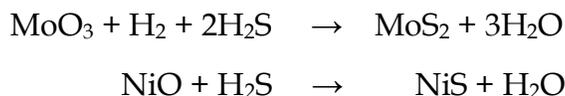
5.4. Activación de los catalizadores

Los catalizadores se activaron con una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % volumen de H_2S) en reactor tubular de vidrio. Para todos los catalizadores se pesaron 0.15 g del catalizador previamente secado a 100 °C. La activación se hizo con la mezcla, manteniendo flujo continuo de 20 mL/s a $T = 400$ °C durante 6 h. Al finalizar se obtuvo un sólido de color negro, debido a la formación de MoS_2 y NiS . El sólido se dejaba

5. Metodología experimental

en el reactor con atmósfera de N₂ hasta el día siguiente cuando se hacía la evaluación de la actividad catalítica para evitar su oxidación con el aire.

La activación del catalizador se describe con las siguientes reacciones químicas:



5.5. Fisisorción de nitrógeno

Los experimentos de fisisorción de N₂ se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics. Las muestras se sometieron a un procedimiento previo de desgasificación, poniéndolas a vacío de $P < 10^{-1}$ Pa y temperatura de 100 °C para los catalizadores secados y 270 °C para los catalizadores calcinados a 500 °C, durante 3 h. Las propiedades texturales que se calcularon con los datos de fisisorción de N₂, fueron el área específica BET (S_{BET}) (ver Apéndice A1), volumen de poro (V_p) determinado a un valor de $P/P^0 = 0.98$, diámetro de poro de desorción (D_p) que corresponde al máximo de la distribución de diámetro de poro obtenida de la isoterma de desorción por el método BJH, el área de microporos (S_{μ}) calculada con el método t-plot.

5.6. Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico (TG) se realizó en una termobalanza Mettler-Toledo modelo TGA/SDTA 821e, desde temperatura ambiente hasta 1000 °C con un calentamiento de 10 °C/min en atmósfera de aire.

5. Metodología experimental

5.7. Difracción de rayos X (DRX) de polvos

La técnica de DRX de polvos se usó para distinguir las fases cristalinas presentes en los sólidos desarrollados. El SBA-15 es un sólido amorfo, por lo que permite detectar la formación de fases cristalinas en la superficie del soporte debidas a la presencia de óxidos metálicos aglomerados.

Los experimentos de DRX de polvos se realizaron en un equipo SIEMENS D 5000, a 35 kV y 30 mA con radiación Cu K_{α} ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$). El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 70° (2θ) con velocidad de 1° (2θ)/min.

5.8. Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos

El arreglo de los poros del SBA-15 es hexagonal. Los planos que se identifican en DRX de ángulos bajos son el (100), (110) y (200). Siendo el primero el que se puede distinguir fácilmente en los sólidos modificados.

Por esta técnica se caracterizaron el soporte y los catalizadores preparados. El equipo utilizado fue un BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA.

5.9. Espectroscopia de infrarrojo

La espectroscopía infrarroja tiene su fundamento en los modos normales de vibración de los enlaces químicos presentes en las moléculas. En este caso, fue posible detectar la presencia del grupo carbonilo debido al AC en la última sección de resultados.

Los espectros FT-IR se obtuvieron en un espectrómetro Varian 640-IR en un intervalo de $650\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$.

5.10. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis

Los espectros electrónicos de Mo (VI) pueden relacionarse con el grado de aglomeración de las especies incorporadas al soporte. Esta técnica nos da información cualitativa que permite comparar la mayor o menor dispersión de las especies de molibdeno entre varias muestras. Las que absorben a menor longitud de onda se asocian con especies más dispersas y viceversa.

Los espectros DRS UV-Vis se obtuvieron en un equipo Cary 100 con UV-Vis Spectrophotometer Varian equipado con un aditamento de reflectancia difusa utilizando politetrafluoroetileno como referencia, todo los espectros se obtuvieron en un intervalo de 200-800 nm.

5.11. Reducción a temperatura programada

Los experimentos de reducción a temperatura programada se hicieron en un equipo AutoChem II 2920 Micromeritics equipado con detector de conductividad térmica usando un flujo de 50 mL/min de una mezcla de Ar/H₂ (90/10 mol/mol) con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta alcanzar 1000 °C. Las muestras se trataron térmicamente antes del TPR en una atmósfera de aire durante 3 h, los catalizadores secados a 120 °C y los calcinados a 400 °C.

5.12. Microscopía electrónica de transmisión

Los materiales sulfurados se analizaron por TEM con un microscopio electrónico de transmisión JEOL 2010 a 200 kV con una resolución de punto a punto de 1.9 Å. Se tomaron varias micrografías en diferentes regiones para obtener una distribución estadística representativa de los sulfuros evaluados.

5.13. Análisis elemental

El análisis de carbono se realizó con un analizador Perkin Elmer para determinar C, N, H y S modelo 2400 usando como estándar cistina marca Perkin Elmer a través de un proceso de combustión en atmósfera de aire a 1000 °C usando un detector de conductividad térmica.

5.14. Evaluación de la actividad catalítica

Para evaluar la actividad de los catalizadores en HDS del DBT (en todos los estudios) y 4,6-DMDBT (sección 6.2) se preparó una disolución de 1300 ppm de S de DBT (Aldrich) y otra de 500 ppm de S de 4,6-DMDBT (Aldrich) en *n*-hexadecano.

El contenido total del catalizador activado se transfirió a 40 mL de la disolución de DBT o 4,6-DMDBT en un reactor por lotes. Se cerró el reactor y se saturó con 70 atm de H₂. Se midió el volumen de la disolución final para cuantificar la cantidad de producto líquido después de la HDS.

La temperatura se llevó a 300 °C con agitación constante durante 8 h. El análisis de la actividad catalítica y distribución de productos de reacción se hizo por cromatografía de gases tomando muestras de la mezcla reaccionante cada hora.

El cromatógrafo de gases utilizado es un Aligent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1 (50 m x 0.32 mm y 0.52 μm de espesor), con un detector FID. La identificación de los compuestos se realizó con espectrómetro de masas Hewlett Packard GC-MS para monitorear el curso de la reacción y los productos formados.

5. Metodología experimental

Las condiciones de operación fueron:

- Temperatura inicial del horno: 90 °C (20 min).
- Velocidad de calentamiento: 20 °C/min.
- Temperatura final del horno: 200 °C (20 min).
- Temperatura del inyector: 180 °C.
- Temperatura del detector: 225 °C.
- Flujo de aire: 400 mL/min.
- Flujo de N₂: 14 mL/min.
- Flujo de H₂: 40 mL/min.
- Flujo de He: 1 mL/min.
- Presión de columna: 150 kPa.

5.15. Cálculos computacionales

Las estructuras de los compuestos de la sección 6.2 se optimizaron por completo bajo el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional PW91 [81] con las funciones base TZP implementados en el código computacional ADF-2008 [82]. Las estructuras se optimizaron con el modelo de solvación COSMO usando como disolvente al agua

Las estructuras optimizadas corresponden al mínimo en la isosuperficie de energía potencial, el cálculo de frecuencias arrojó sólo valores reales.

6. Resultados y discusión

6.0. Diagramas de existencia-predominio

La preparación de catalizadores heterogéneos es una disciplina científica que requiere del conocimiento de varios aspectos. En esta sección se considera la relevancia de los equilibrios en disolución acuosa de las sustancias involucradas en la impregnación de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 y modificados con ácido cítrico.

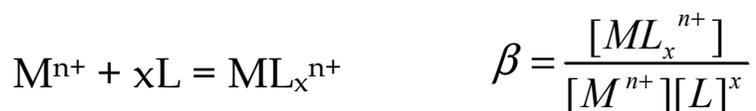
Los metales utilizados en la presente tesis (Ni y Mo) para la preparación de los catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15 modificados con ácido cítrico, exhiben varios equilibrios y especies en disolución acuosa. También el AC presenta tres especies diferentes en disolución. Por lo anterior, es importante establecer los diagramas de predominio en las condiciones de trabajo para saber las estructuras de las especies con las que se trabajó. Al agregar el AC a la disolución, los diagramas de predominio se vuelven más complejos, por lo que fue necesario considerar a los posibles compuestos presentes en disolución acuosa, tanto en presencia como en ausencia del AC.

Los trabajos reportados para la preparación de catalizadores en presencia del AC tienen como hipótesis que el AC forma compuestos de coordinación muy estables y éstos pueden formar catalizadores heterogéneos con buenas propiedades catalíticas. El AC puede formar compuestos de coordinación con los metales en disolución acuosa, mismos que serán dependientes del pH y de la concentración de los metales y del AC. Una de las ventajas que presenta el uso de AC, y de ligantes en general, es la posibilidad de estabilizar la disolución de impregnación sin que precipiten los metales por efecto del pH.

6.0. Diagramas de existencia-predominio

El Ni(II) y el Mo(VI) muestran varias especies dependientes del pH. Asimismo, el AC forma compuestos de coordinación que dependen del pH. Para conocer las condiciones en las que el Ni(II) puede formar un complejo con el AC se requieren establecer previamente las condiciones de pH y de concentración de las sustancias en las que se favorece la formación.

El conocimiento de las especies presentes en disolución acuosa requiere de las constantes de formación (β) de todos y cada uno de los compuestos posibles bajo las condiciones de trabajo. La expresión de las constantes de formación está dada por el equilibrio de formación:



Los diagramas de existencia-predominio de especies se trazaron para las sustancias empleadas en esta tesis bajo las condiciones experimentales en las que se sintetizaron los catalizadores heterogéneos.

6.0.1. Especies de molibdeno

El molibdeno en estado de oxidación 6+, Mo (VI), presenta varios equilibrios químicos con el agua a diferentes valores de pH y de concentración del molibdeno. Por sus propiedades químicas, permite establecer las especies dependientes de los equilibrios ácido-base con el agua [73]. Los equilibrios dependen en gran medida de la concentración de la disolución del Mo (VI). Los equilibrios principales que se observan en un intervalo como el de la concentración de las disoluciones con las que se prepararon los catalizadores, son los siguientes:

6.0. Diagramas de existencia-predominio

Reacción	Log β [74]
$2 \text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} = \text{MoO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	7.35
$10 \text{H}^+ + 7 \text{MoO}_4^{2-} = \text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	60.78
$9 \text{H}^+ + 7 \text{MoO}_4^{2-} = \text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	57.23
$8 \text{H}^+ + 7 \text{MoO}_4^{2-} = \text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-} + 4 \text{H}_2\text{O}$	52.42

Cada reacción tiene una β asociada, a la que se le calcula el logaritmo. Se observa que las especies presentes de Mo (VI) en el intervalo de pH son: MoO_3 , $\text{H}_2\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{4-}$, $\text{HMo}_7\text{O}_{24}^{5-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, y MoO_4^{2-} . Para comprender mejor la relación existente entre la concentración del Mo (VI) y el pH de la disolución, se trazó el diagrama de existencia-predominio de especies bidimensional a partir de las constantes de equilibrio y en un intervalo de concentración del Mo (VI) de 0.1 M a 10 M, con el programa MEDUSA Chemical Diagrams [75] el cual se muestra en la Figura 6.0.1.

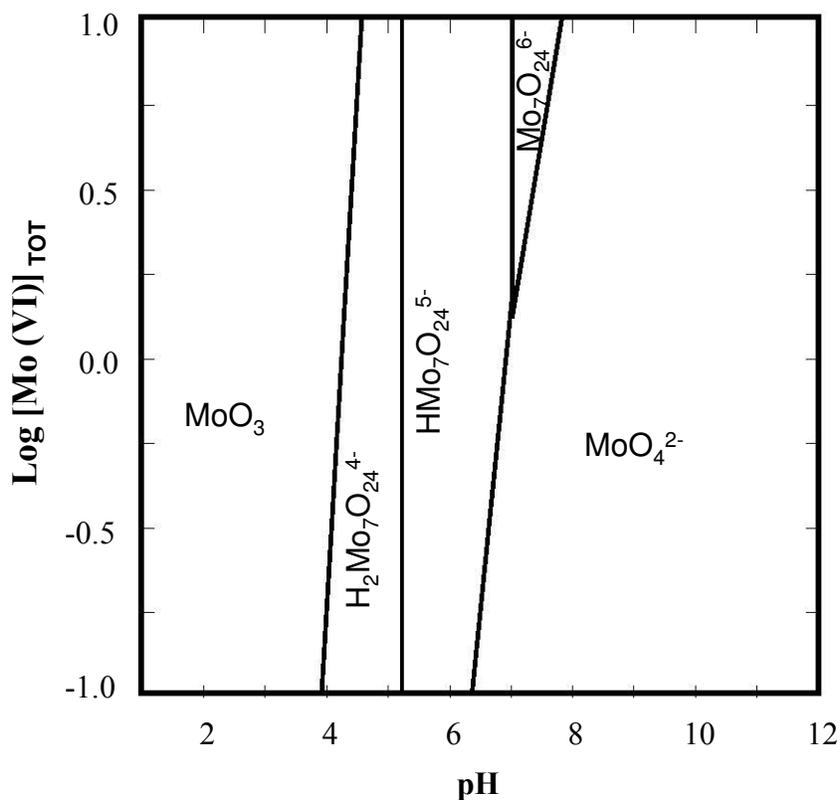


Figura 6.0.1. Diagrama de bidimensión de existencia-predominio de especies del Mo(VI) en agua.

6.0. Diagramas de existencia-predominio

Los catalizadores que se prepararon fueron de 12 % en peso de MoO_3 . Para todos los casos se impregnaron al soporte mesoporoso SBA-15, con un volumen de poro de 2.9 mL/g por lo que la concentración total de Mo(VI), fue de 0.34 M. Del diagrama de existencia-predominio de especies bidimensional se puede obtener el diagrama unidimensional de especiación, haciendo un corte con una línea recta en las ordenadas, con: $\text{Log}(0.34) = -0.47$, que se muestra en la Figura 6.0.2, se puede apreciar que en dicha concentración se presentan principalmente cuatro especies de Mo (VI) en disolución acuosa.

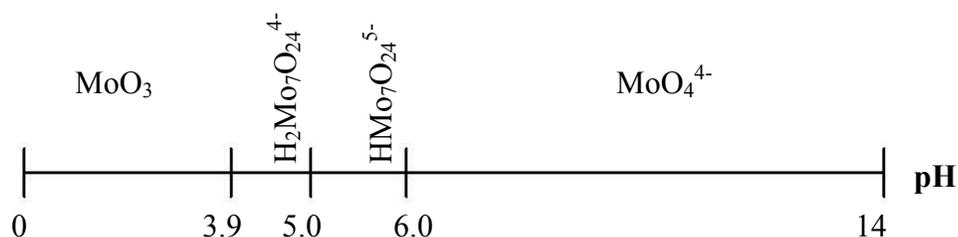


Figura 6.0.2. Diagrama unidimensional de existencia-predominio de especies en disolución $[\text{Mo(VI)}] = 0.34 \text{ M}$.

6.0.2. Especies de níquel

El Ni (II) también presenta varios equilibrios en disolución acuosa, dependientes del pH de la disolución y la concentración del ión metálico en la disolución. A diferencia del Mo (VI), el Ni (II) precipita en pH básicos, esto también está en función de la concentración del ión en disolución. En la preparación de catalizadores heterogéneos por el método de impregnación, la solubilidad de los metales es muy importante, por lo que no es conveniente que el Ni (II) precipite formando el Ni(OH)_2 s. insoluble porque no se podría incorporar al soporte correctamente. Los equilibrios del Ni(II) en disolución con sus respectivos logaritmos de las constantes de formación son los siguientes:

6.0. Diagramas de existencia-predominio

Reacción	Log β
$\text{Ni}^{2+} + \text{OH}^- = \text{NiOH}^+$	4.5
$\text{Ni}^{2+} + 2 \text{OH}^- = \text{Ni(OH)}_2 \text{ s.}$	15.2
$\text{Ni}^{2+} + 3 \text{OH}^- = \text{Ni(OH)}_3^-$	12.3

Las especies presentes del Ni (II) en disolución acuosa son Ni^{2+} , NiOH^+ , $\text{Ni(OH)}_2 \text{ s.}$ y Ni(OH)_3^- . El diagrama bidimensional de existencia-predominio de especies en un intervalo de concentraciones de Ni(II) entre 10^{-10} M y 1 M , se muestra en la Figura 6.0.3.

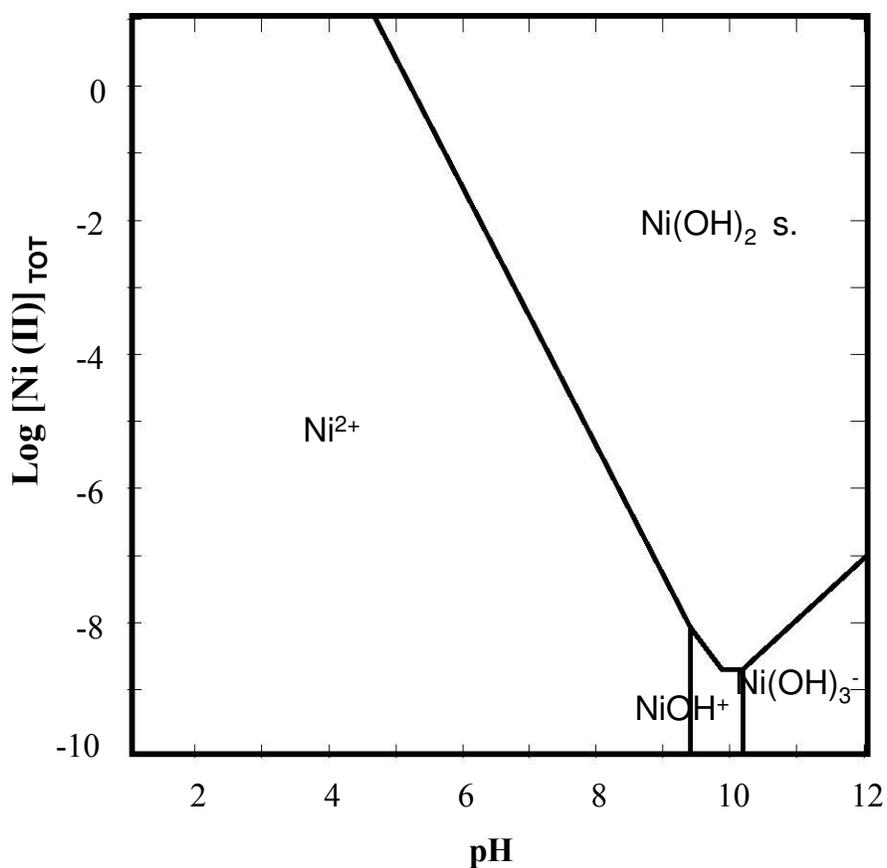


Figura 6.0.3. Diagrama bidimensional de existencia-predominio de especies del Ni(II) en disolución acuosa.

El NiO en los catalizadores preparados está al 3 % en peso. Haciendo una analogía con el MoO_3 , la concentración de Ni (II) de las disoluciones de impregna-

6.0. Diagramas de existencia-predominio

ción fue de 0.16 M, por lo que $\text{Log}[0.16] = -0.79$. A esta concentración se puede trazar el diagrama unidimensional de especies (Figura 6.0.4).

En la Figura 6.0.4 se puede apreciar que en las condiciones de impregnación de los catalizadores, en la concentración del Ni (II) se forma un hidróxido insoluble, $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s. en pH mayores a 5.5, lo que es indeseable para la correcta incorporación del promotor al catalizador. El pH de impregnación del Ni (II) estaría limitado a $\text{pH} = 5.5$. Sin embargo, se sabe que el Ni (II) puede formar compuestos de coordinación estables en disolución acuosa con el AC, esto permitiría impregnarlo en un intervalo de pH más extenso.



Figura 6.0.4. Diagrama unidimensional de existencia-predominio de especies en disolución, $[\text{Ni}(\text{II})] = 0.16 \text{ M}$.

6.0.3. Especies del ácido cítrico

El ácido cítrico es un ácido carboxílico triprótico que presenta tres especies distintas en disolución acuosa, dependientes del pH de la disolución. Las estructuras de los compuestos se muestran en la Figura 6.0.5. La presencia de los compuestos en disolución depende en gran medida del pH.

6.0. Diagramas de existencia-predominio

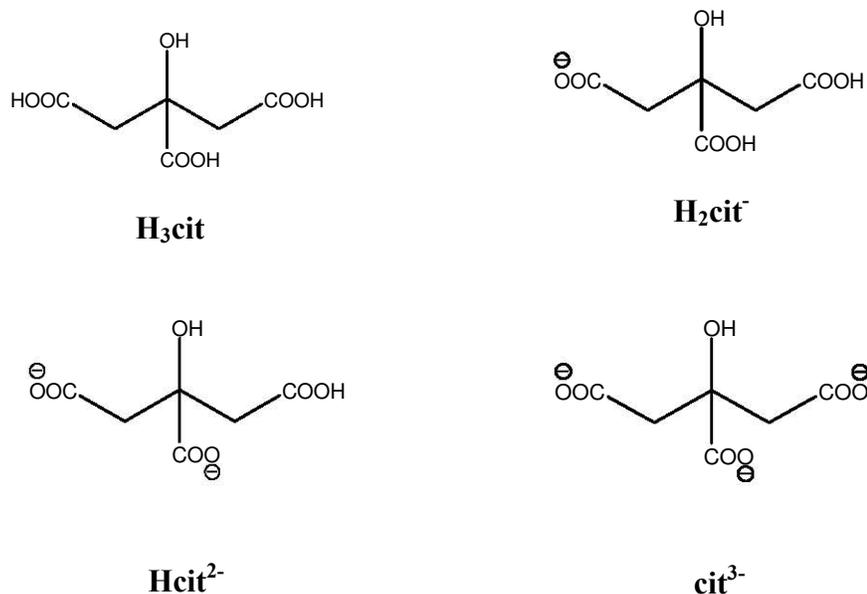


Figura 6.0.5. Estructuras de las especies de ácido cítrico en disolución acuosa.

Las constantes de formación de los ácidos y bases conjugadas del AC se enlistan a continuación:

Reacción	Log β
$H^+ + cit^{3-} = Hcit^{2-}$	6.698
$2 H^+ + cit^{3-} = H_2cit^{-}$	11.457
$3 H^+ + cit^{3-} = H_3cit$	14.588

Para conocer la dependencia del grado de disociación del AC con el pH, se trazó el diagrama de porcentaje de especiación en disolución en la Figura 6.0.6. Se puede observar que la especie H₃cit, se encuentra al 100 % en pH < 1 y que el cit³⁻ se encuentra al 100 % en pH > 9. La especie que puede formar compuestos de coordinación con los metales es el cit³⁻, por los pares de electrones de los carboxilatos disponibles para compartir con los metales.

6.0. Diagramas de existencia-predominio

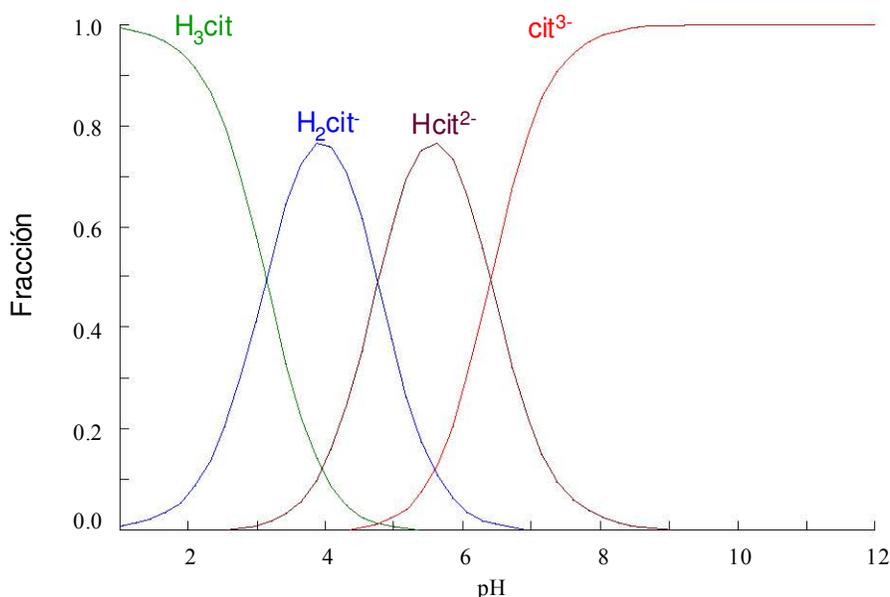


Figura 6.0.6. Fracción de los compuestos del AC en disolución acuosa.

De las constantes de formación del AC se pueden obtener sus constantes de acidez (pK_a). También se pueden calcular del diagrama de fracción de especies dependientes del pH, justo donde la concentración del ácido conjugado y la base conjugada son 0.5 cada uno.

6.0.4. Especies de compuestos de coordinación Mo(VI)-AC

El Mo (VI) puede formar compuestos de coordinación con el AC, dependientes en gran medida del pH y de la concentración de Mo (VI) y de AC en la disolución, como se vio en los diagramas para las sustancias por separado Mo (VI) y AC. Estos compuestos de coordinación dependen del pH, al momento de conjuntar los equilibrios con la formación de complejos, los diagramas contemplan nuevos compuestos. Para trazar el diagrama de predominio de especies se utilizaron los equilibrios del Mo (VI) dependientes del pH y de la concentración de AC y además

6.0. Diagramas de existencia-predominio

los de Mo(VI)-AC. Las constantes de formación de los compuestos Mo-AC son las siguientes:

Reacción	Log β [76]
$\text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{cit})]^{3-}$	8.35
$\text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{Hcit})]^{2-}$	15.00
$2 \text{H}^+ + \text{MoO}_4^{2-} + \text{cit}^{3-} = [\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{cit})]^{-}$	19.62

Con las constantes de formación del Mo(VI)-AC y las de los equilibrios del Mo(VI) en agua con el AC se establecen las zonas de predominio de las especies presentes en la disolución. Para una concentración de 0.34 M de Mo(VI) el diagrama en función del Log[AC] y del pH se trazó en la Figura 6.0.7.

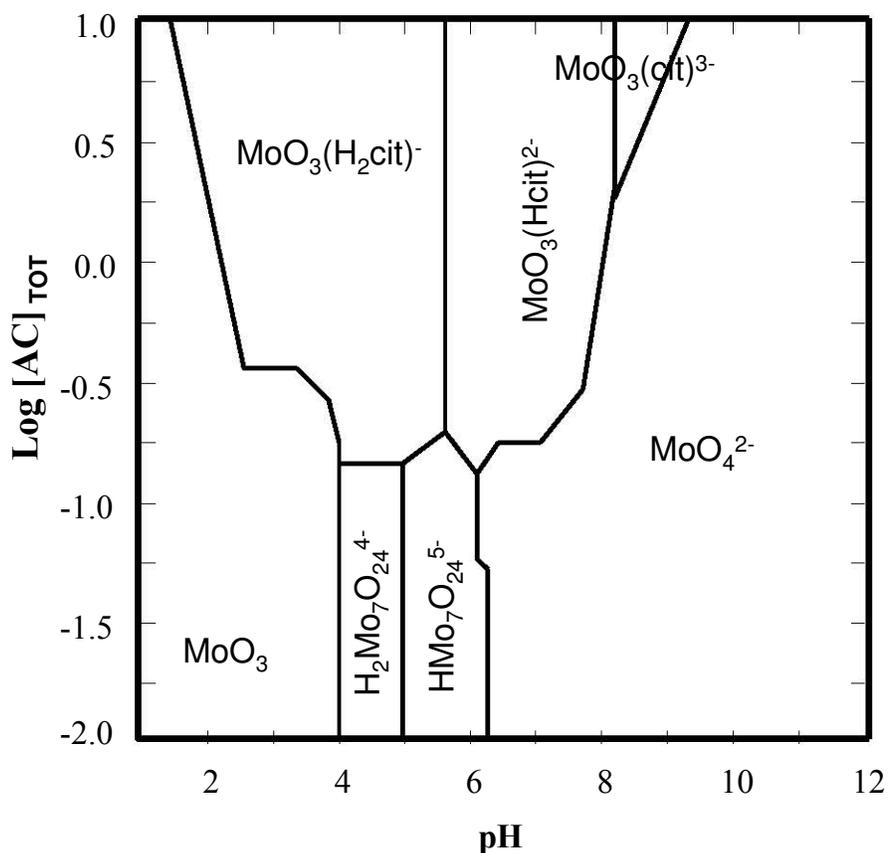


Figura 6.0.7. Diagrama bidimensional de existencia-predominio de especies para el sistema Mo(VI)-AC para una concentración total de Mo (VI) = 0.34 M.

6.0.5. Especies de compuestos de coordinación Ni(II)-AC

El Ni (II) en presencia de AC en disolución acuosa forma compuestos de coordinación que dependen del pH y de la concentración de los metales y del AC en disolución acuosa. A diferencia del Mo (VI), el Ni (II) exhibe compuestos de coordinación en un intervalo de pH que permite tenerlos estables en disolución acuosa. En el diagrama de Ni (II) 0.16 M hay un precipitado insoluble Ni(OH)₂ en pH = 5.5, al agregar AC a la disolución se puede evitar la precipitación por formación de un compuesto estable entre el Ni (II) y el AC. Las constantes de formación para las especies de Ni (II) en disolución acuosa con su respectiva reacción son las siguientes:

Reacción	Log β [77]
$H^+ + Ni^{2+} + cit^{3-} = [NiHcit]$	10.00
$2H^+ + Ni^{2+} + cit^{3-} = [NiH_2cit]^+$	13.31
$H^+ + Ni^{2+} + cit^{3-} = [Ni(Hcit)cit]^{3-}$	15.30
$Ni^{2+} + cit^{3-} = [Nicit]^-$	5.45
$Ni^{2+} + 2cit^{3-} = [Nicit_2]^{4-}$	14.30

Con las reacciones anteriores y las que presenta el Ni (II) y el AC en disolución acuosa se graficó el diagrama bidimensional de existencia-predominio de especies con una concentración fija de Ni (II) total igual a 0.16 M como función de la concentración del H₃cit y del pH. El diagrama bidimensional se muestra en la Figura 6.0.8, se puede apreciar la variedad de especies Ni (II)-AC que se presentan en el intervalo de estudio.

6.0. Diagramas de existencia-predominio

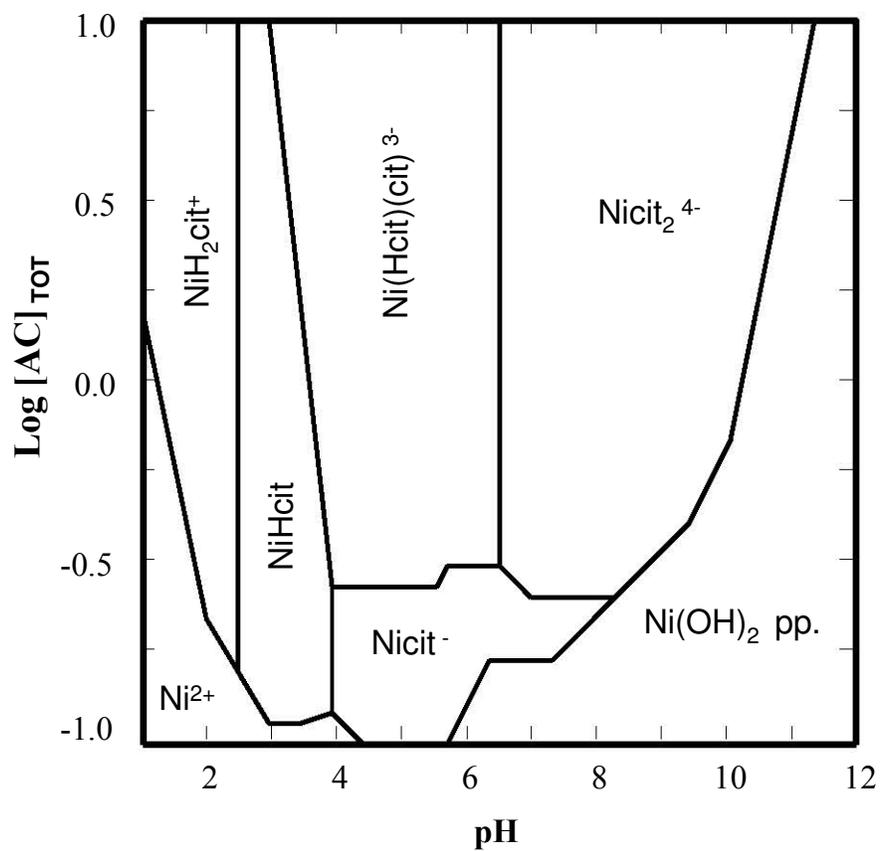


Figura 6.0.8. Diagrama bidimensional de existencia-predominio de especies para el sistema Ni(II)-AC para una concentración total de Ni (II) = 0.16 M.

6.1. Método de preparación

En esta sección se reportan los resultados obtenidos del método de preparación de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15, modificados con ácido cítrico y el efecto de éste en la actividad y selectividad en la HDS del DBT.

Se prepararon dos series de catalizadores soportados en SBA-15, una por el método de impregnación sucesiva (Suc), primero Mo y luego Ni, y la otra por el método de coimpregnación (Coi), Mo+Ni en la misma disolución, una serie con AC y la otra sin éste. Los catalizadores preparados con AC se sintetizaron a un valor de pH = 9, los que se prepararon sin AC se sintetizaron al pH de la disolución sin alterar. La relación molar de los catalizadores preparados con AC fue Ni:Mo:AC = 0.5:1.0:1. El catalizador por impregnación Suc con AC se preparó con Mo(VI) a pH = 9, se secó a 100 °C durante 12 h y luego se le impregnó Ni+AC y se secó durante 12 h a 100 °C, se eligió dicha temperatura para mantener a los complejos sin descomponer por tratamiento térmico. Por otra parte, los catalizadores sin AC se calcinaron a 500 °C durante 4 h en atmósfera de aire porque es conocido que los catalizadores sin ligantes presentan mejores resultados si se calcinan a esta temperatura [42].

El soporte SBA-15 se caracterizó por fisisorción de N₂, DRX de polvos y DRX de ángulos bajos. Los catalizadores se caracterizaron por TG/DTG, fisisorción de N₂, DRX de polvos, DRX de ángulos, DRS UV-Vis, TPR y HRTEM.

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr) con 40 mL de una disolución de DBT (Aldrich) en *n*-hexadecano (Aldrich) de 1300 ppm de S.

6.1. Método de preparación

6.1.1. Disoluciones de impregnación

En las disoluciones de impregnación de los catalizadores se formó el compuesto de coordinación entre el Ni y el AC $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ en las condiciones de preparación. Para los dos métodos de preparación se observaron diferencias en el espectro de UV-Vis al formar el complejo en la disolución. Los espectros que se muestran en la Figura 6.1.1, se hicieron para el Ni^{2+} disuelto en agua como referencia, y es el que se usó para la preparación de los catalizadores sin AC, el de $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ en las dos disoluciones de impregnación de los catalizadores por impregnación Suc y Coi. El catalizador preparado por el método de Coi muestra una señal intensa que empieza en 350 nm y que se debe a la absorción del Mo (VI) en la disolución de impregnación. La absorción que está en 300 nm se debe a la transición electrónica $\pi-\pi^*$ del ion nitrato, que no se modifica por la formación de complejos. Por comparación de los espectros, se observa que la disolución Ni-AC con y sin Mo (VI) presenta longitudes de onda de absorción similares entre sí, la primera en 380 nm y la segunda en 629 nm, el Ni^{2+} solo sin complejos presenta un efecto batocrómico, las señales de absorción se encuentran en 398 nm y 700 nm. Estas dos señales son las transiciones permitidas que confirman la formación de compuestos de coordinación con simetría octaédrica, son transiciones entre orbitales $d-d$. [78]

En presencia de ligantes de campo fuerte o de bajo espín, como el caso del AC, la diferencia entre la separación de los orbitales en simetría octaédrica, e_g y t_{2g} , aumenta, lo que se observa en un desplazamiento de la longitud de onda de absorción a mayor energía. Las transiciones electrónicas $d-d$ se pueden asignar en términos de los orbitales moleculares, la que se encuentran en 390 nm y la que está en 629 nm corresponden a las transiciones permitidas por espín. Los espectros UV-Vis nos permiten establecer la formación del complejo $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ en las condiciones de preparación, de acuerdo con el diagrama de existencia-predominio de especies de la sección 6.0.

6.1. Método de preparación

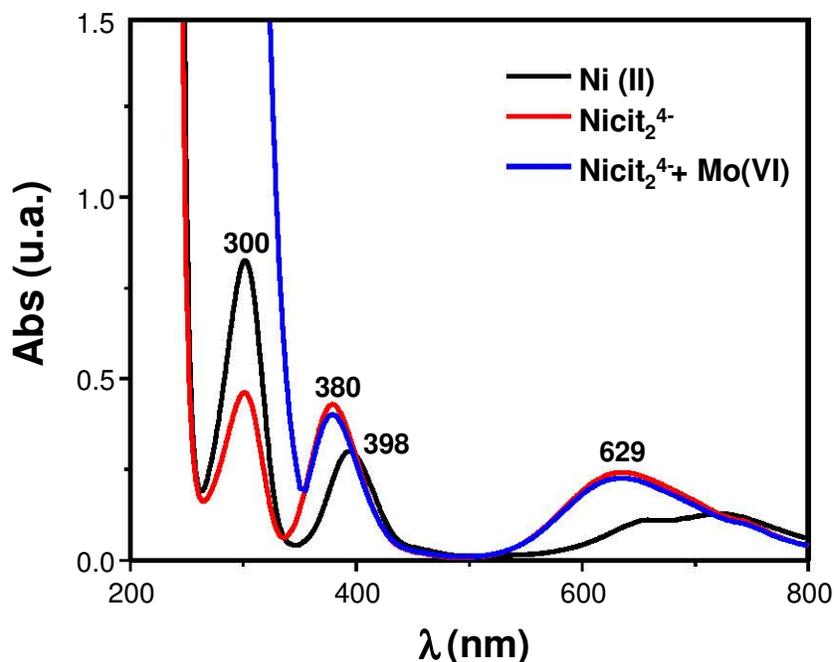


Figura 6.1.1. Espectros UV-Vis de Ni (II) en las disoluciones de impregnación de los catalizadores soportados en SBA-15.

6.1.2. Caracterización de materiales

El SBA-15 se impregnó con estas disoluciones, se secó por 12 h en atmósfera de aire a 100 °C. Los materiales se analizaron por análisis térmico en atmósfera de aire en un intervalo de temperatura ambiente a 1000 °C, se observó una pérdida de peso desde la temperatura ambiente hasta cerca de 150 °C que se debe a la desorción de agua fisisorbida en el SBA-15, la pérdida de peso más considerable está entre 200 y 500 °C, que se atribuye a la calcinación del AC (Figura 6.1.2). Los catalizadores preparados por los dos métodos diferentes muestran una pérdida de peso de 20 % después de 500 °C.

El análisis térmico diferencial (DTG) de los catalizadores preparados presenta un cambio muy marcado alrededor de 200 °C y termina alrededor de 500 °C, a esa temperatura en atmósfera de aire se pierde la mayor cantidad de AC en los materiales. Considerando la hipótesis que sostiene que los compuestos de coordinación impregnados al soporte son los responsables de la mejora en la actividad ca-

6.1. Método de preparación

talítica, los catalizadores con AC no se calcinaron a 500 °C para conservarlos hasta la etapa de la activación. En contraparte, los catalizadores sin AC se calcinaron a 500 °C por reportarse mejores resultados a esta temperatura.

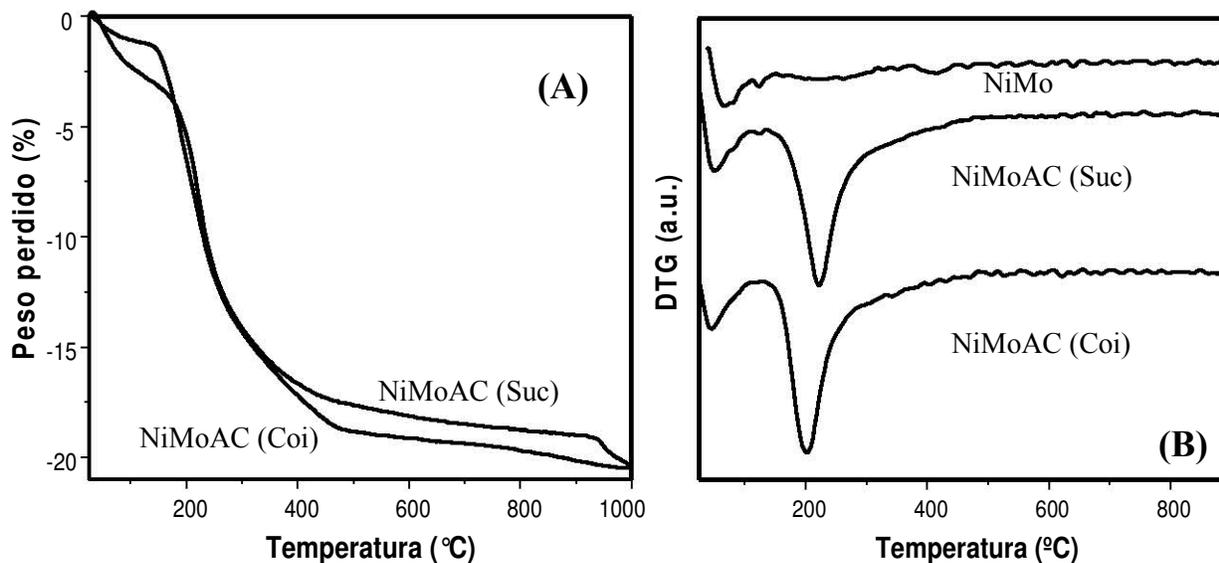


Figura 6.1.2. Análisis termogravimétrico (A) y análisis térmico diferencial (B) de catalizadores soportados en SBA-15 por los diferentes métodos de impregnación.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por fisisorción de N_2 . El soporte SBA-15 tiene un área superficial (S_{BET}) de $850 \text{ m}^2/\text{g}$, con la incorporación de los metales, el área disminuyó. Los catalizadores con AC presentan menor área superficial que los catalizadores sin AC, esto por la adsorción del ácido cítrico sobre la superficie del SBA-15 (Tabla 6.1.1). Al comparar los dos métodos de preparación, se aprecia que el método de coimpregnación produce catalizadores con mayor área superficial para ambas series de catalizadores. El área específica BET del catalizador NiMo (Coi) es $597 \text{ m}^2/\text{g}$ y del NiMo (Suc) de $578 \text{ m}^2/\text{g}$. El área específica de los catalizadores con AC tiene esta misma tendencia. Los catalizadores preparados por el método de coimpregnación presentan mejores propiedades texturales que los preparados por impregnación sucesiva.

6.1. Método de preparación

Tabla 6.1.1. Propiedades texturales del soporte y los catalizadores preparados.

Material	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_{p} (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)
SBA-15	850	140	1.09	0.056	85
NiMoAC (Suc)	459	49	0.76	0.017	84
NiMoAC (Coi)	526	60	0.72	0.022	85
NiMo (Suc)	578	86	0.81	0.033	85
NiMo (Coi)	597	83	0.78	0.031	82

Las isothermas de adsorción-desorción de N₂ exhiben una isoterma tipo IV con curva de histéresis H1, característica de los materiales mesoporosos como el SBA-15 (Figura 6.1.3). La preparación de los catalizadores por ambos métodos conservó la forma de la isoterma sin modificarla. Los catalizadores sintetizados con AC efectúan la adsorción de la monocapa de N₂ a presiones relativas mayores que el SBA-15 y los catalizadores NiMo, esto por la adsorción del AC en los poros del SBA-15, con lo que se requiere mayor presión para saturar los mesoporos. La conservación de la forma de la curva de la isoterma de adsorción-desorción después de la preparación de los catalizadores NiMo(AC) permite señalar que las condiciones de los dos métodos de preparación de los catalizadores son adecuados para impregnar los metales sobre el SBA-15 porque no destruyen la estructura de poros ni disminuyen drásticamente el área superficial, manteniéndola dentro de los valores aceptables [58]. El diámetro de poro de adsorción de los materiales es uniforme para el SBA-15 y los catalizadores NiMo(AC), se calculó con el método Barrett-Joyner-Halenda (BJH) y se encuentra alrededor de 85 Å.

6.1. Método de preparación

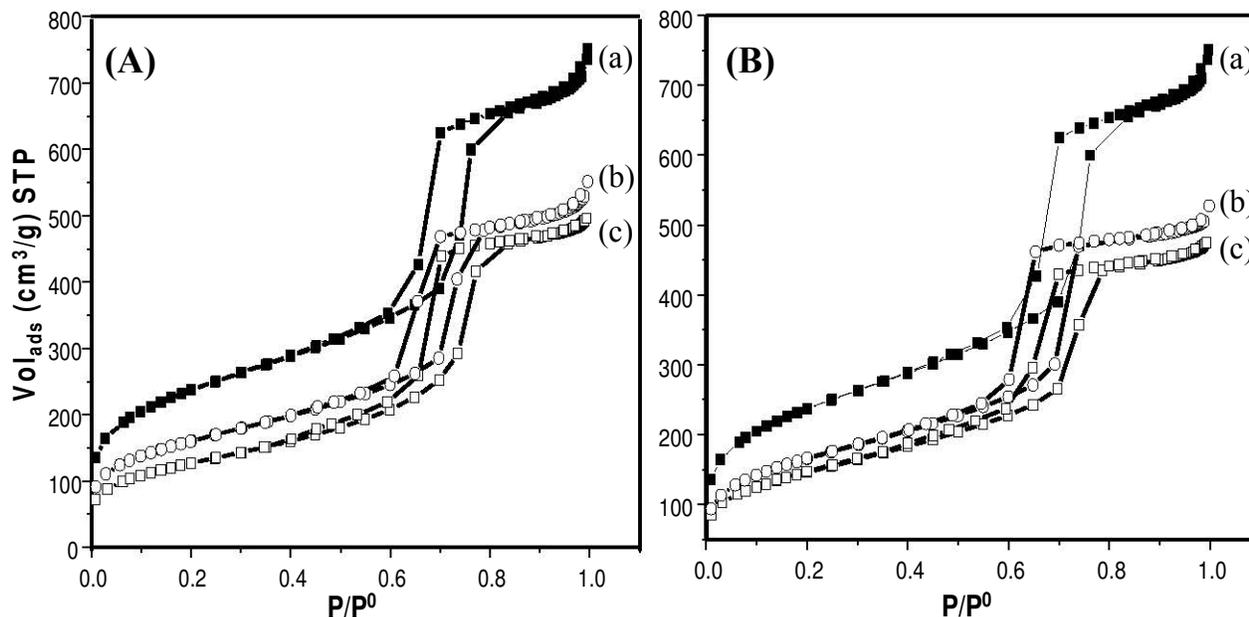


Figura 6.1.3. Isothermas de adsorción-desorción de los catalizadores preparados por (A) método de impregnación sucesiva, (B) método de coimpregnación. (a) Soporte SBA-15, (b) catalizador NiMo y (c) catalizador NiMoAC.

Los resultados de DRX de ángulos bajos para el SBA-15 y los catalizadores preparados confirman que el arreglo hexagonal de los mesoporos, con simetría $p6mm$ del arreglo de poros, del SBA-15 se mantiene después de la preparación de los catalizadores en las condiciones de impregnación (Figura 6.1.4). El arreglo hexagonal de los mesoporos del SBA-15 es en dos dimensiones, por eso se puede identificar por la técnica de DRX de ángulos bajos, no es una estructura cristalina en 3D.

Los patrones de los planos (100), (110) y (200) del arreglo hexagonal de los mesoporos se observan en todas las muestras. La intensidad de los planos disminuye cuando se incorporan los metales y aún más cuando se usa el AC durante la preparación, esto es coherente con los resultados de fisisorción de N_2 , donde se observaron valores menores de las propiedades texturales en comparación con los catalizadores sin AC. El plano (100) que es el más intenso se aprecia considerablemente en todas las muestras, siendo mayor para el soporte. Los planos de menor

6.1. Método de preparación

intensidad (110) y (200) disminuyen en los catalizadores por la incorporación de metales y el AC en los poros del SBA-15, tal como se muestra en la Figura 6.1.4.

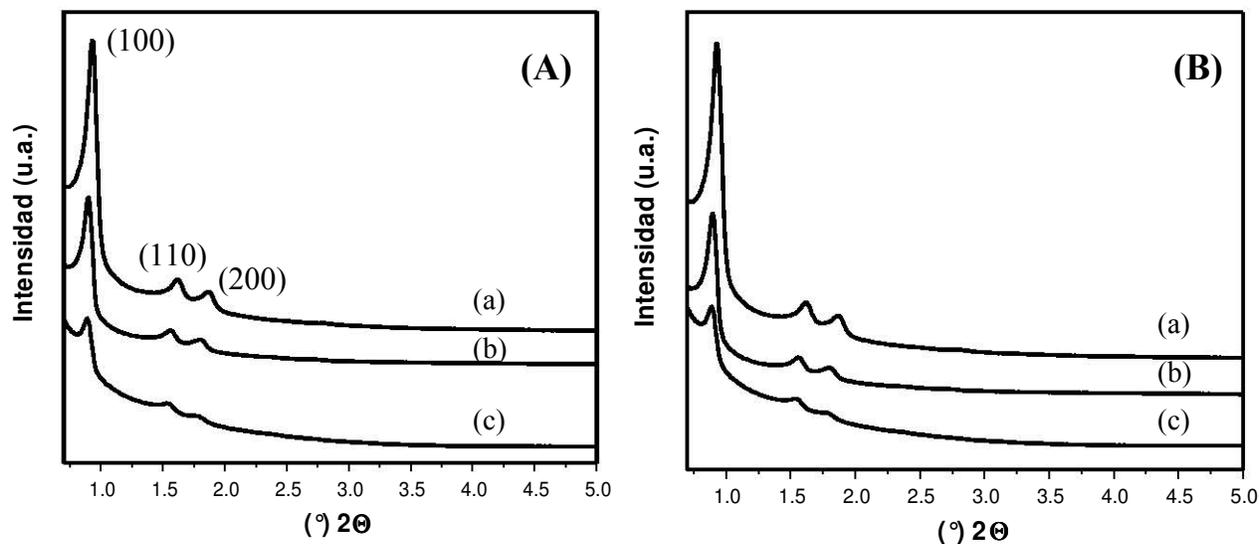


Figura 6.1.4. Patrones de DRX de ángulos bajos (A) método de impregnación sucesiva, (B) método de coimpregnación. (a) SBA-15, (b) catalizador NiMo y (c) catalizador NiMoAC.

El SBA-15 es un soporte de SiO₂ amorfo, por lo que no muestra señales de planos cristalinos en DRX de polvos. Los materiales caracterizados por ésta técnica se muestran en la Figura 6.1.5, el SBA-15 tiene un difractograma de sólido amorfo. El catalizador NiMo (Suc) se encuentra bien disperso en el SBA-15, mientras que el NiMo (Coi) presenta señales de fases cristalinas que corresponden con el molibdato de níquel (NiMoO₄).

La fase cristalina que se identificó en la superficie del SBA-15 en el catalizador NiMo (Coi) Figura 6.1.5 (d) se debe a que la disolución acuosa de impregnación donde se encuentran coexistiendo el Ni (II) y el Mo (VI) es inestable, en poco tiempo los metales precipitan en las concentraciones de preparación de los catalizadores. La precipitación se evita al agregar un compuesto como el AC que estabiliza la disolución en un intervalo de concentraciones y de pH amplio, permitiendo impregnar a los dos metales en una sola etapa, el catalizador NiMoAC (Coi) no pre-

6.1. Método de preparación

sentó señales de fases cristalinas, lo que indica que los metales se encuentran bien dispersos en el SBA-15. Por otra parte, el catalizador NiMo (Suc) no presenta señales de fases cristalinas, pues se impregnó primero al Mo (VI), se calcinó el material y luego se impregnó el Ni (II), los dos metales se trataron en disoluciones por separado, la adición del AC en el DRX de NiMoAC (Suc) conserva el patrón amorfo del soporte.

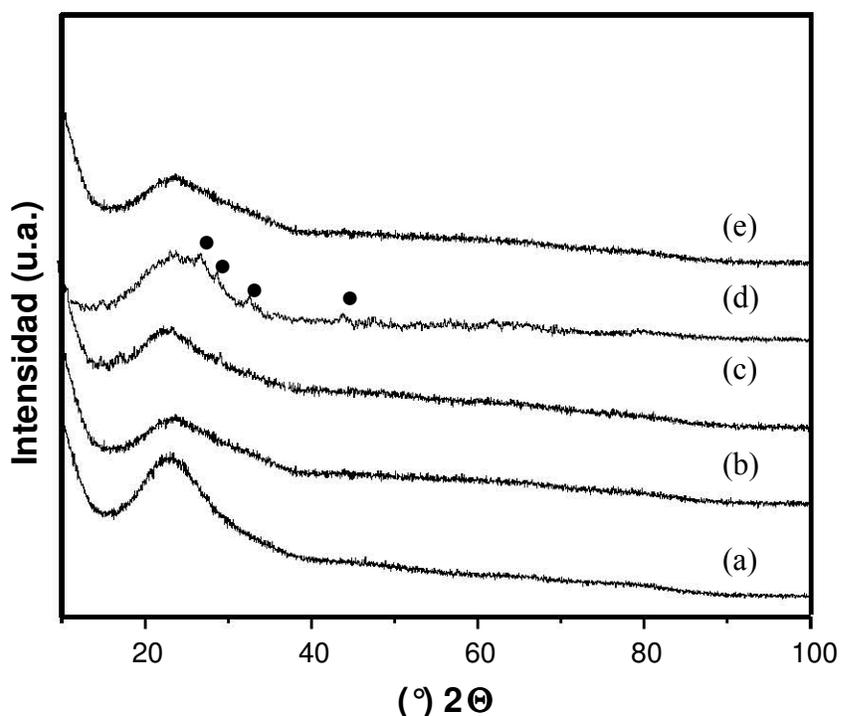


Figura 6.1.5. Difractogramas de rayos X de polvos (a) Soporte SBA-15, (b) catalizador NiMoAC (Coi), (c) catalizador NiMoAC (Suc), (d) catalizador NiMo (Coi) y (e) catalizador NiMo (Suc). • Compuesto detectado NiMoO₄ JCPDS 33-0948.

Los espectros UV-Vis con reflectancia difusa (DRS) muestran que el Mo (VI) en los catalizadores preparados con AC se encuentra disperso de mejor manera que el Mo (VI) en los catalizadores sin agente orgánico (Figura 6.1.6). La posición de las bandas de absorción depende de la coordinación del Mo (VI) con el soporte y del grado de aglomeración. El Mo (VI) aislado con simetría tetraédrica (T_d), como especies de molibdato, absorbe en la región de 250-280 nm, mientras que las bandas de absorción de las especies de Mo (VI) en simetría octaédrica (O_h) varían dependien-

6.1. Método de preparación

do del grado de aglomeración. Las especies aglomeradas de Mo(VI) O_h como polimolibdatos o MoO_3 de bulto absorben entre 300-330 nm. Cuando la dispersión de las especies O_h aumenta, las especies absorben entre 280-300 nm. Adicionalmente, las dos especies T_d y O_h absorben en una región de 220-230 nm. [79, 80]

Los espectros DRS UV-Vis de los catalizadores NiMoAC son muy similares, sin importar mucho el método de impregnación, el borde de absorción se encuentra alrededor de 300 nm y presentan un segundo borde entre 230 nm. Los catalizadores NiMo sin AC tienen el borde de absorción alrededor de 350 nm, el Mo (VI) se encuentra como especies O_h aglomeradas en mayor proporción. Los catalizadores NiMoAC tienen mayor cantidad de especies en coordinación T_d , el método de preparación no modifica mucho la simetría de las especies. En el pH de impregnación el Mo (VI) de los catalizadores en disolución se encuentra como MoO_4^{2-} , de acuerdo con los diagramas de existencia-predominio de la sección 6.0, que tiene simetría tetraédrica, eso es consistente con la mayor proporción de especies cuando se modificó el pH, un factor posible de manejar por la presencia del AC en disolución.

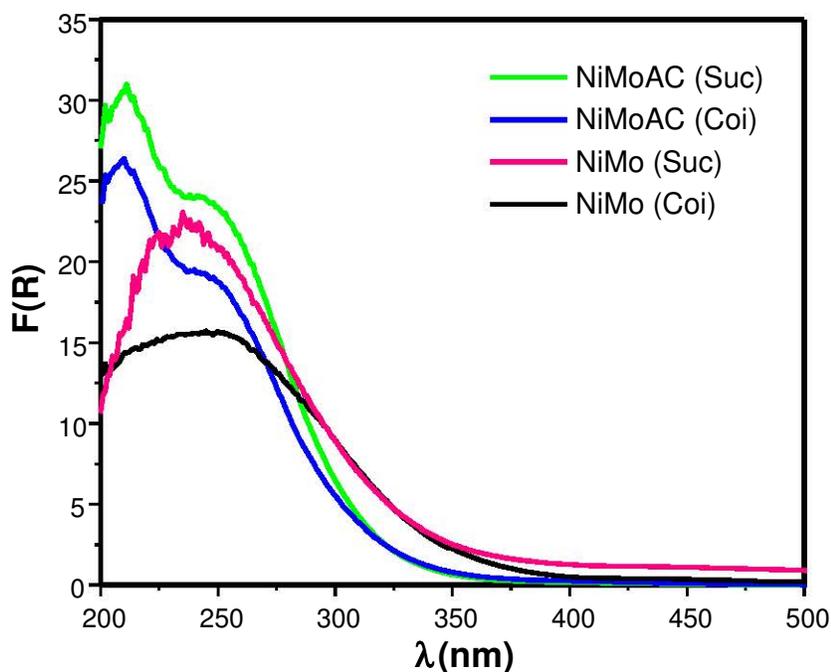


Figura 6.1.6. Espectros DRS UV-Vis de catalizadores soportados en SBA-15.

6.1. Método de preparación

Los catalizadores NiMo que usan en HDS son materiales como sulfuros. El estado de oxidación del Mo es IV, los catalizadores se preparan en forma de óxido y posteriormente se activan en una atmósfera de H_2S/H_2 . La temperatura a la que se da la reducción del Mo (VI) es crucial para la formación correcta de la fase activa, se busca que la mayor proporción del Mo (VI) soportado pase a Mo (IV) en las condiciones de activación. La temperatura de activación de los catalizadores NiMo de HDS es de 400 °C, por lo que se buscaría que los catalizadores NiMo tengan la reducción del Mo (VI) en las vecindades de esta temperatura.

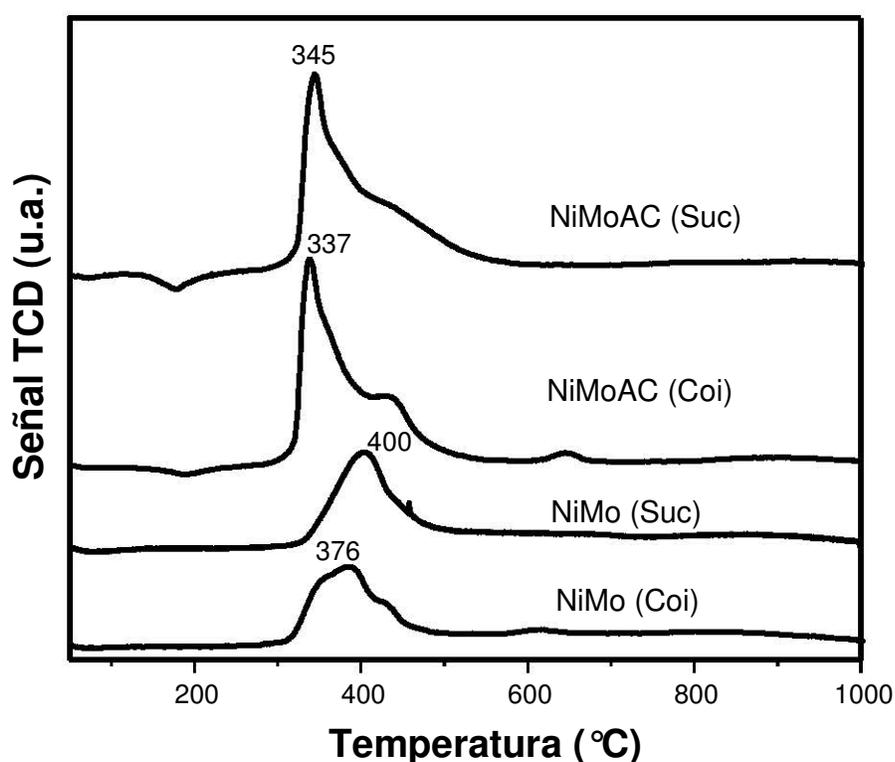


Figura 6.1.7. Termogramas de reducción a temperatura programada de catalizadores NiMo.

Los termogramas de reducción a temperatura programada (TPR) proporcionan información acerca de la temperatura de reducción del $Mo^{6+} + 2e^- \rightarrow Mo^{4+}$ y de las especies presentes en los materiales estudiados. Un primer efecto que se observa por la adición del AC a los materiales es una disminución de la temperatura de reducción de los materiales con respecto a los materiales NiMo sin AC (Figura

6.1. Método de preparación

6.1.7). Los dos métodos de preparación disminuyen la temperatura de reducción al adicionar AC, el método de coimpregnación tiene temperaturas de reducción de Mo^{6+} menores que el de impregnación sucesiva, con lo que se ve otra ventaja del método de coimpregnación.

La temperatura de reducción del NiMo (Coi) tiene un máximo en $376\text{ }^{\circ}\text{C}$, que comienza en $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y termina alrededor de $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, cuando se adiciona AC, la temperatura disminuye a $337\text{ }^{\circ}\text{C}$ y presenta un hombro pequeño alrededor de $420\text{ }^{\circ}\text{C}$, la adición del AC disminuyó la temperatura de reducción en $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo que se garantiza una reducción de más especies de Mo. El catalizador NiMo (Suc) se reduce en $400\text{ }^{\circ}\text{C}$, la temperatura en la que se activan, al agregar AC la temperatura disminuye a $345\text{ }^{\circ}\text{C}$, una disminución de $55\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con los resultados de TPR se puede resaltar que la adición del AC en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 disminuye la temperatura de reducción del Mo (VI) para ambos métodos de preparación. El método de coimpregnación es el que muestra menores temperaturas de reducción, ya sea con el uso del AC o sin este.

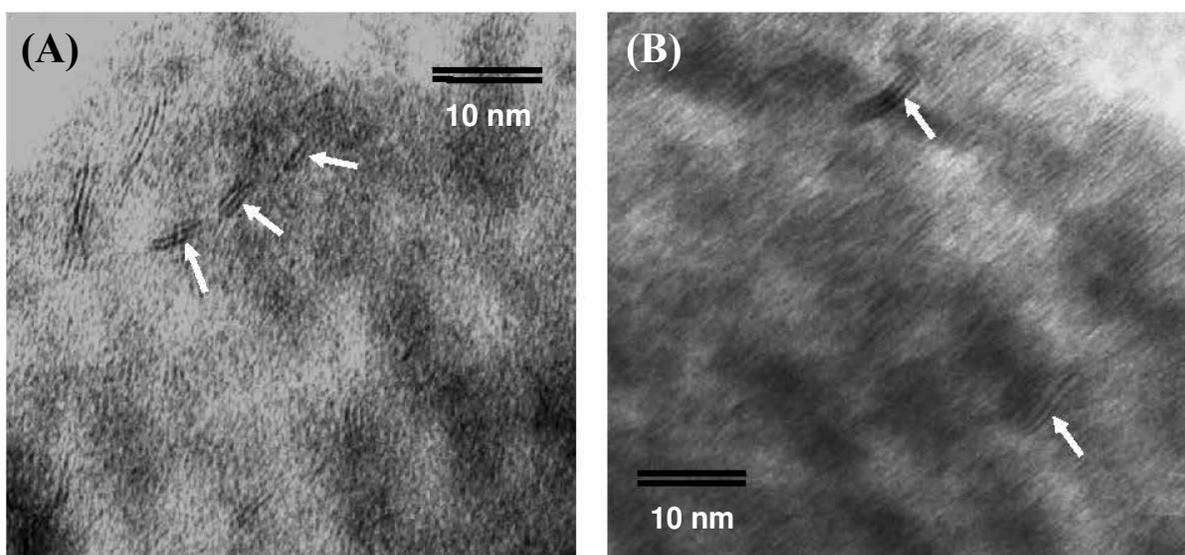


Figura 6.1.8. Micrografías de HRTEM representativas de los catalizadores sulfurados (A) NiMoAC (Coi), (B) NiMoAC (Suc).

6.1. Método de preparación

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por HRTEM. Se obtuvieron varias micrografías de diferentes zonas para hacer un conteo estadístico del tamaño de los cristalitas. En cada micrografía se midió la longitud y el apilamiento del MoS₂ soportado en SBA-15. En la Figura 6.1.8 se muestran micrografías representativas de los catalizadores estudiados preparados con AC, con flechas blancas se señala la región donde yacen los sulfuros. En las micrografías obtenidas se observaron distribuciones homogéneas de sulfuros.

La distribución de los sulfuros es un dato importante debido a que es posible relacionar la longitud de los sulfuros (Figura 6.1.9) y el grado de apilamiento (Figura 6.1.10) para los diferentes catalizadores con los resultados de actividad catalítica. Es algo importante poder modificar el tamaño de los cristalitas por algún medio, ya sea por cambiar el soporte, por algún promotor, por el uso de aditivos como P, B, etc., en este estudio se compararon la distribución de los sulfuros entre el método de preparación y la adición del AC durante la preparación de los catalizadores. El conteo de las micrografías arrojó una distribución de la longitud y el apilamiento de los sulfuros. Los sulfuros de los catalizadores que se prepararon con AC son más pequeños que los que se prepararon sin el aditivo orgánico, esto se observó desde los DRS de las muestras en estado oxidado, las cuales presentaron más especies T_d para los catalizadores NiMoAC que para los NiMo, por efecto del AC.

La longitud de los cristalitas de MoS₂, de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15, se encuentra entre 20 y 80 Å. En la Figura 6.1.9 se ve que la distribución de los catalizadores preparados con AC se encuentra principalmente en la región 21-40 Å, mientras que los catalizadores sin AC tienen población importante hasta 80 Å. El catalizador NiMo (Coi) es el que tienen los sulfuros más grandes, este dato coincide con las observaciones previas en DRX de polvos, donde se observó la fase cristalina NiMoO₄ debida a la aglomeración en la superficie del soporte, en DRS UV-vis también se vio que no se encontraba bien disperso, la adición del AC en el método de preparación produjo sulfuros más pequeños que se encuentran en su

6.1. Método de preparación

mayoría entre 21-40 Å. En el catalizador preparado por el método de coimpregnación se ve una reducción de la longitud de los sulfuros por la adición del AC en la disolución de impregnación. Comparando los dos métodos de impregnación para los catalizadores con AC, el método de coimpregnación produce los sulfuros más pequeños.

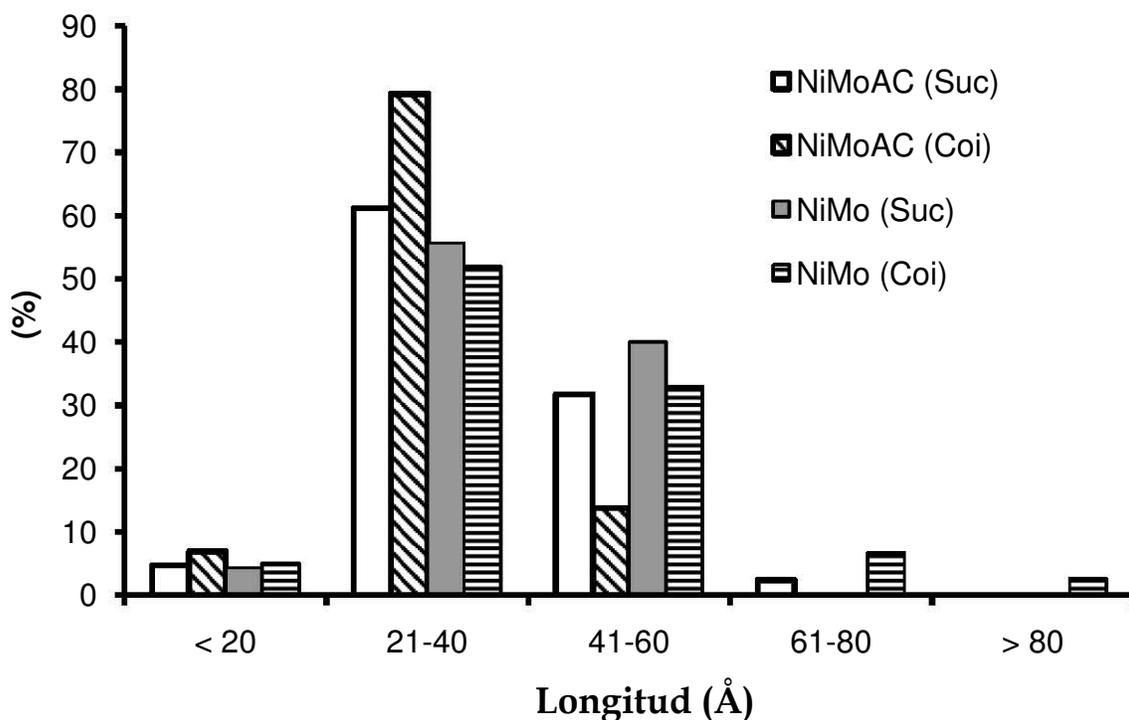


Figura 6.1.9. Distribución de longitud de los sulfuros soportados en SBA-15.

La distribución del número de pilas de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 de este estudio se encuentra entre 1 y 6 pilas de cristales de MoS_2 . La distribución de sulfuros más apilados se observa en el catalizador NiMo (Coi), que además fue el que tuvo la mayor longitud de sulfuros, el número de pilas de este catalizador está entre 2 y 6. Al agregar el AC, el número de pilas se encuentra principalmente entre 2 y 4, el efecto del AC es importante pues disminuye la longitud de los sulfuros y el número de pilas. El catalizador NiMo (Suc) tiene distribución de sulfuros entre 2-5 pilas, la adición del AC hace menos apilados los sulfuros, la distribución en 5 pilas disminuye y la que se encuentra en 4 aumenta.

6.1. Método de preparación

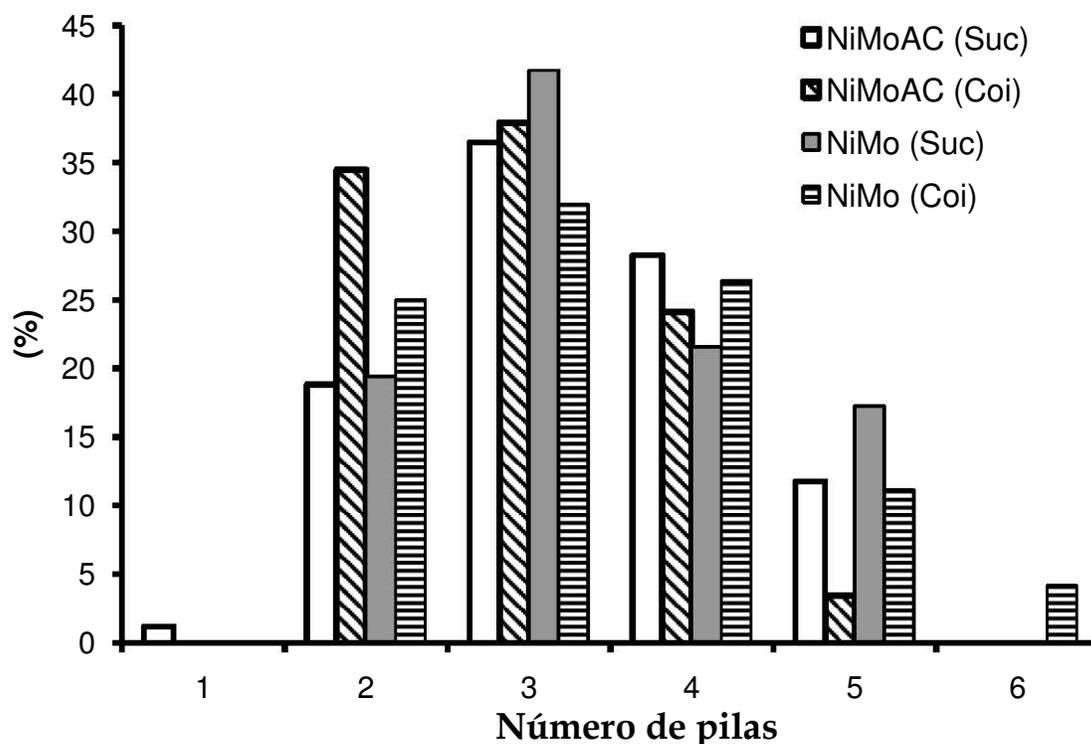


Figura 6.1.10. Distribución de longitud de los sulfuros soportados en SBA-15.

Con la distribución estadística de los sulfuros se calculó el tamaño promedio de los sulfuros, que se reportan en la Tabla 6.1.2. La adición del AC modifica la morfología de los catalizadores basados en MoS_2 para ambos métodos, haciéndolos más pequeños y menos apilados, la mayor disminución de longitud y apilamiento se da en el método de coimpregnación.

Tabla 6.1.2. Longitud y apilamiento promedio de MoS_2 soportado en SBA-15.

Catalizador	Promedio	
	Longitud (Å)	Número de pilas
NiMoAC (Suc)	33.4	3.18
NiMoAC (Coi)	32.1	2.96
NiMo (Suc)	37.6	3.37
NiMo (Coi)	36.0	3.43

6.1.3. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores caracterizados se evaluaron en la HDS del DBT durante 8 h, la conversión de los catalizadores se muestra en la Figura 6.1.11. Los catalizadores más activos fueron los que se prepararon con AC. Los catalizadores NiMo/SBA-15 sin AC no presentan diferencias importantes en la actividad de HDS del DBT, las dos curvas son muy similares, en la mayor parte de los puntos se traslapan. En cambio, la adición del AC produce catalizadores más activos. El catalizador impregnado por el método de Coi fue más activo que el impregnado por el método Suc. Como se vio por las técnicas de caracterización, el catalizador más disperso es el NiMoAC (Coi). Los resultados de DRS UV-Vis, TPR y HRTEM apuntaban a una mejor dispersión de los catalizadores por el uso del AC, lo que se ve claramente reflejado en la mejora que proveen en la HDS del DBT.

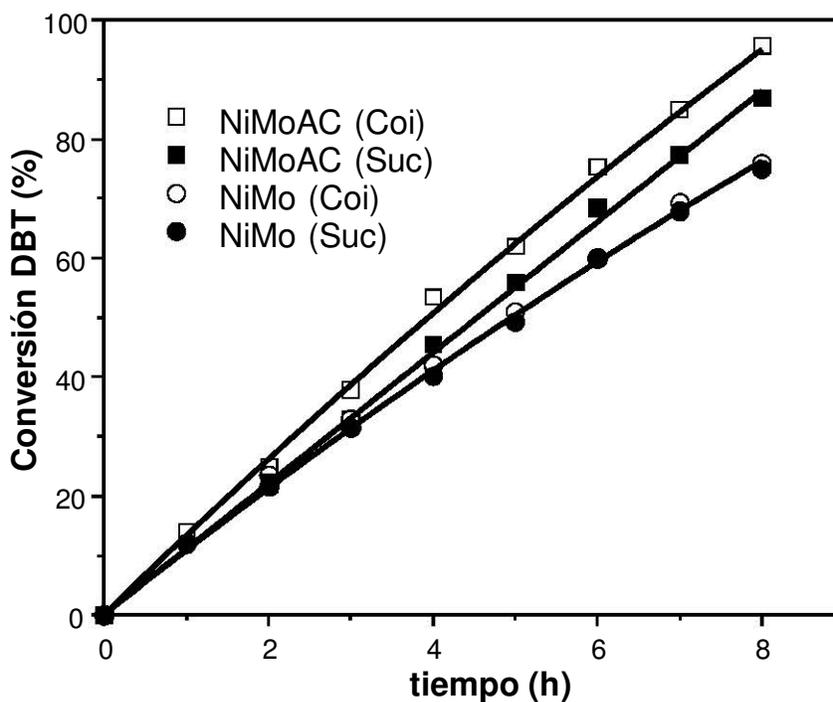


Figura 6.1.11. Conversión del DBT en 8 h de reacción.

En la Figura 6.1.11 se puede apreciar la mejora en la actividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 por la adición del AC para los dos métodos de preparación,

6.1. Método de preparación

el catalizador con mayor conversión es el que se preparó por el método de coimpregnación, este catalizador convierte al DBT 20 % más que el NiMo (Coi) sin AC a 8 h.

En la Tabla 6.1.3 se enlista la conversión del DBT a 4 y 8 h y la selectividad al 50 % de conversión del DBT, tomando la relación entre los productos BF y CHB, que son los productos de la ruta de DSD y de HID, respectivamente. Para compararlos con un catalizador usado comúnmente, se usó como referencia el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃. La adición del AC además de mejorar la actividad de los catalizadores, modifica la selectividad, este efecto se observa en los dos métodos de preparación aunque es más marcado para el de coimpregnación. La adición del AC dirige la reacción de HDS hacia la ruta de DSD principalmente, la relación de productos BF/CHB para el catalizador NiMoAC (Suc) es 1.5 y para el catalizador NiMoAC (Coi) de 2.8, mientras que la relación de productos para los catalizadores respectivos sin AC es menor a uno. Los catalizadores preparados por el método de coimpregnación tienen mayor preferencia por la ruta de DSD al compararlos con los impregnados sucesivamente. El catalizador NiMoAC (Coi) es más activo que el catalizador de referencia soportado en γ -Al₂O₃, además de ser más selectivo hacia la ruta de DSD.

Tabla 6.1.3. Actividad y selectividad de los catalizadores NiMo(AC)/SBA-15

Catalizador	Conversión DBT		Selectividad ^b
	4 h	8 h	
NiMoAC (Suc)	46	83	1.5
NiMoAC (Coi)	54	96	2.8
NiMo (Suc)	43	75	0.6
NiMo (Coi)	40	76	0.9
NiMo ^a	55	95	2.0

^a Catalizador de referencia NiMo/ γ -Al₂O₃.

^b Relación BF/CHB a 50 %, BF = bifenilo, CHB = ciclohexilbenceno.

6.1.4. Discusión

La adición del AC en la disolución de impregnación modificó las especies presentes del Ni (II) que se impregnaron al soporte SBA-15. La modificación de las especies resultó en una mejora importante en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15. En este sentido, el AC forma un compuesto de coordinación con el níquel que permite mantenerlo soluble en la disolución de impregnación. Además de formar dicho compuesto, modifica las especies de Mo (VI) en disolución, en los catalizadores preparados con AC, la especie de molibdeno es el MoO_4^{2-} , cuya solubilidad es mucho mayor que la del precursor convencional $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Los catalizadores preparados con AC mostraron menores valores en sus propiedades texturales que los correspondientes sin AC, esto debido a la presencia del AC adsorbido en la superficie del soporte. La estructura mesoporosa ordenada del SBA-15 se conservó después de la preparación de los catalizadores. Este punto es importante pues el SiO_2 en pH básicos tiende a disolverse, pero la estructura mesoporosa del SBA-15 conserva las características texturales, por lo que el pH de impregnación no conlleva a un defecto en la preparación de los catalizadores. El mantenimiento del AC hasta la etapa de sulfuración garantiza que el compuesto formado entre el Ni y el AC está presente hasta esta parte de la síntesis.

Los catalizadores preparados con AC en su estado oxidado se encontraron mejor dispersos que los que se impregnaron sin este ácido en el SBA-15, lo que se adjudica a la impregnación de MoO_4^{2-} formado por la modificación del pH de la disolución de impregnación. Con este cambio en las especies de Mo (VI) se apreció que el AC tiene también un efecto en el precursor de la fase activa, aunque no forme ningún compuesto de coordinación en las condiciones de preparación de este estudio. El hecho de modificar el equilibrio del Mo (VI) es un efecto adicional favorable del AC que debe considerarse como muy importante debido a que la sal con-

6.1. Método de preparación

vencional es poco soluble en agua, al modificarse el equilibrio y formar el MoO_4^{2-} en disolución se propicia en mayor medida su solubilidad.

Los termogramas de reducción a temperatura programada dieron información sobre la reducción del $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$. Esta etapa es importante en la formación de la fase catalíticamente activa NiMoS. Los catalizadores preparados con AC disminuyen esta temperatura de reducción comparativamente con los catalizadores sin AC, lo que conlleva a una mayor facilidad de reducción de la fase activa en las condiciones de activación de los catalizadores de HDS, la cual se efectúa a 400 °C. El AC agregado a la disolución de impregnación durante la preparación de los catalizadores tiene un efecto en disminuir la temperatura de reducción. Esta disminución se relaciona con la modificación en las interacciones entre el Mo y el SBA-15 en las condiciones de preparación de los catalizadores. El Mo (VI) en los catalizadores con AC disminuye la fuerza de interacción con el soporte, lo que se refleja en la mayor facilidad de reducción.

La caracterización de los sulfuros soportados en SBA-15 por HRTEM también dio información relevante sobre el efecto del AC en la morfología de los cristallitos catalíticamente activos de MoS_2 en la HDS. Los sulfuros de los catalizadores preparados con AC presentaron tamaños de cristal más pequeños que los obtenidos en los catalizadores sin AC. El apilamiento de los catalizadores preparados con AC también disminuyó. Esto es congruente por las modificaciones del AC introducidas en este sistema catalítico desde la disolución de impregnación y las interacciones apropiadas con el soporte derivados de estas alteraciones.

Por otra parte, comparando los dos métodos de impregnación, el método de coimpregnación produjo mejores propiedades texturales en los catalizadores NiMo con y sin AC, este efecto se debe al método de preparación. El método de coimpregnación produjo cristallitos de MoS_2 más pequeños y apilados que el de impregnación sucesiva. El método de coimpregnación presenta una ventaja técnica demasiado importante, pues los catalizadores se preparan en una sola etapa, mientras que por el método de impregnación sucesiva, se debe impregnar primero al Mo

6.1. Método de preparación

(VI), darle el tratamiento térmico necesario y luego impregnar al Ni (II). El método de impregnación sucesiva se ha usado ampliamente porque los catalizadores convencionales soportados en la gamma-alúmina presentan el problema de la elevada probabilidad de perder al promotor en el soporte y restando su participación en la actividad catalítica.

La actividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados con AC en la HDS del DBT se incrementó alrededor del 20 % con respecto a los catalizadores sin AC. Las mejoras observadas en las propiedades fisicoquímicas de los catalizadores sintetizados con AC se ven reflejadas en la mejor actividad en la HDS del DBT. Los catalizadores preparados con AC también tienen una modificación importante en la selectividad de las rutas de eliminación del S del DBT, pues prefieren la ruta de DSD frente a la de HID. Este efecto se observó para los dos métodos de impregnación. La mejora de la actividad catalítica en los catalizadores preparados con AC se deriva de la mayor formación de las fases NiMoS catalíticamente activas.

6.1.5. Conclusiones

La adición del AC produjo catalizadores NiMo bien dispersos en el SBA-15. Esto implicó una mejora en la actividad catalítica y modificación de la selectividad hacia la ruta de DSD de los catalizadores soportados en SBA-15. La adición del AC implica una modificación sencilla en los catalizadores NiMo/SBA-15 para mejorar su desempeño en la eliminación del S del DBT.

El método de preparación que da mejores resultados es el de coimpregnación, la preparación de los catalizadores se puede realizar en una sola etapa de impregnación. La adición del AC en la preparación de los catalizadores incrementa la facilidad de ruptura del enlace C-S, esto derivado de la mayor formación de la fase activa Ni-Mo-S que proporciona durante la preparación de los catalizadores.

6.2. pH y temperatura de calcinación

En esta sección se reportan los resultados obtenidos del efecto del pH de la disolución de impregnación y la temperatura de tratamiento para los catalizadores NiMoAC/SBA-15 preparados por el método de coimpregnación. Se usaron dos valores de pH en los que el AC, Mo (VI) y Ni (II) experimentan diferentes equilibrios en disolución. Los catalizadores se evaluaron en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT.

Los catalizadores preparados con AC se sintetizaron por el método de coimpregnación, debido a que da mejores resultados [83], a dos valores de pH = 1 y 9, el pH = 1 se obtuvo al disolver las sustancias y el pH = 9 ajustándolo con una disolución concentrada de amoníaco. La relación molar de los catalizadores preparados con AC fue Ni:Mo:AC = 0.5:1.0:1.3. La carga nominal de los catalizadores fue MoO₃ 12 % y NiO 3 %. La identificación de los catalizadores de esta sección será de acuerdo con: a = ácido (impregnado a pH = 1), b = básico (impregnado a pH = 9), c = calcinado a 500 °C y b = secado a 100 °C.

Las disoluciones de Mo (VI) y Ni (II) con y sin AC se estudiaron por espectrofotometría de UV-vis. Se estudiaron las estructuras de Ni (II) en las condiciones de preparación de los catalizadores que se establecieron en la sección 6.0 presentes en disolución dependientes del pH y de la concentración del AC. Para conocer las estructuras químicas se estudiaron el compuesto [Ni(H₂O)₆]²⁺, que se encuentra presente en el pH = 1 y el compuesto de coordinación [Nicit₂]⁴⁻ el que se forma en la disolución de impregnación con AC.

La elección del pH se basó en el diagrama de predominio de especies de la sección 6.0. A un valor de pH = 1, el AC se encuentra completamente protonado y es incapaz de formar complejos con el Ni (II) ni con el Mo (VI). El Mo (VI) se encuentra como MoO₃. En el pH = 9 el AC está desprotonado y es capaz de formar un compuesto de coordinación con Ni (II), [Nicit₂]⁴⁻ y el Mo (VI) se encuentra co-

6.2. pH y temperatura

mo MoO_4^{2-} . Otro aspecto importante de la modificación del pH de impregnación será la modificación de la carga superficial del SBA-15, en $\text{pH} = 1$ se encuentra cargado positivamente y en $\text{pH} = 9$ negativamente.

Los catalizadores preparados a los diferentes valores de pH se trataron a dos temperaturas diferentes, $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, se eligieron dichas temperatura para observar el efecto que tiene el mantenimiento de los compuestos sobre la superficie del soporte hasta la etapa de sulfuración. Los catalizadores tratados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ se secaron en una estufa en atmósfera de aire por 12 h, mientras que los calcinados a $500\text{ }^\circ\text{C}$, después de secados se calcinaron durante 4 h. Los catalizadores sin AC se trataron a $100\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire para comparar el efecto de la temperatura de calcinación y el que provoca la adición del AC en los materiales.

El soporte SBA-15 se caracterizó por fisisorción de N_2 , DRX de polvos y de ángulos bajos. Los catalizadores se caracterizaron por TG/DTG, fisisorción de N_2 , DRX de polvos, DRX de ángulos bajos, DRS UV-Vis, TPR, HRTEM y análisis elemental.

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr) con 40 mL de una disolución de DBT (Aldrich) en *n*-hexadecano (Aldrich) de 1300 ppm de S y en una disolución del 4,6-DMDBT de 500 ppm de S.

6.2.1. Espectroscopía UV-Vis en disolución acuosa

De acuerdo con el diagrama de predominio de especies bidimensional establecido en la sección 6.0 para los sistema Mo (VI)-AC y Ni (II)-AC, los compuestos presentes en disolución en las condiciones de impregnación de los catalizadores dependen del pH. Del diagrama de existencia-predominio de especies a una concentración de $[\text{Ni (II)}] = 0.16\text{ M}$, $[\text{Mo (VI)}] = 0.34\text{ M}$ y $[\text{AC}] = 0.44\text{ M}$, se obtienen las especies en función del pH. Las disoluciones con los metales con y sin AC se caracterización por espectrofotometría UV-vis en disolución acuosa. Los espectros de las disoluciones con Mo (VI) se muestran en la Figura 6.2.1. Se puede observar que las

6.2. pH y temperatura

diferencias exhibidas en la banda del borde de absorción dependen principalmente del pH. Los espectros de Mo (VI) permanecen muy similares por la adición del AC, lo que está conforme con los diagramas de predominio de especies establecidos en la sección 6.0, donde se observó que en la concentración de AC, Mo (VI) y el pH, el Mo (VI) se encuentra como MoO_3 en $\text{pH} = 1$ y como MoO_4^{2-} en $\text{pH} = 9$. La banda de absorción del MoO_3 se encuentra alrededor de 350 nm esto corresponde a especies de Mo (VI) octaédricas y aglomeradas [84]. Al modificar el pH la especie predominante en disolución acuosa es el MoO_4^{2-} , la cual tiene un desplazamiento hacia el azul de su banda del borde de absorción [84]. Con los espectros en disolución se confirman las especies presentes en disolución acuosa en las condiciones experimentales de impregnación de los metales al soporte mesoporoso ordenado SBA-15.

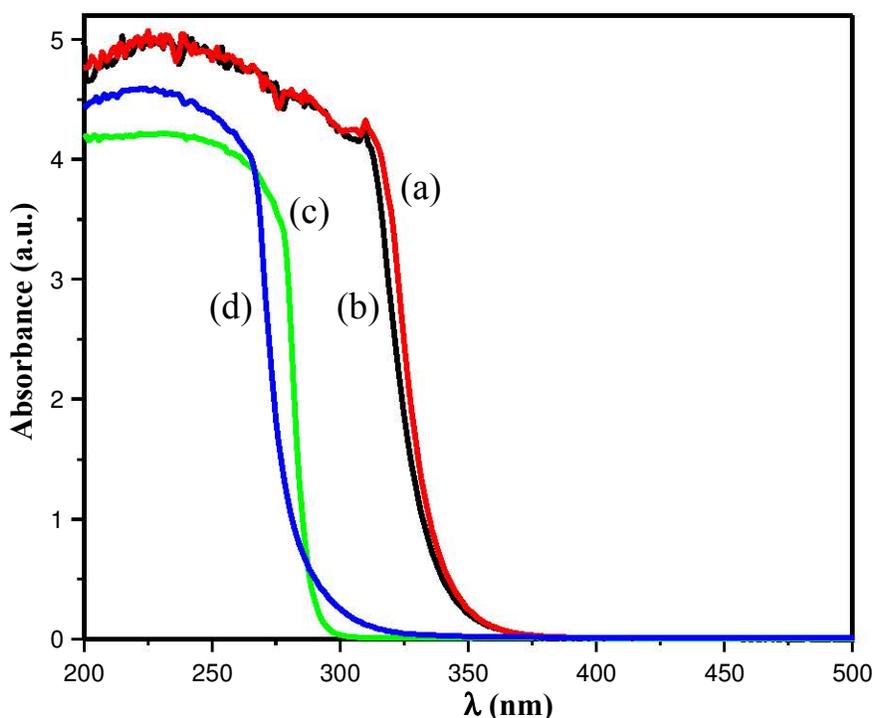


Figura 6.2.1. Espectros UV-vis de Mo (VI) en disolución (a) Mo (VI) $\text{pH} = 1$, (b) Mo (VI)-AC $\text{pH} = 1$, (c) Mo (VI) $\text{pH} = 9$ y (d) Mo (VI)-AC $\text{pH} = 9$.

Los espectros electrónicos de las especies de Ni (II) en disolución acuosa se muestran en la Figura 6.2.2. Hay tres bandas principales de absorción en los com-

6.2. pH y temperatura

puestos estudiados. Una banda intensa en 300 nm común en los tres espectros, y dos bandas alrededor de 380 y 700 nm. La banda de absorción en 300 nm es común en los tres compuestos de Ni (II) y se asigna las transiciones $\pi-\pi^*$ del contraión nitrato. Las dos siguientes bandas alrededor de 380 y 700 nm se asignan a las transiciones $d-d$ permitidas por espín en el campo octaédrico del Ni (II) en una configuración electrónica d^8 . La adición del AC al Ni (II) a pH = 1 no modifica las bandas de absorción que se observan en el Ni (II) sin AC, esto es coherente con respecto a los diagramas de predominio de especies trazados en la Sección 6.0, la dos transiciones electrónicas $d-d$ se mantienen en 398 y 730 nm, donde se puede observar que en las concentraciones de AC, Ni (II) y pH = 1 no hay ningún compuesto de coordinación entre el Ni (II) y el AC. En disolución acuosa con un valor de pH = 9 se forma un compuesto de coordinación entre el Ni (II) y el AC, esto se confirma por el desplazamiento de la longitud de onda de máxima absorción, hay un corrimiento hacia el azul. La banda que se encontraba para Ni (II) en 398 nm se desplazó a 375 nm y la de 730 nm llegó a 629 nm. Con estos cambios en los espectros electrónicos se confirma la formación del compuesto de coordinación entre Ni (II) y AC sólo a un pH de impregnación de nueve.

De acuerdo con el diagrama de predominio de especies de Ni (II) - AC en pH = 9, los espectros electrónicos y las concentraciones de ambas sustancias, el compuesto que se forma entre el Ni (II) y el AC tiene una estequiometría entre Ni(II):AC = 1:2. Considerando que el Ni (II) mantiene una geometría octaédrica al formar el complejo con el AC, la estructura del compuesto de coordinación se optimizó con métodos mecánico-cuánticos.

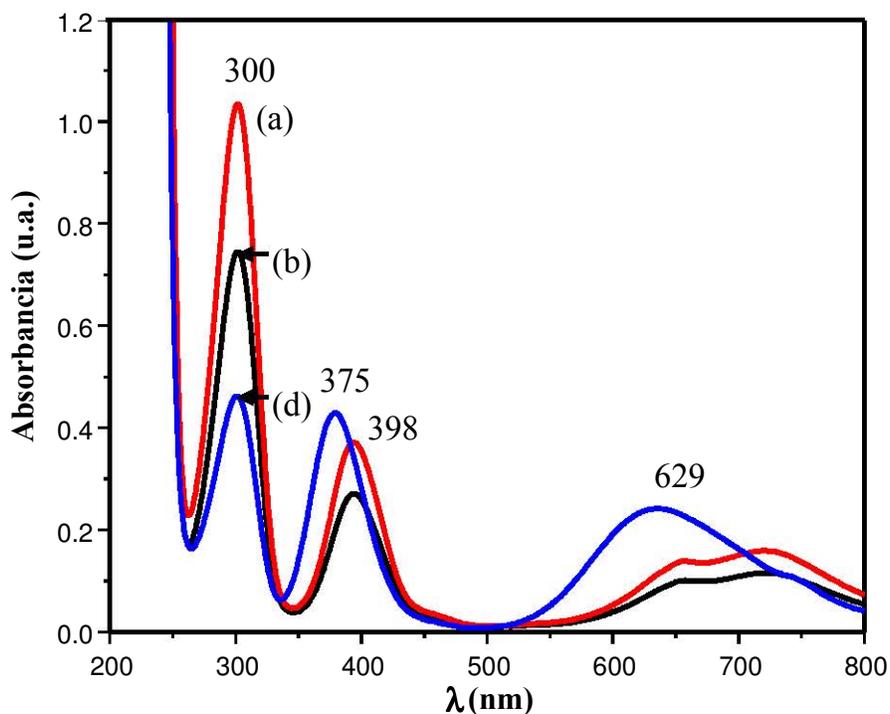


Figura 6.2.2. Espectros UV-vis de Ni (II) en disolución (a) Ni (II) $pH = 1$, (b) Ni (II)-AC $pH = 1$, y (d) Ni (II)-AC $pH = 9$.

6.2.2. Compuestos Ni (II) en la disolución de impregnación

Las estructuras optimizadas de los compuestos muestran simetría octaédrica alrededor del átomo metálico (Figura 6.2.3), el $[Nicit_2]^4-$ conserva la geometría uniéndose el ligante con la estequiometría Ni:AC = 1:2, como se reporta en el diagrama de existencia-predominio de especies en disolución acuosa. A $pH = 1$ con AC y sin la adición del AC, el compuesto de Ni (II) es el hexahidratado $[Ni(H_2O)_6]^{2+}$. Las distancias de enlace Ni-O(x) se reportan en la Tabla 6.2.1 para los dos compuestos metálicos.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.1. Distancias de enlace Ni-O(x) en los compuestos de coordinación.

Enlace	Distancia (Å)	
	[Ni(H ₂ O) ₆] ²⁺	[Nicit ₂] ⁴⁻
Ni-O(1)	2.13	2.14
Ni-O(2)	2.13	2.14
Ni-O(3)	2.13	2.16
Ni-O(4)	2.13	2.16
Ni-O(5)	2.13	2.17
Ni-O(6)	2.13	2.17

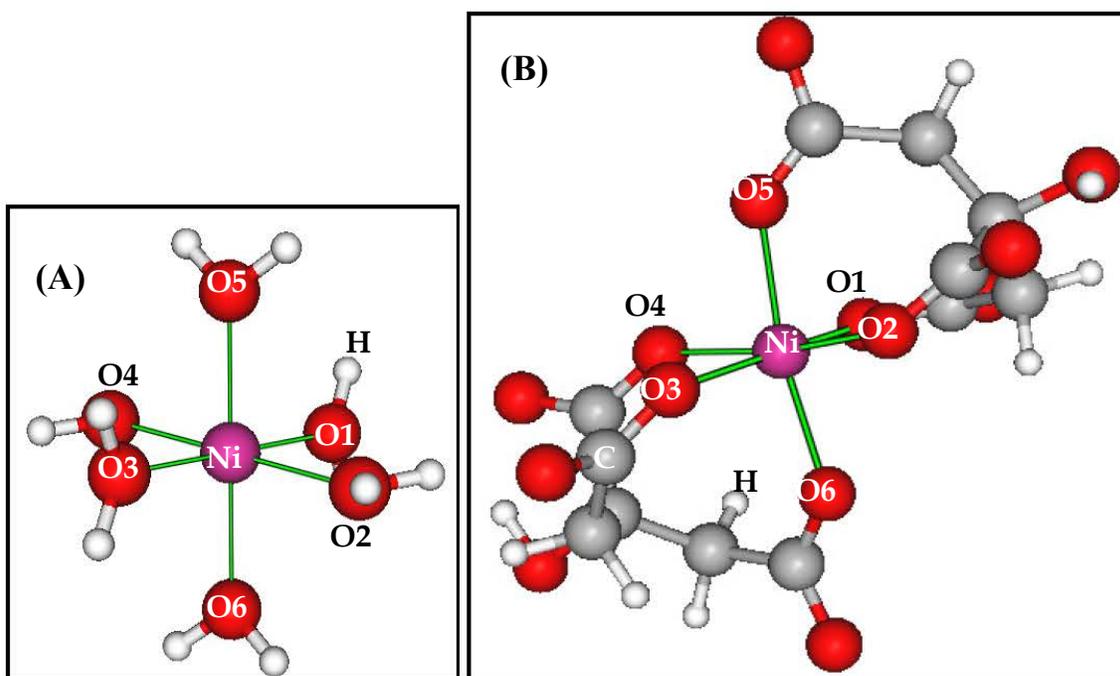


Figura 6.2.3. Compuestos de Ni (II) en las disoluciones de impregnación obtenidos por cálculos computacionales (A) [Ni(H₂O)₆]²⁺, presente en las disoluciones a pH = 1, (B) [Nicit₂]⁴⁻, compuesto formado en la disolución de impregnación a pH = 9.

El [Ni(H₂O)₆]²⁺ tiene el mismo valor para todas las distancias de enlace Ni-O, por ser un octaedro perfecto. En cambio el compuesto de Ni(II) con AC, tres oxígenos de la misma molécula se unen al Ni(II), las distancias de enlace varían

6.2. pH y temperatura

entre Ni-O, esto indica que el octaedro sufre ligeras distorsiones por la formación del compuesto de coordinación debido al efecto quelato, lo que se explica por el efecto Jahn-Teller [85].

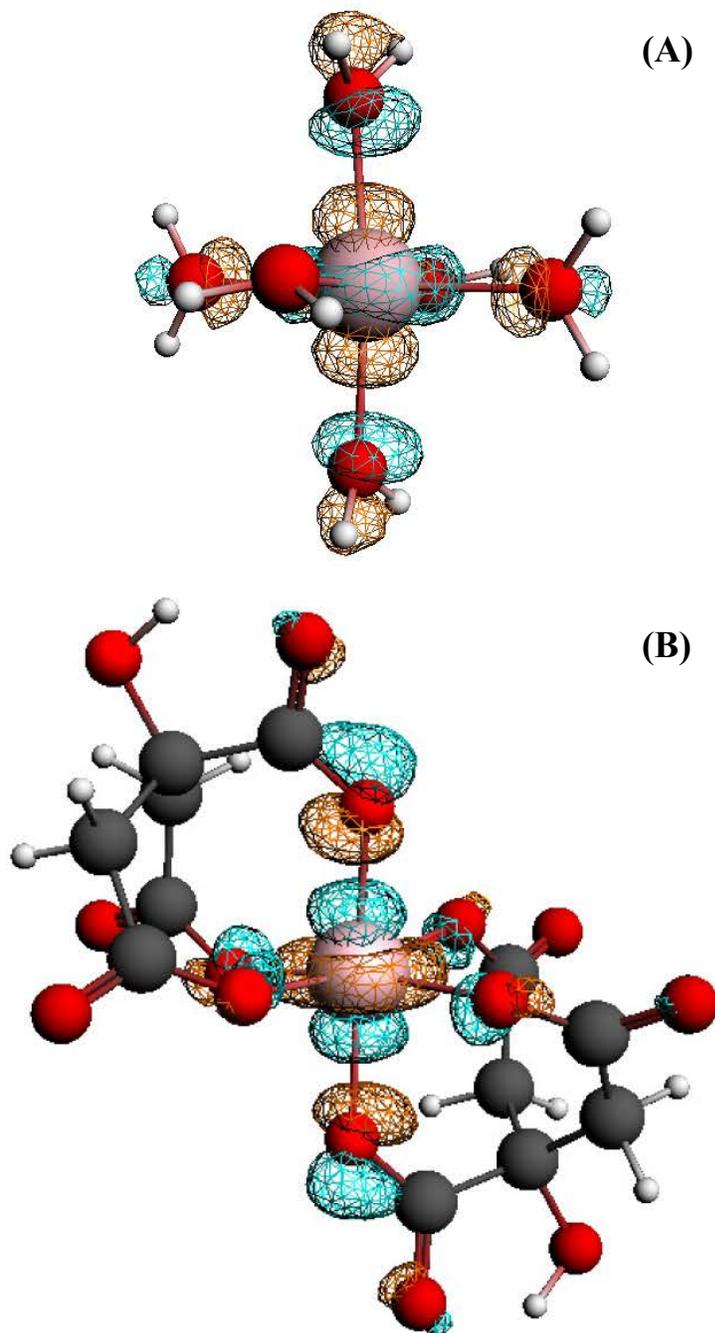


Figura 6.2.4. LUMO de los compuestos (A) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y (B) $[\text{Nicit}_2]^{4-}$

6.2. pH y temperatura

El átomo de Ni en los dos compuestos de coordinación es el que se impregnará al soporte SBA-15. En términos de los orbitales moleculares, el orbital desocupado de menor energía (LUMO) es el que interactuará con los oxígenos superficiales del SiO₂, por tener deficiencia de electrones en dicho orbital. Las gráficas del LUMO de los dos compuestos se presentan en la Figura 6.2.4.

Se puede apreciar que el orbital molecular tiene la forma de un orbital atómico tipo d_{z²} alrededor del átomo de níquel para los dos compuestos. Los lóbulos positivos del metal interactúan con los lóbulos negativos de los ligantes. El acceso al LUMO en el compuesto [Nicit₂]⁴⁻ está menos favorecido que el acceso al respectivo en el compuesto [Ni(H₂O)₆]²⁺, por esto el desplazamiento del ligante cit³⁻ será menos viable por parte del SiO₂ que el desplazamiento de las moléculas de H₂O, por parte del soporte en el momento en que se impregnen. Durante la impregnación de los metales al soporte, se evita que se aglomere en regiones muy pequeñas y con esto se incrementa la dispersión.

Los compuestos formados a los dos valores de pH entre el Ni y el AC son diferentes, lo que tendrá consecuencias durante la preparación de los catalizadores heterogéneos NiMo/SBA-15.

6.2.3. Caracterización de materiales

Los materiales sintetizados NiMo/SBA-15 modificados con AC se caracterizaron por TG en atmósfera de aire para los dos valores de pH de este estudio, los cuales se muestran en la Figura 6.2.5. Los catalizadores secados a 100 °C se identifican como: NiMo d (sin AC), NiMoAC b-d (impregnado con AC a pH = 9) y NiMoAC a-d (impregnado con AC a pH =1). El catalizador NiMo pretratado a 100 °C sin AC muestra la mayor pérdida de peso en el intervalo de 100-400 °C, debido a la descomposición térmica de las sales de los metales y la pérdida de agua. El catalizador NiMo sin AC pierde el mayor porcentaje de peso entre 100-200 °C que se debe a la desorción del agua y la pérdida de peso a temperatura más elevada se

6.2. pH y temperatura

debe a la descomposición de las sales de Ni (II) y de Mo (VI) impregnadas al soporte. La mayor pérdida de peso de los catalizadores con AC se encuentra entre 100-500 °C, en el intervalo de 100-200 °C se encuentra la pérdida de agua fisisorbida y el inicio de la combustión del AC, no se aprecian cambios drásticos por el pH de la disolución de impregnación en los catalizadores con AC.

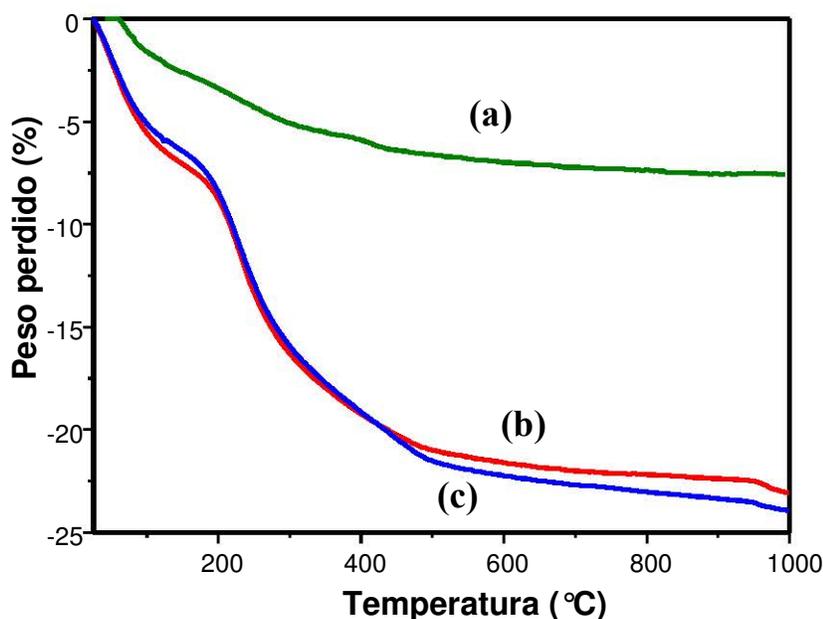


Figura 6.2.5. Análisis térmico de catalizadores soportados en SBA-15 pretratados a 100 °C. (a) NiMo, (b) NiMoAC b-d, (c) NiMoAC a-d.

Los catalizadores preparados a los dos valores de pH de impregnación eliminan al AC en atmósfera de aire con un perfil de descomposición muy similar. La mayor parte del AC agregado a los materiales reacciona por combustión alrededor de 500 °C en esta atmósfera, lo que conlleva su eliminación casi total del material por tratamiento térmico en los catalizadores NiMoAC a los dos valores de pH al calcinarlos. La pérdida de peso en el intervalo de 100-500 °C se encuentra alrededor del 24 % en peso, todo el AC se descompone en este intervalo. Los catalizadores calcinados se identifican con los nombres: NiMo c (sin AC), NiMo a-c (impregnado con AC y a pH = 1) y NiMoAC b-c (impregnado con AC a pH = 9).

6.2. pH y temperatura

Las propiedades texturales de los materiales sintetizados se muestran en la Tabla 6.2.2. El SBA-15 usado tiene un área superficial (S_{BET}) de 850 m²/g, al agregar los metales el área superficial desciende. El catalizador NiMo preparado sin AC a 100 °C tiene un área de 613 m²/g, al calcinarlo a 500 °C el área disminuye a 598 m²/g, esto por la eliminación de las sales y la desorción de agua de los microporos. La preparación de los catalizadores NiMoAC disminuye más el área específica en comparación con el NiMo b, el preparado a pH = 1 tiene un área de 393 m²/g y el preparado a pH = 9 de 340 m²/g, al calcinarlos se observa un comportamiento contrario al observado en el catalizador preparado sin AC. Los catalizadores NiMoAC calcinados a 500 °C presentan mayor área superficial que sus contrapartes a 100 °C, este comportamiento se observó para los dos valores de pH, NiMoAC a-c 597 m²/g y NiMoAC b-c 501 m²/g. El aumento del área superficial en los catalizadores NiMoAC se debe a la combustión del AC y al área superficial desocupada por su eliminación.

Tabla 6.2.2. Propiedades texturales de los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15.

Material	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D_p (Å)
SBA-15	850	140	1.09	0.056	65
NiMo d	613	108	0.84	0.043	60
NiMo c	598	83	0.78	0.031	58
NiMoAC a-d	393	60	0.67	0.024	60
NiMoAC a-c	597	73	0.84	0.026	61
NiMoAC b-d	340	64	0.62	0.026	61
NiMoAC b-c	501	55	0.85	0.020	60

6.2. pH y temperatura

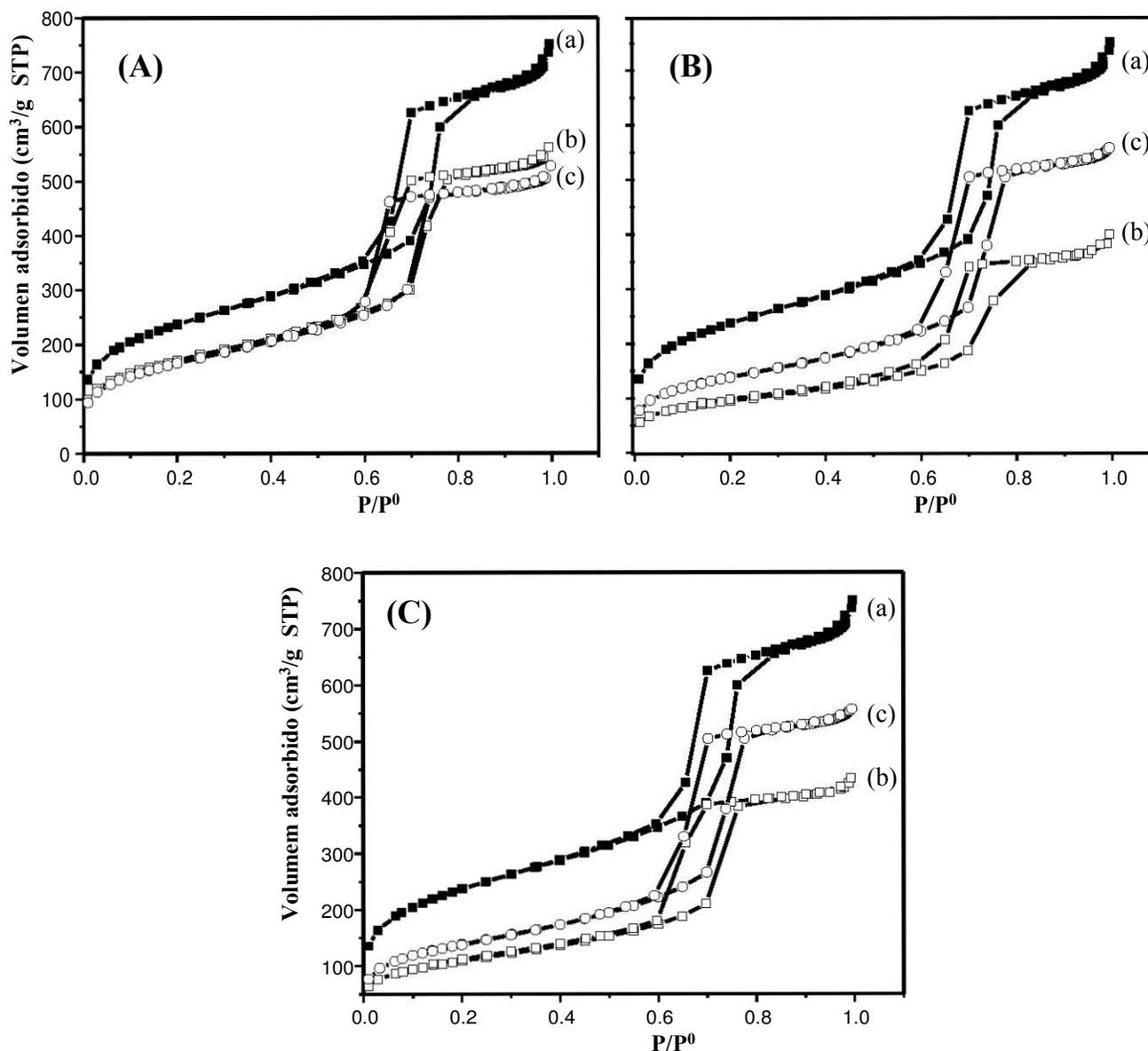


Figura 6.2.6. Isothermas de adsorción-desorción catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 (A) NiMo (B) NiMoAC a y (C) NiMoAC b. (a) SBA-15, (b) $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno muestran una isoterma tipo IV con una curva de histéresis H1, la cual proviene del soporte mesoporoso SBA-15 con arreglo hexagonal (Figura 6.2.6). Los materiales NiMoAC soportados en SBA-15 muestran un menor volumen adsorbido cuando se tratan solamente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$, la calcinación a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ aumenta la cantidad de volumen adsorbido. Los ca-

6.2. pH y temperatura

talizadores preparados a los dos valores de pH y tratados a las dos diferentes temperaturas conservan la forma de la curva de adsorción-desorción. Como se observó en la sección anterior, en este estudio la modificación del pH de la disolución de impregnación ni la temperatura de calcinación modifican el arreglo mesoporoso del SBA-15.

Para confirmar el mantenimiento de la estructura hexagonal de poros del SBA-15, los catalizadores se analizaron por DRX de ángulos bajos. Los difractogramas para estos materiales se muestran en la Figura 6.2.7. La estructura original del SBA-15 se mantiene después de la preparación de los catalizadores para ambos valores de pH. Al calcar los materiales a 500 °C se observa un incremento en la intensidad de los picos correspondientes a los planos (100), (110) y (200).

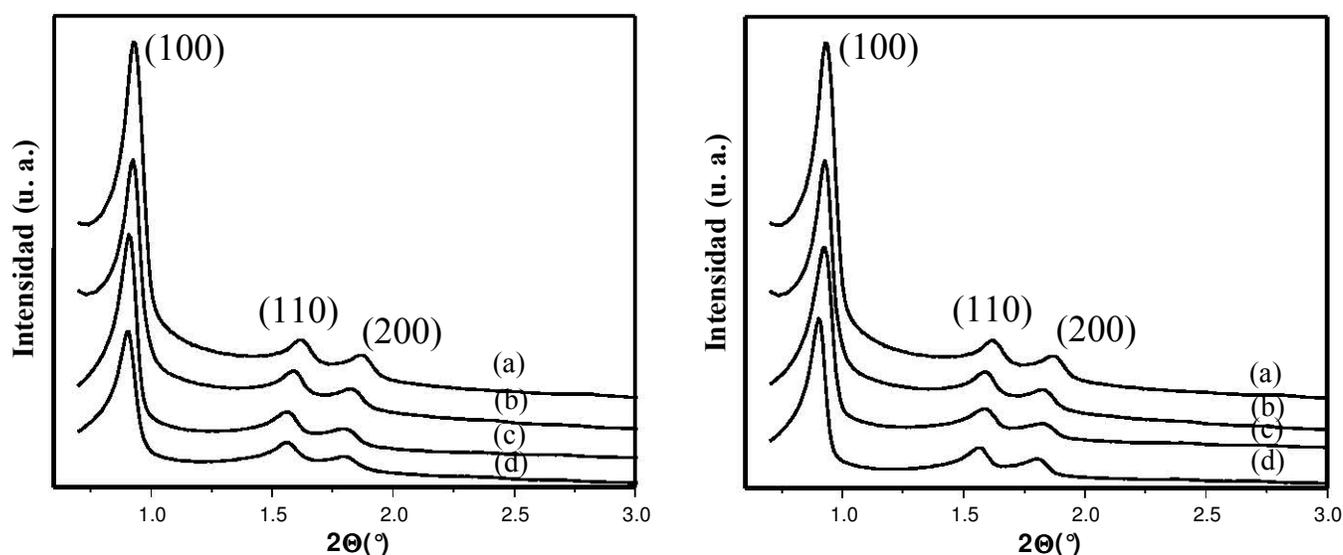


Figura 6.2.7. DRX de ángulos bajos de los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 tratados (A) $T = 100$ °C (B) 500 °C. (a) SBA-15, (b) NiMo, (c) NiMoAC a y (d) NiMoAC b.

Los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 se analizaron por DRX de polvos para observar las modificaciones que se presentan por el empleo del AC durante la impregnación de los metales al soporte. Los DRX de polvos del soporte y los catalizadores se muestran en la Figura 6.2.8, se agruparon por la temperatura de tratamiento.

6.2. pH y temperatura

Los catalizadores preparados sin AC se encuentran poco dispersos en el soporte. El catalizador NiMo d exhibe la presencia, en la superficie el soporte, de la fase cristalina $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS 01-070-9672), producto de la coimpregnación de los catalizadores. La disolución de impregnación de este catalizador precipita al poco tiempo de la preparación, lo cual es una consecuencia de la poca estabilidad de la misma. Lo cual pone de relieve la mejora necesaria en la preparación de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 para evitar que precipiten en la superficie durante la evaporación del disolvente. En catalizadores NiMo coimpregnados al SBA-15 se ha observado la formación de este compuesto en condiciones similares a las de esta tesis [86]. Esta fase cristalina al tratarse a $500\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire cambia al molibdato de níquel NiMoO_4 (JCPDS 33-0948) por la descomposición térmica de la sal precursora.

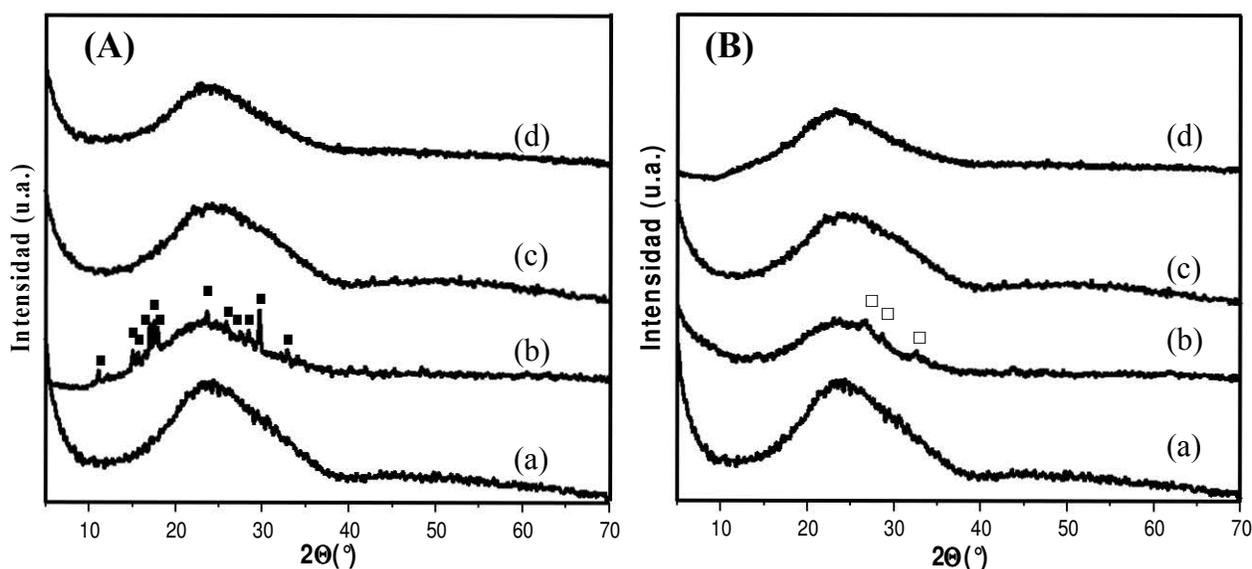


Figura 6.2.8. DRX de polvos de catalizadores tratados térmicamente a (A) $100\text{ }^\circ\text{C}$ y (B) $500\text{ }^\circ\text{C}$. (a) Soporte SBA-15, (b) NiMo, (c) NiMoAC a, (d) NiMoAC b. Las fases cristalinas detectadas corresponden a: ■ $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y □ NiMoO_4 .

El AC adicionado durante la preparación de los catalizadores NiMo mejora significativamente la dispersión de los metales. En los dos valores de pH de impregnación los metales se encuentran bien dispersos en el soporte. De acuerdo con

6.2. pH y temperatura

los compuestos de Ni (II) en la disolución de impregnación con AC en los dos valores de pH, en el pH = 9 es el único que presenta un complejo entre Ni-AC, mientras que en pH = 1, el Ni se encuentra hexahidratado. En este sentido, se puede apuntar que uno de los efectos principales que tiene el AC en la disolución de impregnación, es la estabilización que le proporciona por su presencia, evitando que precipiten los metales y que se queden en la superficie del SBA-15. Además de los compuestos con Ni (II), está la modificación en las especies de Mo (VI) en disolución acuosa que dependen del pH. La modificación de ambas especies en disolución la vuelve más estable. Los catalizadores NiMoAC calcinados a 500 °C siguen conservando la buena dispersión proveniente de los catalizadores tratados a 100 °C. La calcinación de los catalizadores NiMoAC a 500 °C, en los dos valores de pH no tiene repercusiones en la formación de fases cristalinas.

Los espectros de DRS en la región de UV-Vis se muestran en la Figura 6.2.9, en ellos se observan diferencias por el uso del AC y por la temperatura de calcinación en atmósfera de aire. Los catalizadores tratados a 100 °C muestran el efecto del AC en la dispersión del Mo(VI) en el SBA-15. El catalizador NiMo a 100 °C presenta la absorción en el intervalo de 200-400 nm, por las diferentes especies de Mo(VI) presentes en la sal $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ detectada por DRX de polvos, este catalizador es el menos disperso de todos los tratados a 100 °C. La adición del AC mejora mucho la dispersión del Mo (VI) en los dos valores del pH de trabajo, los dos catalizadores NiMoAC muestran absorciones principales entre 200-300 nm, correspondientes a especies de Mo (VI) tetraédricas y octaédricas dispersas. La banda en 250 nm corresponde a especies de molibdeno en coordinación tetraédrica y se observa en los dos catalizadores con AC.

La calcinación de los catalizadores tiene efectos considerables en los espectros electrónicos de los catalizadores NiMo(AC). En el catalizador sin AC mejora la dispersión por la calcinación a 500 °C, mientras que los preparados con AC hay un desplazamiento en el borde de absorción a 330 nm, esto indica que los catalizadores con AC a 100 °C se encuentran mejor dispersos que al calcinarlos a 500 °C, aun-

6.2. pH y temperatura

que la diferencia no es tan grande. El efecto contrario se observa para los catalizadores sin AC, a 500 °C están más dispersos que a 100 °C, se observa una banda de máxima absorción alrededor de 250 nm, que corresponde a $\text{Mo}^{6+} T_d$, por el NiMoO_4 detectado en DRX de polvos en este catalizador. Los espectros electrónicos de los catalizadores con AC a los dos valores de pH de impregnación y calcinados a 500 °C son muy similares entre sí, tienen una banda de absorción alrededor de 250 nm que corresponde a especies de Mo (VI) tetraédricas, el efecto del pH en la dispersión de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 no es tan marcado.

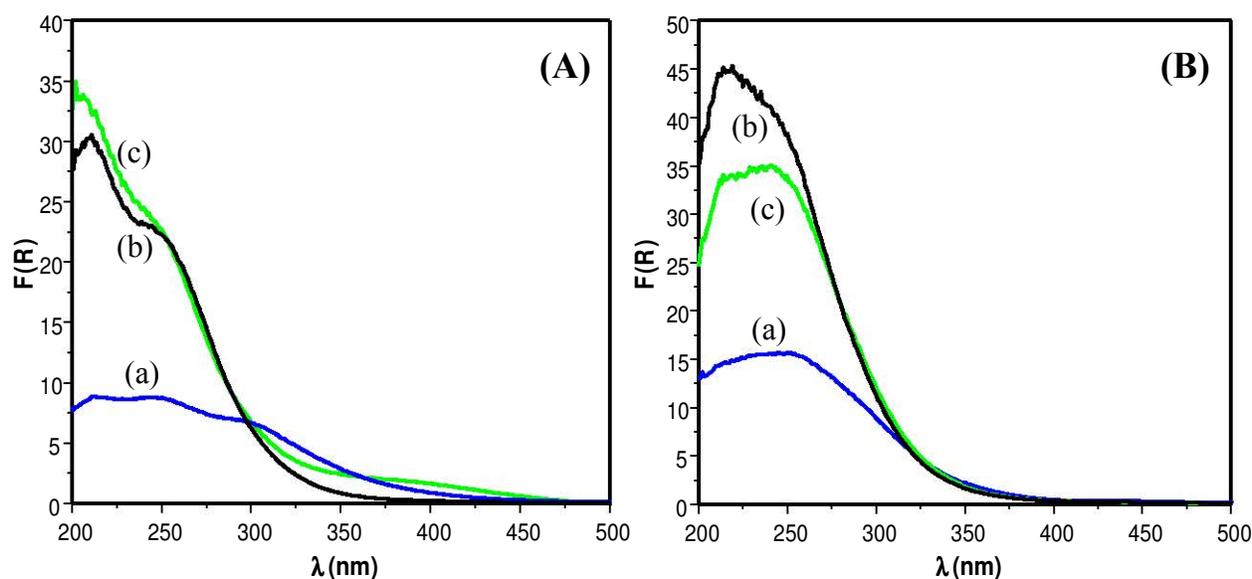


Figura 6.2.9. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis para los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 (A) 100 °C y (B) 500 °C. (a) NiMo, (b) NiMoAC b, (c) NiMoAC c.

Los termogramas de reducción a temperatura programada para los catalizadores NiMo(AC) soportados en el SBA-15 se muestran en la Figura 6.2.10. La adición del AC disminuye la temperatura de reducción del $\text{Mo}^{6+} + 2e^- \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ comparado con el catalizador NiMo sin AC tratado a 100 °C. El catalizador sin AC tiene tres señales de reducción en 354, 467 y 653 °C, debidas a la presencia de tres etapas de reducción correspondientes a las diferentes especies de Mo (VI) en el compuesto detectado por DRX de polvos y DRS. El catalizador NiMoAC preparado a pH = 1 muestra una disminución de la temperatura de reducción más marca-

6.2. pH y temperatura

da que el catalizador impregnado a $\text{pH} = 9$. La señal de máximo consumo de hidrógeno para el catalizador a $\text{pH} = 1$ se encuentra en $333\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que la correspondiente al catalizador preparado a $\text{pH} = 9$ está en $368\text{ }^\circ\text{C}$. La disminución de la temperatura de reducción es un buen resultado, pues los catalizadores se activan a $400\text{ }^\circ\text{C}$. El Mo (VI) de los catalizadores con AC se encuentra bien disperso. Los catalizadores preparados con AC, en los dos valores de pH , tratados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ en atmósfera de aire muestran un hombro después de la reducción del Mo^{6+} y la eliminación de las dos etapas de reducción a temperaturas superiores, lo cual se puede atribuir a la reducción del AC presente en los materiales. La señal adicional al pico máximo es más prolongada para el catalizador a $\text{pH} = 9$ que para el de $\text{pH} = 1$.

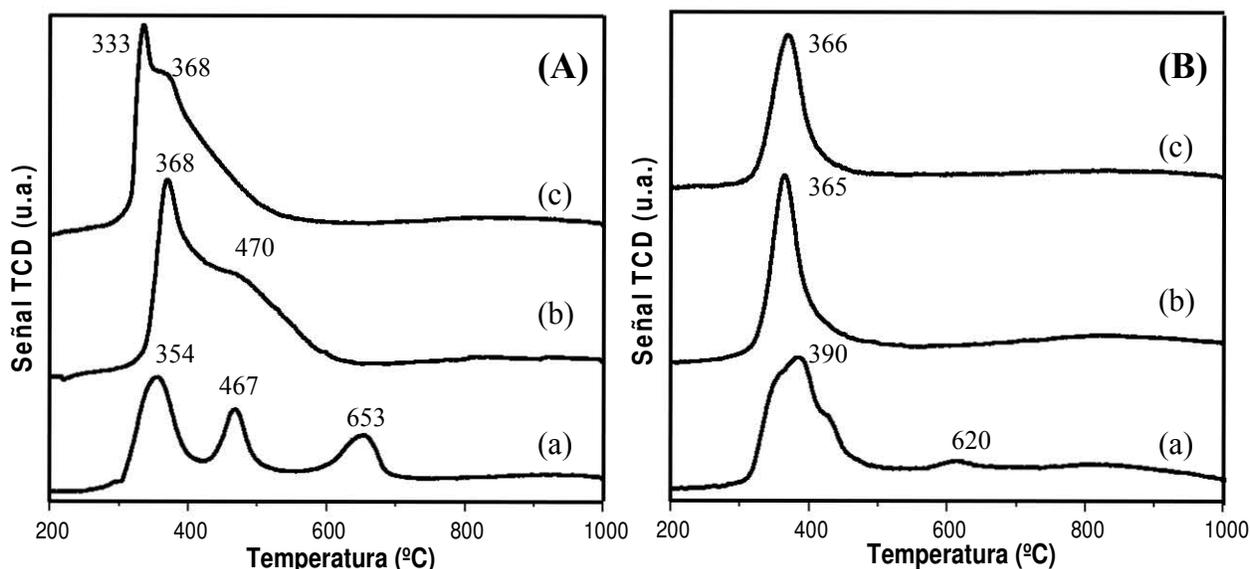


Figura 6.2.10. Termogramas de reducción de catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 (A) $T = 100\text{ }^\circ\text{C}$, (B) $T = 500\text{ }^\circ\text{C}$. (a) NiMo , (b) NiMoAC b , (c) NiMoAC a .

La temperatura de calcinación en atmósfera de aire a $500\text{ }^\circ\text{C}$ de los catalizadores NiMo(AC) tiene efecto sobre la temperatura de reducción de los materiales (Figura 6.2.10 B). Por DRX de polvos, se observó la transición de fase cristalina sobre la superficie del soporte de $(\text{NH}_4)_4[\text{Ni(OH)}_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}] \cdot 4\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NiMoO}_4$ para el catalizador sin AC cuando este se calcinaba a $500\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que en los cataliza-

6.2. pH y temperatura

dores con AC a esta temperatura se elimina por completo el ácido orgánico incorporado durante la preparación al soporte, como se vio en los experimentos de TG. El consumo de H_2 relativo a la reducción del Mo (VI) en el catalizador NiMo sin AC se encuentra entre 300 °C y en 620 °C, la última reducción se debe a la fase cristalina detectada en DRX de polvos $NiMoO_4$. La combustión del AC deja al Mo (VI) bien disperso en el soporte. La calcinación de los catalizadores con AC a los dos valores de pH muestra los termogramas con un perfil muy similar. La temperatura de reducción del catalizador NiMoAC a pH = 1 es de 366 °C y a pH = 9 de 365 °C. En ambos casos la buena dispersión del Mo (VI) por el AC se sigue conservando a pesar de la eliminación del ligante.

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por HRTEM, se tomaron varias micrografías de cada uno. Una micrografía representativa de cada catalizador NiMo(AC) se muestran en la Figura 6.2.11. En las micrografías se señalan con flechas las regiones donde se encuentran sulfuros apilados. En cada micrografía analizada se midió la longitud y el apilamiento de los sulfuros. Se analizaron varias regiones del catalizador sulfurado y se contabilizaron más de 300 cristalitos en cada catalizador para realizar un conteo estadístico.

Por HRTEM se observó una distribución homogénea de los cristalitos de MoS_2 en las micrografías analizadas. El efecto de la temperatura de tratamiento en atmósfera de aire antes de la activación del catalizador se observa en la longitud de los cristalitos y en el número de pilas, mismas que se modifican por la presencia del AC en la disolución de impregnación de los metales al SBA-15.

6.2. pH y temperatura

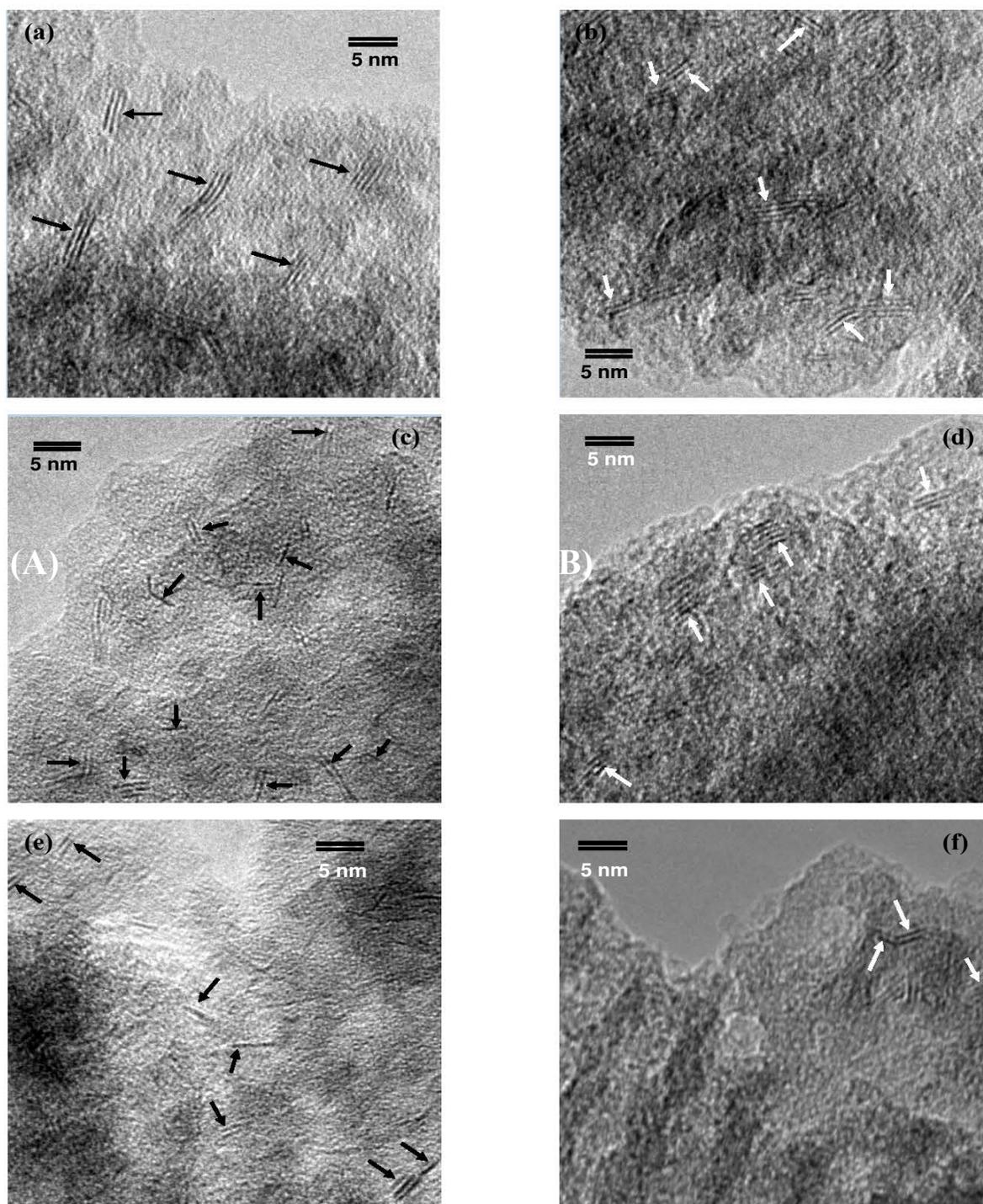


Figura 6.2.11. Micrografías de HRTEM representativas de (a) NiMo d, (b) NiMo c, (c) NiMoAC a-d, (d) NiMoAC a-c, (e) NiMoAC b-d y (f) NiMoAC b-c soportados en SBA-15.

6.2. pH y temperatura

En la Figura 6.2.12 se muestra la distribución estadística de la longitud de los cristalitas de MoS_2 tratados a 100°C . El AC al agregarlo durante la preparación de los catalizadores provoca una disminución en la longitud de los cristalitas de MoS_2 . El catalizador con MoS_2 de mayor longitud es el que se preparó sin AC. Como se vio en DRX de polvos el catalizador sin AC presentó fases cristalinas en la superficie del soporte, el DRS presentó señales de una mezcla de especies del Mo (VI) y el TPR presentó también la reducción de especies O_h y T_d . Los resultados de HRTEM van en la misma dirección que los precedentes. Este catalizador presenta población considerable de sulfuros entre 21 y más de 80 \AA , la mayor proporción se encuentra entre 21-40 \AA .

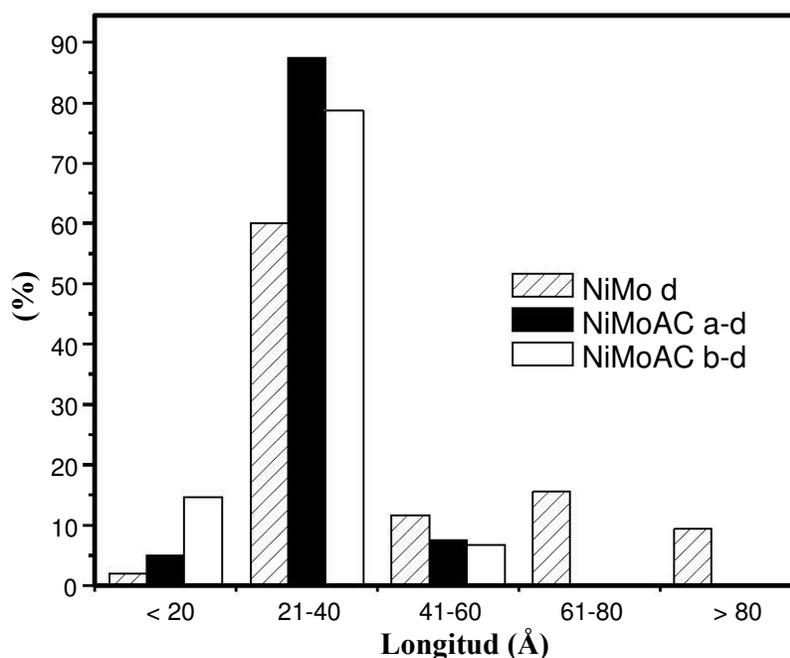


Figura 6.2.12. Distribución de longitud de los cristalitas MoS_2 sobre SBA-15 tratados a 100°C .

El AC agregado en la disolución durante la preparación de los catalizadores tiene efecto benéfico en los dos valores de pH de impregnación. Los catalizadores preparados con AC tienen cristalitas más pequeños para el pH = 9, la mayor proporción de cristalitas se haya entre 21-60 \AA y en la región de 61-80 \AA no se contabilizaron cristalitas, de los catalizadores secados a esta temperatura, que es el que

6.2. pH y temperatura

presentó mayor población de cristalitas menores a 20 Å. Los sulfuros del catalizador con AC a pH = 1 tiene la distribución en longitud principalmente entre 21-40 Å, y es muy homogénea.

En los sulfuros contabilizados también se obtuvo el número de pilas de los cristalitas de MoS₂, la distribución se muestra en la Figura 6.2.13. El número de pilas en las que se agrupan los cristalitas de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 oscila entre 1 y 8 pilas, la proporción en estos catalizadores se modificó por la adición del AC y por el pH de la disolución de impregnación. Los cristalitas del catalizador NiMo d forman entre 2 y 8 pilas, esto se relaciona con la pobre dispersión que se observó por las otras técnicas. La mayor proporción se encuentra entre 2 y 4 pilas. Se puede decir que el catalizador NiMo sin AC a 100 °C es el que tiene cristales de MoS₂ más grande por el número de pilas y la longitud de los mismos.

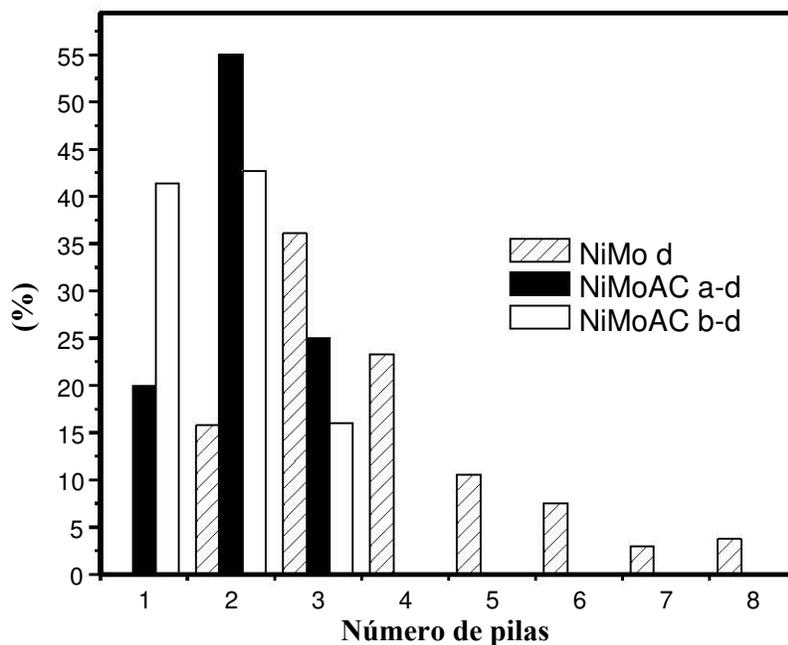


Figura 6.2.13. Distribución de apilamiento de los cristalitas MoS₂ sobre SBA-15 (T = 100 °C).

Los catalizadores con AC a 100 °C a los dos valores de pH se encuentran menos apilados que el respectivo NiMo sin AC. Los dos muestran población de sulfuros apilados entre 1 y 5 principalmente. La mayor cantidad de pilas es de 2

6.2. pH y temperatura

para ambos catalizadores. El catalizador NiMoAC a-d se encuentra más apilado que el NiMoAC b-d, pues el mayor número de pilas está entre 2 y 3, mientras que para NiMoAC b-d tiene la mayor proporción de cristalitos de MoS₂ entre 1 y 2. Conjuntando los resultados de longitud y apilamiento, los catalizadores más pequeños preparados con AC corresponden a los que se prepararon con la disolución de impregnación a pH = 9.

La temperatura de calcinación tiene efecto en la morfología de los sulfuros. Los catalizadores NiMo(AC) calcinados a 500 °C en atmósfera de aire también se analizaron por HRTEM, donde se contabilizó una muestra considerable de cristalitos para obtener la distribución estadística de la longitud y el número de pilas. En la Figura 6.2.14 se muestra la distribución de la longitud de los sulfuros para la serie de catalizadores calcinados a 500 °C. El catalizador NiMo c tiene los cristales con longitudes más grandes, entre 21 y más de 80 Å comparado con los catalizadores NiMoAC. Comparado con el catalizador NiMo d, la longitud de los cristalitos disminuye.

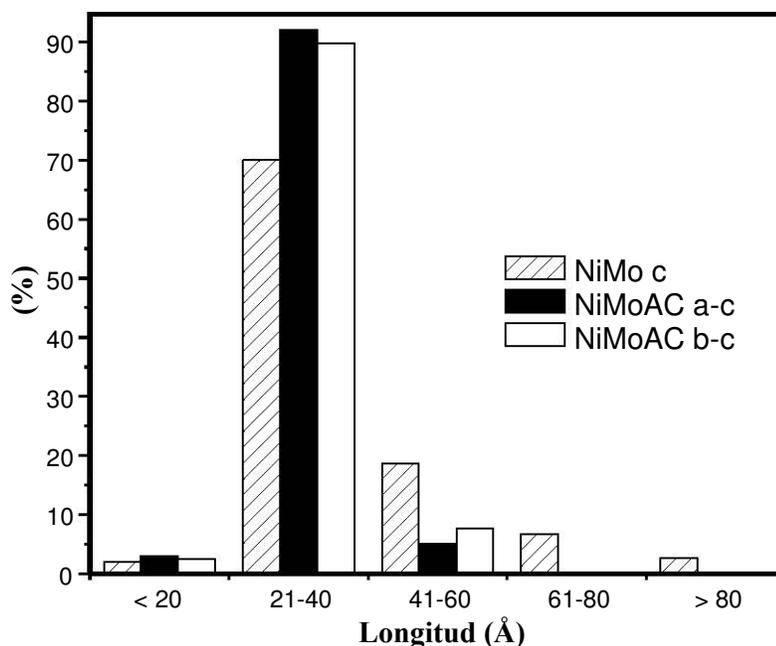


Figura 6.2.14. Distribución de longitud de los cristalitos MoS₂ sobre SBA-15 tratados a 500 °C.

6.2. pH y temperatura

El catalizador NiMoAC a-c tiene una proporción de cristalitas de MoS₂ de alrededor del 92 % entre 21-40 Å, la cual aumentó al calcinarlos en atmósfera de aire a 500 °C. El catalizador NiMoAC b-c muestra una mayor proporción de cristales de longitud entre 41-60 Å.

El apilamiento de los cristales de MoS₂ también se modificó por la calcinación en atmósfera de aire a 500 °C. En la Figura 6.2.15 se muestra la distribución del número de pilas para los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15. El catalizador NiMo sin AC tiene la distribución más grande desde 2 hasta 8 pilas. La temperatura de calcinación a 500 °C tiene efecto más notable en los catalizadores preparados con el AC. Los catalizadores NiMo(AC) a los dos valores de pH de la disolución de impregnación tratados a 100 °C exhibieron población en 1 pila, al calcinarlos a 500 °C los cristales menos apilados comienzan en 1 pila sólo para el catalizador NiMoAC b-c. Hay un aumento en el número de pilas por la temperatura de calcinación en los catalizadores preparados con el uso del AC que no se observa en el catalizador sin este.

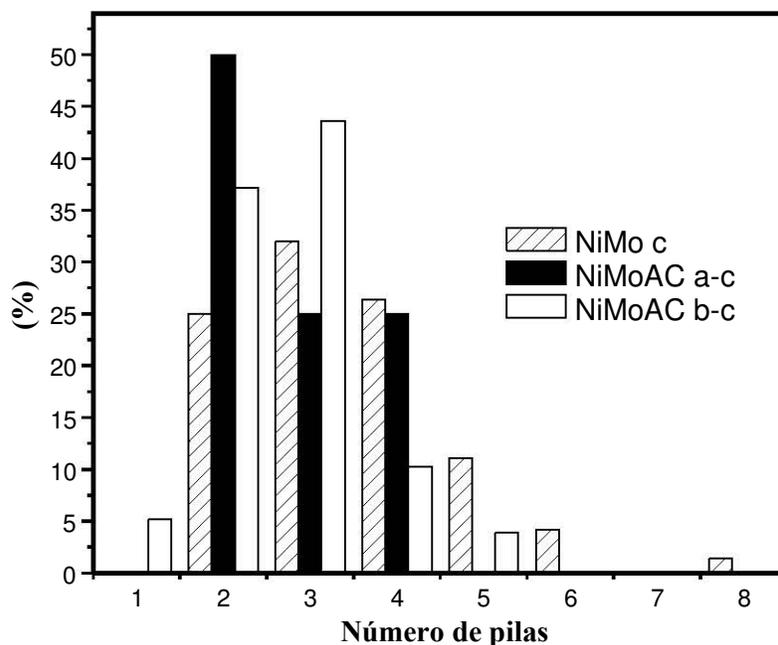


Figura 6.2.15. Distribución de apilamiento de los cristales MoS₂ sobre SBA-15 ($T = 500$ °C).

6.2. pH y temperatura

El catalizador NiMoAC a-c forma pilas de entre 2 y 4, el mayor porcentaje de cristales está en 2 pilas. El catalizador NiMoAC b-c forma pilas entre 1 y 4 principalmente, hay alrededor de 3 % de cristales en apilamiento de 5, la distribución de apilamiento es este catalizadores es más extenso.

La temperatura de calcinación en los catalizadores NiMoAC modifica la morfología del MoS₂ soportado con mayor incidencia en el número de pilas para ambos valores de pH. Los cambios en la longitud por la temperatura de calcinación son más apreciables en el catalizador NiMoAC b-c. Los cambios observados en la morfología por la temperatura de calcinación se deben a la combustión del AC en atmósfera de aire, lo que implica su eliminación del material.

De las distribuciones de los catalizadores NiMo con AC y sin AC a las dos temperaturas de tratamiento térmico se obtuvieron los valores promedio de longitud y apilamiento que se reportan en la Tabla 6.2.3. Los valores promedio de los cristallitos de MoS₂ medidos por HRTEM resaltan la mejora en la morfología de los sulfuros por la adición de AC. La longitud y el número de pilas más grandes los presentan los catalizadores NiMo impregnados sin AC. La modificación que produce el AC durante la preparación de los catalizadores, en la etapa de impregnación de los metales, es muy importante. Como se puede observar en la Tabla 6.2.3 la menor longitud de los cristales de MoS₂ es para el catalizador NiMoAC b-d. En los catalizadores impregnados a pH ácido el efecto en la morfología de los sulfuros por la temperatura de calcinación es poco marcado, ambos catalizadores tienen una longitud promedio muy similar de 29 y 30 Å, el número de pilas sí se modifica por la temperatura de calcinación de 2.1 a 100 °C cambia a 2.8 a 500 °C. El catalizador NiMoAC impregnado a pH básico sufre cambios muy significativos en los valores promedio de longitud y apilamiento. El catalizador NiMoAC b-d aumenta su longitud y apilamiento promedio, el efecto de la temperatura de calcinación se observa en el aumento de 28 a 31 Å y el apilamiento de 1.8 a 2.7, respectivamente.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.3. Valores promedio de longitud y apilamiento y fracción de átomos de Mo en la superficie (f_{Mo}) de los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15.

Catalizador	Longitud (Å)	Número de pilas	f_{Mo}
NiMo d	45	3.9	0.26
NiMo c	36	3.7	0.31
NiMoAC a-d	29	2.1	0.39
NiMoAC a-c	30	2.7	0.38
NiMoAC b-d	28	1.8	0.40
NiMoAC b-c	31	2.7	0.37

Con los datos de la morfología de sulfuros obtenida por HRTEM se calculó el promedio de fracción de átomos de molibdeno en el borde de la superficie (f_{Mo}). Para estos cálculos se hacen consideraciones geométricas asumiendo que los cristales de MoS_2 son hexágonos perfectos [87]. f_{Mo} es un índice de la dispersión de la fase activa en el SBA-15 por la adición del AC, para cada catalizador se reportan en la Tabla 6.2.3. Se puede observar que la adición del AC a los catalizadores NiMo/SBA-15 aumenta la fracción de átomos de Mo en el borde con respecto al catalizador sin AC, de 0.26 a 0.39 para los catalizadores sin calcinar. La calcinación de los catalizadores NiMoAC disminuye el valor de f_{Mo} .

Los catalizadores sulfurados se caracterizaron por análisis elemental para obtener información acerca de la modificación de la composición por el AC. Los resultados de % de carbono en los materiales se enlistan en la Tabla 6.2.4. Se puede observar que el AC deja carbón en los materiales. La cantidad más notable se encuentra en los catalizadores secos a 100 °C, comparando los dos valores de pH de la disolución de impregnación, los catalizadores impregnados a pH = 9 tienen más C. El catalizador con mayor cantidad de C es el NiMoAC b-d.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.4. Contenido de carbón en los catalizadores NiMoAC/SBA-15.

Catalizador	Carbono (% peso)
NiMoAC a-d	0.545
NiMoAC a-c	0.527
NiMoAC b-d	0.741
NiMoAC b-c	0.576

6.2.4. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

Los catalizadores sintetizados y caracterizados se evaluaron en la HDS del DBT por 8 h, tomando muestra cada hora. La conversión del DBT como función del tiempo se muestra en la Figura 6.2.16 para los catalizadores tratados térmicamente a 100 °C en atmósfera de aire. El catalizador NiMo d es el menos activo a la eliminación del DBT. La adición del AC durante la preparación de los catalizadores NiMo soportados sobre el SBA-15 mejora la actividad catalítica. El catalizador más activo con AC es el NiMoAC a-d, en 4 h de reacción tiene una conversión mayor que la de los otros dos catalizadores a 8 h, en la mitad del tiempo. El catalizador NiMoAC b-d mejora la actividad catalítica con respecto al NiMo sin AC en 20 % aproximadamente.

La conversión del DBT con los catalizadores calcinados a 500 °C se muestra en la Figura 6.2.17. Se puede observar que no hay disminución en la conversión por haber eliminado al AC a esta temperatura en los catalizadores NiMoAC. La temperatura de calcinación a 500 °C de los catalizadores NiMo(AC) incrementa la conversión del DBT. El catalizador NiMo sin AC no presenta grandes cambios por calcinarlo a 100 °C o 500 °C. El catalizador NiMoAC a-c llega a una conversión del 100 % del DBT en 8 h de reacción.

6.2. pH y temperatura

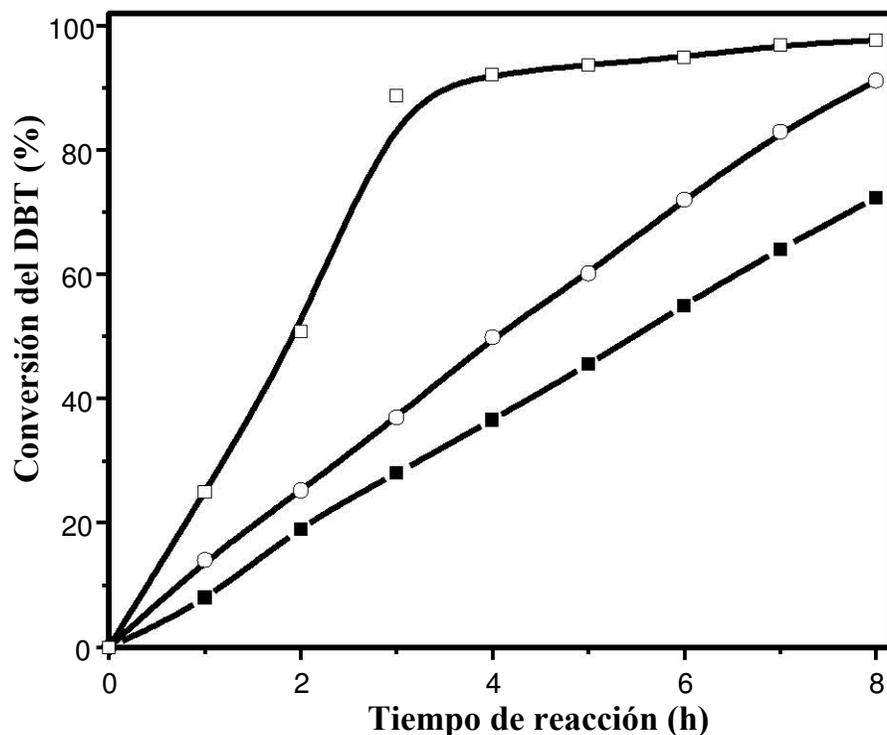


Figura 6.2.16. Conversión del DBT en 8 h de HDS de los catalizadores NiMo(AC)/SBA-15, tratados a $T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire antes de su activación. ■ NiMo d; □ NiMoAC a-d; ○ NiMoAC b-d.

Desde el punto de vista de los compuestos de coordinación que forma el Ni con el AC a $\text{pH} = 9$, al calcinar el material, los complejos se destruyen, por la reacción de combustión del AC antes de la etapa de activación. En muchos trabajos previos se ha sostenido que no es deseable que los compuestos de coordinación se descompongan hasta la etapa de activación y que por eso, se secan solamente a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ [40, 42, 45]. Los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 con el compuesto $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ tienen un comportamiento inusitado, pues al calcinarlos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ la actividad aumenta considerablemente.

6.2. pH y temperatura

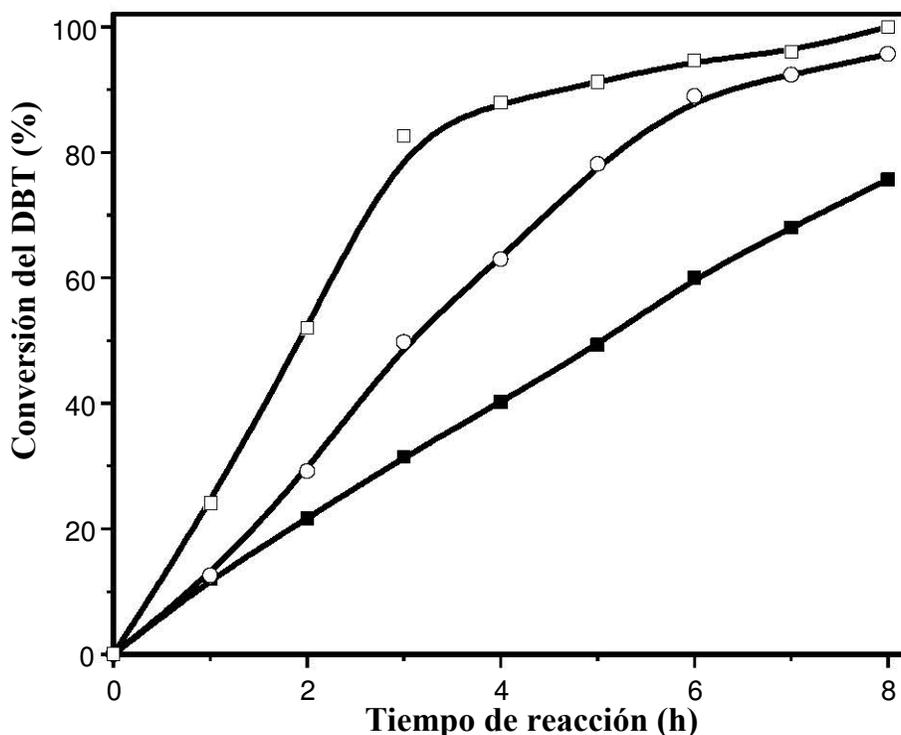


Figura 6.2.17. Conversión del DBT en 8 h de HDS con los catalizadores NiMo(AC)/SBA-15, tratados a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire antes de su activación. ■ NiMo c; □ NiMoAC a-c; ○ NiMoAC b-c.

El catalizador más activo al calcinarlos a $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ sigue siendo el NiMoAC a-c. El aumento de la temperatura de calcinación de los catalizadores mejoró la actividad catalítica del catalizador impregnado con el complejo $[\text{Nicit}_2]^4$. Con esto se observa que el efecto benéfico del AC en los catalizadores soportados en el SBA-15 es importante en la disolución de impregnación. Los estudios previos usando compuestos de coordinación se habían hecho en otros soportes con diferente formulación química y propiedades texturales [40, 42, 45]. En ningún estudio previo se habían preparado catalizadores NiMo/SBA-15 con complejos con el AC; al cambiar el soporte, se aprecia que con el SBA-15 el efecto de calcinación no tiene un efecto negativo en la actividad de la HDS del DBT.

La conversión del DBT a diferentes tiempos de reacción, la constante de rapidez de pseudo-orden uno (k), la velocidad inicial (r_0) y las vueltas catalíticas

6.2. pH y temperatura

(TOF) de los catalizadores se muestran en la Tabla 6.2.5. El catalizador NiMoAC a-c es el que elimina completamente al DBT en 8 h de reacción. El catalizador NiMoAC b-c mejora la conversión del DBT con respecto al secado sólo a 100 °C. Como se vio en la morfología de sulfuros, este catalizador al calcinarlo a 500 °C incrementa la longitud y el apilamiento del MoS₂. Estos dos catalizadores tienen los mayores valores en los datos cinéticos.

El efecto del AC durante la preparación de los catalizadores MoS₂ promovidos por NiS y soportados en SBA-15 en la dispersión se ve claramente reflejado en la mejora que demostraron en la HDS del DBT, los cristalitas de MoS₂ más pequeños producidos por la adición del AC impactan en mejorar la actividad catalítica. Al calcinar los catalizadores NiMoAC/SBA-15 se observó un incremento en el tamaño promedio de los cristalitas de MoS₂ en los dos valores de pH. El catalizador NiMoAC b-d tiene un valor promedio de apilamiento de 1.8, cuando se calcina a 500 °C se observó un incremento en este valor a 2.7, a este cambio se puede atribuir el incremento tan marcado en la actividad. Además de los efectos en la morfología de los sulfuros, el AC modifica la composición de los materiales, adicionando carbón. Los catalizadores con AC más activos presentaron contenido de carbono alrededor del 0.5 %, en cambio el catalizador NiMoAC b-d tiene 0.741 %. El carbono que se agrega a los materiales es un efecto importante en los catalizadores de HDS. Los catalizadores NiMo/SBA-15 modificados con AC contienen carbono en su estado sulfurado. El carbono puede interactuar con el soporte y recubrir la superficie del mismo, con lo que se modifican las interacciones entre la fase activa y el soporte. La actividad de los catalizadores NiMo/SBA-15 está relacionada con el contenido de carbono.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.5. Conversión del DBT en diferentes tiempos de reacción, constante de rapidez de pseudo-orden uno (k), velocidad inicial (r_o), frecuencia de regeneración (TOF) de los catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Catalizador	Conversión DBT			$k, \times 10^4$ ($s^{-1} g_{cat}^{-1}$)	$r_o, \times 10^2$ ($mol L^{-1}h^{-1}g_{cat}^{-1}$)	TOF (h^{-1})
	2h	4h	8h			
NiMo d	19	36	72	2.40	1.95	3.60
NiMo c	22	40	76	2.71	2.20	3.64
NiMoAC a-d	51	90	95	9.14	5.20	6.40
NiMoAC a-c	52	90	100	9.20	5.22	6.59
NiMoAC b-d	25	50	91	3.56	2.79	3.47
NiMoAC b-c	30	63	95	5.32	3.48	4.51
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃ (Ref)	22	55	95	3.57	2.67	4.01

Los catalizadores NiMo/SBA-15 sin la adición del AC tienen menor actividad catalítica que el catalizador de referencia NiMo soportado en γ -Al₂O₃. En este sentido, los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modificados con AC superan la actividad catalítica de estos materiales, haciéndolos muy atractivos para su uso en la HDS. Como se puede observar en los datos cinéticos de la Tabla 6.2.5, los catalizadores NiMoAC a-d y NiMoAC a-c son los más activos en la eliminación del azufre del DBT k (9.14 y $9.20 \times 10^4 g_{cat}^{-1} s^{-1}$), r_o (5.20 y $5.22 \times 10^{-2} mol L^{-1}h^{-1}g_{cat}^{-1}$) y TOF (6.40 y $6.59 h^{-1}$). Estos catalizadores son por lo menos dos veces más activos que el catalizador NiMo de referencia soportado en γ -Al₂O₃. Los datos cinéticos del catalizador NiMoAC b-d, que es donde se encuentra presente el compuesto de coordinación [Nicit₂]⁴⁺, hasta la etapa de la activación, mostraron los valores cinéticos más bajos de la serie de los catalizadores NiMoAC/SBA-15: $k = 3.56 \times 10^4 g_{cat}^{-1} s^{-1}$, $r_o = 2.79 \times 10^{-2} mol L^{-1}h^{-1}g_{cat}^{-1}$ y TOF = $3.47 h^{-1}$. Cuando este catalizador se calcinó a $500 \text{ }^\circ\text{C}$, lo que implica la destrucción del complejo antes de la etapa de activación,

6.2. pH y temperatura

aumentaron los datos cinéticos $k = 5.32 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $r_o = 3.48 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y $\text{TOF} = 4.51 \text{ h}^{-1}$.

Además de comprender el efecto del AC en la actividad de la HDS del DBT, por medio de la caracterización de los catalizadores, es importante la comprensión de la preferencia de las rutas por las cuales transcurre la reacción de HDS con estos catalizadores, para lo cual es importante analizar la selectividad. La reacción de HDS del DBT ocurre a través de dos rutas principales, la hidrogenación, donde los átomos de carbono aromáticos insaturados reaccionan con H_2 , y la desulfuración directa, reacciones de hidrogenólisis del enlace C-S, de acuerdo con el esquema de la Figura 6.2.18.

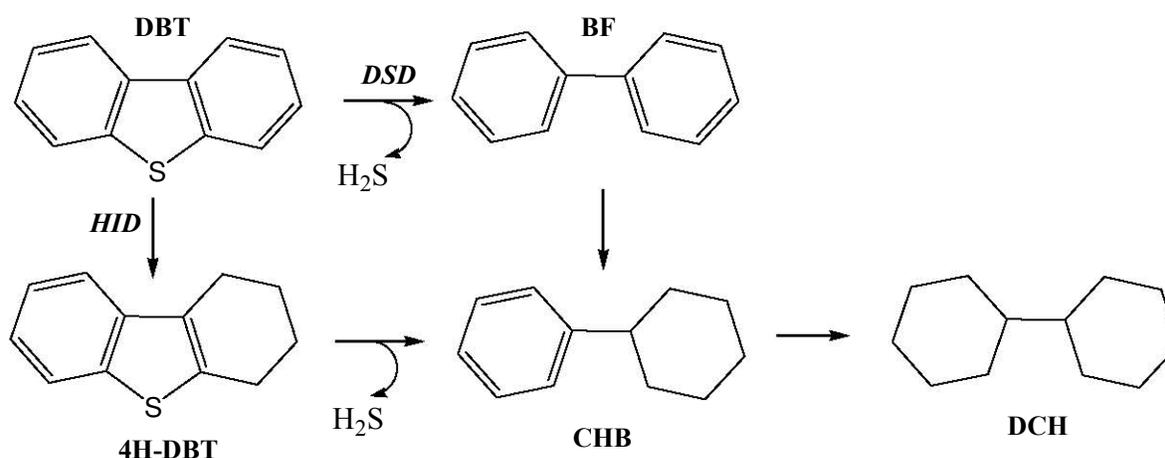


Figura 6.2.18. Reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis del DBT y de sus productos en presencia de H_2 y un catalizador.

La ruta por la cual se dirige la HDS es muy importante en la eliminación del S de los compuestos organosulfurados. La dirección de la HDS por la ruta de hidrogenación o de hidrogenólisis está relacionada con la selectividad de los catalizadores. Los productos detectados de la HDS del DBT se graficaron contra la conversión para los catalizadores con AC y se muestran en la Figura 6.2.19.

6.2. pH y temperatura

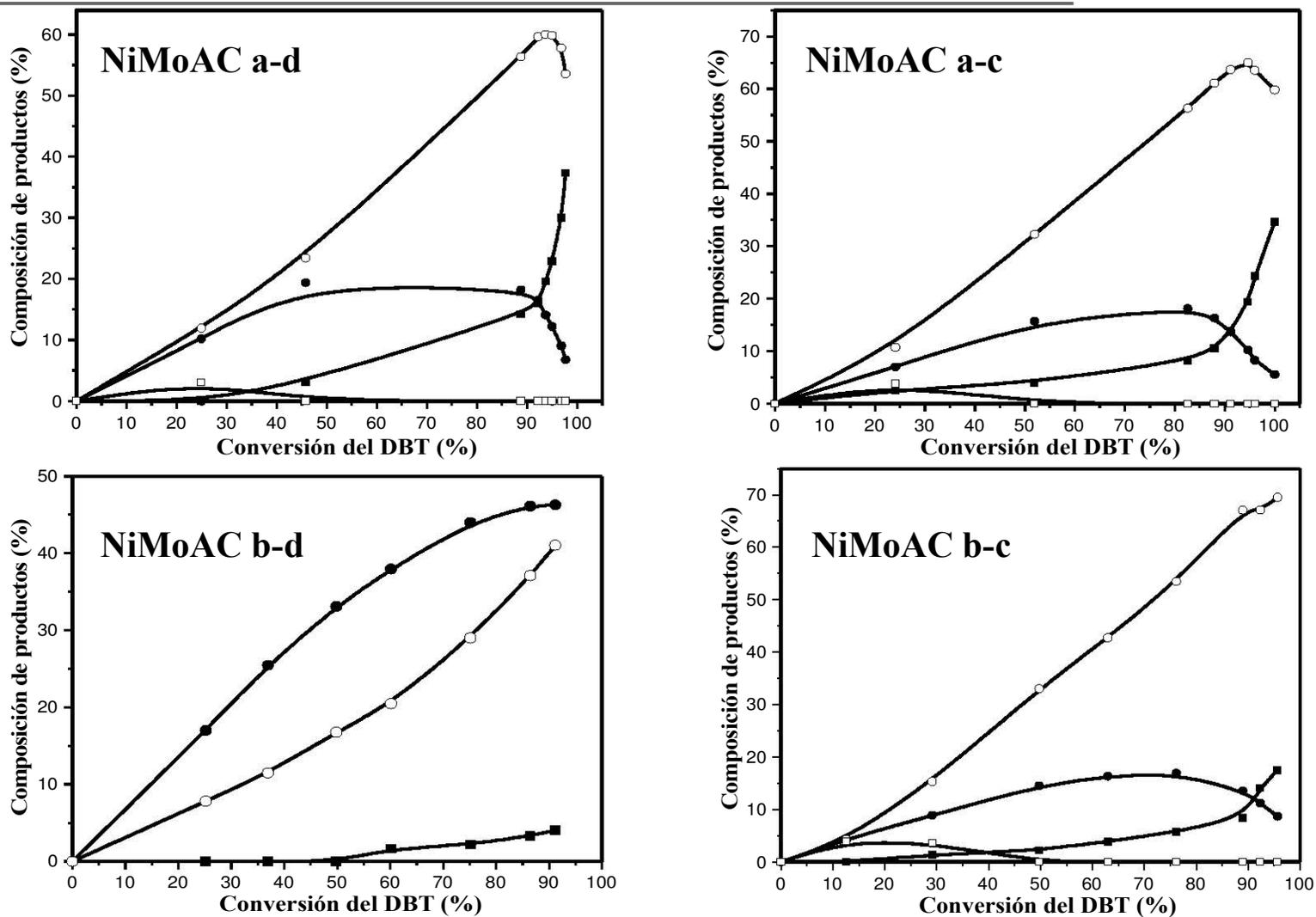


Figura 6.2.19. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del DBT a lo largo de las conversiones obtenidas del DBT sobre los catalizadores NiMoAC/SBA-15. Productos detectados: (●) bifenilo (BF), (○) ciclohexilbenceno (CHB), (■) dicitclohexilo (DCH) y (□) tetrahidrodibenzotiofeno (4H-DBT).

El producto principal de la DSD es el bifenilo (BF) y el de la HID es el ciclohexilbenceno (CHB). En los productos de los catalizadores NiMoAC a-d, NiMoAC a-c y NiMoAC b-c se observa una preferencia muy marcada por la ruta de hidrogenación, debido al gran porcentaje del producto CHB frente al BF. Estos catalizador tiene una habilidad hidrogenante muy grande, en conversiones elevadas se da la hidrogenación del producto principal de la HDS, la reacción de hidrogenación: $\text{CHB} \rightarrow \text{DCH}$. Después del 90 % de conversión del DBT para los catalizadores NiMoAC a-d y NiMoAC a-c esta reacción catalítica de hidrogenación es la más favorecida. La hidrogenación de los productos de la ruta de HID del DBT es una desventaja para los catalizadores de HDS, pues lo que se pretende es la eliminación de azufre de los compuestos sobre la hidrogenación de otros productos. Una elevada capacidad hidrogenante es algo deseado en un catalizador de HDS debido a que los compuestos aromáticos refractarios más pesados reaccionan principalmente por la ruta de HID, pero también se requiere de la ruptura del enlace C-S. La hidrogenación de los productos le resta sitios activos para la eliminación completa del azufre de los compuestos orgánicos presentes en las diferentes fracciones del petróleo. El efecto de la calcinación sobre la selectividad del catalizador NiMoAC a-c no es tan grande como en el catalizador impregnado a $\text{pH} = 9$, conserva la elevada capacidad hidrogenante que tenía previa a su calcinación. Además, se favorecen las reacciones de hidrogenólisis con respecto al catalizador secado a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

El catalizador NiMoAC b-d tiene la mayor selectividad hacia la ruta de DSD, en la composición de la mezcla se puede apreciar que el producto principal de la HDS del DBT es el BF. En la actividad catalítica fue el que presentó los valores más pequeños en los datos cinéticos de los catalizadores preparados con AC, al analizar la composición de la mezcla de reacción se puede observar una modificación muy grande en la preferencia de las rutas de eliminación del azufre del DBT. En este catalizador, que es donde se encuentra el complejo entre Ni (II) y el AC hasta la etapa de activación. Un cambio muy drástico se observó en este cataliza-

6.2. pH y temperatura

por efecto de la temperatura de calcinación. Cuando este catalizador se calcinó a 500 °C hay una inversión en la preferencia de rutas. La DSD se prefiere frente a la HID en el NiMoAC b-d, el producto con mayor proporción en la mezcla es el BF a lo largo de toda la conversión del DBT, mientras que para el catalizador NiMoAC b-c la ruta preferida es la HID.

Al calcinar al catalizador NiMoAC b-d se observó que incrementaba su actividad catalítica, esto contradice los supuestos que se han mantenido acerca de que los catalizadores para HDS sintetizados con compuestos de coordinación tienen mejores resultados si se activaba sin previa calcinación en atmósfera de aire, con el propósito de mantener en el material al complejo hasta antes de la conversión de la producción de la fase activa NiMoS. Analizando la mezcla de reacción, se puede obtener una explicación a este comportamiento inusitado. El catalizador NiMoAC b-c tiene una mayor preferencia por dirigir la reacción de HDS hacia la ruta de HID sobre la de DSD. Al calcinar al NiMoAC b-d antes de su activación, se obtuvo una inversión en las rutas de eliminación del S del DBT. El cambio en la selectividad está relacionado estrechamente con el contenido de carbono en los materiales debido al AC. El catalizador con mayor preferencia por la DSD es el que tiene el mayor contenido de carbón, lo que se puede relacionar con una modificación de las interacciones entre la fase activa y el soporte (ver Tabla 6.2.4).

La composición de la mezcla de productos analizada a 50 % de conversión del DBT muestra una diferencia notable en la selectividad de los catalizadores por la adición del AC y por la temperatura de calcinación en atmósfera de aire (Tabla 6.2.6), esto explica los resultados de actividad catalítica en la HDS del DBT. Los catalizadores NiMo sin AC tienen una proporción similar entre los productos principales de la ruta de DSD (el BF) y de la ruta de HID (el CHB).

La adición del AC a pH = 1 a 100 °C incrementa la ruta de HID, pues se detecta un 7.6 % del DCH, que se produce de la hidrogenación del CHB, ningún otro catalizador tiene un porcentaje tan elevado de este producto. La calcinación de este catalizador disminuye la reacción de hidrogenación de CHB → DCH, pero tiene

6.2. pH y temperatura

una mayor proporción del producto de HID en la HDS del DBT que es el CHB (66.5 %). La mayor conversión del DBT y consecuente eliminación completa del S, se obtuvo para este catalizador que es el que tiene la mayor hidrogenación del DBT, pero no favorece tanto la hidrogenación del producto CHB. Lo que se busca en los catalizadores de HDS es la eliminación del S del DBT. En este catalizador la temperatura de calcinación tiene efecto en la selectividad de los productos hidrogenados.

Tabla 6.2.6. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del DBT al 50 % de conversión catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	t ₅₀ (h)	Producto (%)			
		BF	CHB	DCH	BF/CHB
NiMo d	5.4	44.9	50.9	4.2	0.89
NiMo c	5.1	40.6	56.0	3.4	0.73
NiMoAC a-d	1.9	36.6	55.8	7.6	0.66
NiMoAC a-c	1.9	28.0	66.5	5.5	0.42
NiMoAC b-d	4.0	67.0	33.0	---	2.03
NiMoAC b-c	3.0	28.0	68.0	4.0	0.41
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	3.6	68.8	31.2	---	2.20

El catalizador coimpregnado a pH = 9 es el que tiene grandes diferencias por efecto de la temperatura de calcinación tanto en la actividad como en la selectividad de la HDS del DBT. La producción del BF a 50 % de conversión del DBT es la mayor de todas, el 67 % de los productos de HDS. El catalizador NiMoAC b-d dirige la reacción preferentemente por la DSD. Al calcinar el material, el AC se elimina por combustión con el aire y se observan cambios en la actividad y la selectividad, aumenta la actividad debido a que el catalizador cambia la selectividad hacia la ruta de HID. El catalizador tratado a 100 °C muestra una producción importante del BF, al calcinarlo a 500 °C, el producto principal es el CHB, con un 68.0

6.2. pH y temperatura

%. Hay una inversión de la selectividad por la calcinación en las temperaturas de trabajo. La relación BF/CHB para el catalizador tratado a 100 °C es 2.03, cuando el catalizador se calcina a 500 °C, la relación inversa BF/CHB es de 0.41. Este efecto en el cambio de la selectividad por tratamiento térmico no es común en los catalizadores heterogéneos. En la morfología del MoS₂ de los catalizadores impregnados a pH = 9 se notó una disminución en la longitud promedio y en el número de pilas por efecto de la temperatura de calcinación, estos cambios impactan en la actividad y la selectividad de los catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Para profundizar en las modificaciones provista por el AC en los catalizadores NiMo/SBA-15 se utilizó un modelo desarrollado recientemente para calcular las constantes de rapidez de la reacción de HDS del DBT, considerando las reacciones que se llevan a cabo de adsorción de los productos en el catalizador y la reacción en la superficie, se propusieron las ecuaciones para el cálculo de las constantes con la red de la Figura 6.2.20 [88, 89].

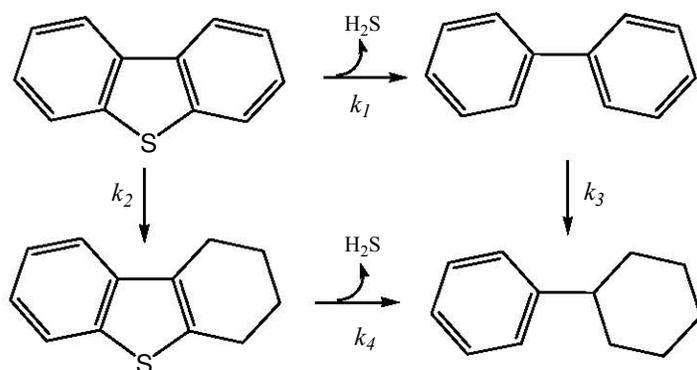


Figura 6.2.20. Constantes de rapidez del esquema de la HDS del DBT.

El modelo cinético parte del hecho de la existencia de dos sitios activos perfectamente diferenciados, los cuales son de HID y de DSD. El esquema toma las concentraciones de los productos a cada tiempo y se realiza un ajuste no lineal para calcularlas como los factores del ajuste. Las ecuaciones del modelo y la obtención

6.2. pH y temperatura

de las mismas se muestran en el Apéndice 3. Los ajustes no lineales se hicieron en el programa Origin 8 por más de 100 iteraciones autoconsistentes hasta la convergencia. Las constantes de rapidez requieren del cálculo de k global, que corresponde a la reacción de eliminación del DBT.

Las constantes de rapidez muestran las tendencias observadas en los resultados de la HDS del DBT. El análisis cinético a partir de las constantes de rapidez es más destacado que el que se realiza con las conversiones, pues las conversiones dependen de varios factores, en cambio, las constantes de rapidez no. En las constantes de rapidez para la formación de los tres productos analizados en la Figura 6.2.20, permite un mejor análisis del cambio en la selectividad operada por los catalizadores evaluados en la HDS del DBT.

Tabla 6.2.7. Constantes de rapidez de la reacción de HDS del DBT en los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15.

Catalizador	Constantes de rapidez, $\times 10^4 \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$				Relaciones	
	k_1	k_2	k_3	k_4	k_1/k_2	k_4/k_3
NiMo d	1.05	1.35	3.65	3.50	0.78	0.96
NiMo c	1.03	1.67	3.97	3.83	0.61	0.96
NiMoAC a-d	0.40	8.44	12.7	1.11	0.04	0.08
NiMoAC a-c	2.41	7.37	9.20	5.37	0.32	0.58
NiMoAC b-d	3.02	0.67	0.90	8.67	4.51	9.63
NiMoAC b-c	2.80	2.29	4.02	4.76	1.22	1.18

Los constantes de rapidez k_2 , k_3 y k_4 de los catalizadores soportados en SBA-15 sin la adición del AC son ligeramente mayores para el catalizador calcinado a 500 °C. En cambio, la k_1 del catalizador NiMo d es $1.05 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ contra $1.03 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$ del catalizador NiMo c, la reacción de DSD es más rápida para el catalizador sin calcinar que para el calcinado a 500 °C. Comparando el conjunto de las constantes para los catalizadores sin AC por el efecto de la temperatura de trata-

6.2. pH y temperatura

miento se puede decir que el comportamiento catalítico es muy similar, no hay efectos importantes por la temperatura.

Analizando las constantes de los catalizadores NiMoAC a-d y NiMoAC a-c para el esquema de desulfuración del DBT se aprecia que el tratamiento térmico modifica las relaciones entre ellas. Las constantes k_2 y k_3 son mayores para el catalizador NiMoAC a-d comparado con el NiMoAC a-c, estas dos constantes, en el esquema de la HDS del DBT, pertenecen a las reacciones de hidrogenación en la HDS del DBT. En cambio, las constantes de rapidez de las reacciones de hidrogenólisis son mayores para el catalizador NiMoAC a-c. La reacción $\text{DBT} \rightarrow 4\text{H-DBT}$ es más rápida para el catalizador NiMoAC a-d, también la reacción $\text{BF} \rightarrow \text{CHB}$ es veces más rápida si el catalizador se trata sólo a 100 °C comparado con el calcinado a 500 °C. Las constantes k_1 y k_4 son mayores para el catalizador NiMoAC a-c, mismas que se relacionan con las reacciones de hidrogenólisis, ruptura del enlace C-S. La reacción $\text{DBT} \rightarrow \text{BF}$ y también la reacción $4\text{H-DBT} \rightarrow \text{CHB}$ son más rápidas para el catalizador NiMoAC a-c comparado con el NiMoAC a-d. Las constantes de rapidez tienen buena correspondencia con los porcentajes de productos en la HDS del DBT. De estos dos catalizadores, aunque ambos fueron muy activos, el más preferible para la HDS sería el calcinado a 500 °C porque permite la ruptura más rápida del enlace C-S, por eso llega a una conversión del 100 % en 8 h de reacción. El catalizador NiMoAC a-d es activo, pero tiene una gran preferencia por hidrogenar a los subproductos de la reacción. Este catalizador presentó el mayor valor para la reacción de hidrogenación del BF. Es sabido que un buen catalizador para HDS tiene que tener una capacidad apropiada para poder hidrogenar a los compuestos organozufrados y romper el enlace C-S de los compuestos.

El efecto de la temperatura en los catalizadores impregnados con AC a pH = 9 sobre la selectividad es mucho más marcado que en todos los otros, esto se vio desde la composición de la mezcla de reacción de la HDS del DBT. La temperatura de tratamiento de estos catalizadores produce catalizadores más activos cuando se calcinan a 500 °C, lo que implica que el complejo $[\text{Nicit}_2]^{4-}$ se destruye por la

6.2. pH y temperatura

combustión del ácido orgánico en atmósfera de aire antes de la etapa de activación. La k_1 del catalizador NiMoAC b-d es mayor para toda la serie de catalizadores, que se relaciona con la producción del BF como producto de la hidrogenólisis del DBT ($3.02 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$). La constante k_2 es mayor para el catalizador NiMoAC b-c ($2.29 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$), esta constante está relacionada con la formación del 4H-DBT, que es el producto de la reacción de hidrogenación del DBT. Las diferencias también se pueden apreciar en las constantes de rapidez k_3 y k_4 , que están relacionadas con las reacciones de los productos de HID e hidrogenólisis de los productos del DBT. El catalizador NiMoAC b-d tiene mayor capacidad para romper el enlace C-S del producto prehidrogenado del DBT, la constante de la reacción $4\text{H-DBT} \rightarrow \text{CHB}$ es 2 veces más rápida que cuando el catalizador se calcina a $500 \text{ }^\circ\text{C}$. En otro sentido va la constante k_3 , que corresponde a la hidrogenación $\text{BF} \rightarrow \text{CHB}$, la calcinación a $500 \text{ }^\circ\text{C}$ produce que el catalizador hidrogene 4 veces más rápido que cuando se trata a $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

El análisis de las constantes de rapidez para los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 y modificados con AC permite observar el efecto que produce el AC en la proporción de los sitios activos del catalizador. Se modifican por los valores de pH de impregnación donde se forma el complejo $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ y por la temperatura de tratamiento, en donde el AC se calcina por completo y donde se conserva hasta la etapa de activación del catalizado NiMoAC/SBA-15.

Las relaciones entre las constantes están relacionadas con los sitios activos presentes en el catalizador. En los catalizadores de este estudio es interesante observar la modificación obtenida en los sitios de HID y DSD por la adición del AC y dependiente de las condiciones de preparación de los mismos. Las relaciones entre k_1/k_2 y k_4/k_3 se pueden interpretar como un cociente relacionado con los sitios de DSD/HID. Analizando este cociente, se puede apreciar el efecto que tiene el AC en la modificación de la proporción de los sitios activos en los catalizadores NiMoAC/SBA-15. El catalizador con mayor proporción de sitios activos de DSD (hidrogenólisis) es el NiMoAC b-d ($k_1/k_2 = 4.51$ y $k_4/k_3 = 9.63$), mientras que el catalizador

6.2. pH y temperatura

con mayor proporción de sitios de HID es el NiMoAC a-d ($k_1/k_2 = 0.04$ y $k_4/k_3 = 0.08$). El efecto de la modificación en la temperatura de tratamiento es benéfico para ambos casos. Los catalizadores NiMoAC a-c y NiMoAC b-c tienen una mejor proporción entre los sitios de DSD y HID que sus precursores tratados a 100 °C. Con la calcinación a 500 °C en atmósfera de aire, se aumentó la actividad catalítica de estos dos catalizadores al mejorar la proporción entre los sitios catalíticamente activos.

El efecto de la adición del AC se nota en la preferencia de los catalizadores por dirigir la reacción cinéticamente hacia un producto. Por efecto del pH y la temperatura de calcinación se pueden modificar todas las constantes de rapidez involucradas, una ventaja demasiado importante que proporciona el AC en los catalizadores NiMo soportados en el SBA-15. En los estudios previos donde se ha utilizado el AC como agente quelante, y en soportes distintos al SBA-15, no se han reportado estas modificaciones tan importantes, lo que permite afirmar que las propiedades texturales del SBA-15 son las responsables de estos efectos junto con la impregnación de los metales en presencia del AC. La capacidad de modificar la actividad y la selectividad de los catalizadores de HDS por variables experimentales tan sencillas de controlar como es el pH de la disolución y la temperatura de calcinación, vuelve a los catalizadores NiMoAC/SBA-15 una alternativa muy atractiva para su uso como nuevos materiales catalíticos para cumplir con las demandas de contenido de ultra bajo azufre en gasolinas y diesel.

6.2.5. Hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno

La evaluación de los catalizadores NiMoAC soportados en el SBA-15 demostró que estos materiales superan al catalizador de referencia comercial NiMo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El análisis de la preferencia de rutas de eliminación de azufre del DBT resaltó la mayor preferencia por la ruta de HID en los catalizadores NiMoAC/SBA-15 calcinados a 500 °C antes de su activación, por lo que su evalua-

6.2. pH y temperatura

ción en la HDS de un compuesto azufrado más difícil de eliminar, como es el 4,6-DMDBT es atractiva. Esta preferencia por la ruta de HID frente a la de DSD convierte a los catalizadores NiMoAC/SBA-15 en materiales muy atractivos para reacciones que exijan elevada habilidad hidrogenante.

El 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) es un compuesto modelo que se encuentra presente en el diesel y es uno de los compuestos azufrados con menor reactividad en la HDS. La eliminación de azufre de este compuesto para llevarlo por debajo de las exigencias ambientales en el diesel ha sido uno de los retos más importantes en el diseño de catalizadores para la HDS. Este compuesto reacciona principalmente por la ruta de HID, pues los metilos en las posiciones adyacentes al S en las posiciones 4 y 6, impiden la eliminación del S por la vía de hidrogenólisis, a diferencia del DBT que puede reaccionar por la ruta de DSD y de HID.

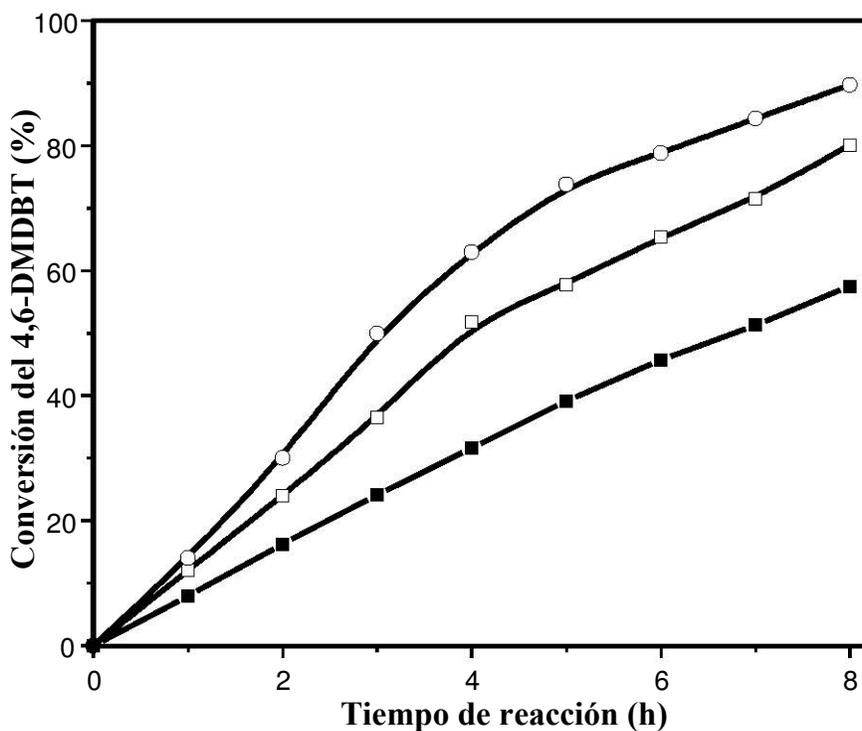


Figura 6.2.21. Conversión del 4,6-DMDBT en 8 h de HDS catalizadores NiMo(AC)/SBA-15, tratados a $T = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de aire antes de su activación. ■ NiMo; □ NiMo-AC a-c; ○ NiMoAC b-c.

6.2. pH y temperatura

La conversión del 4,6-DMDBT durante 8 h de reacción de los catalizadores NiMo(AC)/SBA-15 calcinados a 500 °C, previo a la etapa de sulfuración, se muestra en la Figura 6.2.21. Hay un cambio en la tendencia con respecto a la observada en HDS del DBT, los catalizadores que convierten más al 4,6-DMDBT siguen el orden NiMoAC b-c > NiMoAC a-c > NiMo c.

Los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT confirman la mejora en la actividad de los catalizadores NiMo modificados con AC y soportados en SBA-15. El efecto de la calcinación a 500 °C, como se observó en la HDS del DBT, mantiene a los catalizadores activos en la eliminación del S de este compuesto. La conversión de este compuesto es uno de los retos más importantes de la industria de la refinación, debido a que los catalizadores comerciales usados no logran eliminar al S de este compuesto para llevarlo por debajo de las exigencias ambientales de la mayoría de los países industrializados.

En la Tabla 6.2.8 se enlistan los datos cinéticos de los catalizadores evaluados en la HDS del 4,6-DMDBT. Se puede apreciar que los datos cinéticos obtenidos con catalizadores sintetizados en este trabajo superan por mucho los obtenidos para el catalizador NiMo de referencia soportado en γ -Al₂O₃. De los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 el menos activo fue el que se preparó sin la adición del AC ($k = 1.86 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$, $r_o = 0.63 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y TOF = 1.04 h⁻¹). El catalizador que había sido el más activo en la HDS del DBT NiMoAC a-c, no es el más activo en la HDS del 4,6-DMDBT ($k = 3.21 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$, $r_o = 1.02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y TOF = 1.29 h⁻¹). Los valores cinéticos más grandes son para el catalizador NiMoAC b-c ($k = 4.48 \times 10^{-4} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}\text{s}^{-1}$, $r_o = 1.30 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$ y TOF = 1.69 h⁻¹). Todos los catalizadores NiMo(AC) soportados en SBA-15 fueron más activos que el catalizador NiMo de referencia soportado en γ -Al₂O₃, aunque la mejora más importante se observa cuando se prepararon con la adición del AC, ambos son al menos dos veces más activos que la referencia.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.8. Conversión del 4,6-DMDBT en diferentes tiempos de reacción, constante de rapidez de pseudo-orden uno (k), velocidad inicial (r_o) y TOF de los catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Catalizador	Conversión del 4,6-DMDBT			$k, \times 10^4$ ($s^{-1} g_{cat}^{-1}$)	$r_o, \times 10^2$ ($mol L^{-1}h^{-1}g_{cat}^{-1}$)	TOF (h^{-1})
	2h	4h	8h			
	NiMo c	16	32			
NiMoCA a-c	24	52	80	3.21	1.02	1.29
NiMoCA b-c	30	63	90	4.48	1.30	1.69
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	12	28	56	1.28	0.50	0.75

La eliminación del S de los compuestos aromáticos presentes en el petróleo con los nuevos catalizadores NiMoAC/SBA-15 hace patente su potencial atractivo para sustituir al catalizador comercial para poder cumplir con las normas ambientales exigidas relativas al contenido de S en los combustibles. La elevada actividad catalítica de estos materiales en la eliminación del azufre del 4,6-DMDBT en las condiciones típicas de la HDS se debe a la combinación entre el AC y el soporte SBA-15 en catalizadores NiMo.

Los productos principales la HDS del 4,6-DMDBT se detectaron a lo largo de la conversión de este. La composición de la mezcla de reacción se muestra en la Figura 6.2.22. A lo largo de la conversión del 4,6-DMDBT el principal producto detectado es el metilciclohexiltolueno (MCHT) que se produce de la ruptura del enlace C-S en el compuesto prehidrogenado hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (6H-4,6-DMDBT), el producto de la ruta de HID. El dimetilbifenilo (DMBF) casi no se produce, esto debido a la poca reactividad del 4,6-DMDBT hacia la ruta de DSD, los metilos en las posiciones 4 y 6 de los anillos aromáticos evitan la adsorción del compuesto para que pueda interactuar con el átomo de Mo del catalizador. En la distribución de productos del catalizador más activo NiMoAC b-c se observa que

6.2. pH y temperatura

la producción del compuesto DMBF es menor comparada con la que se obtiene en el catalizador NiMoAC a-c.

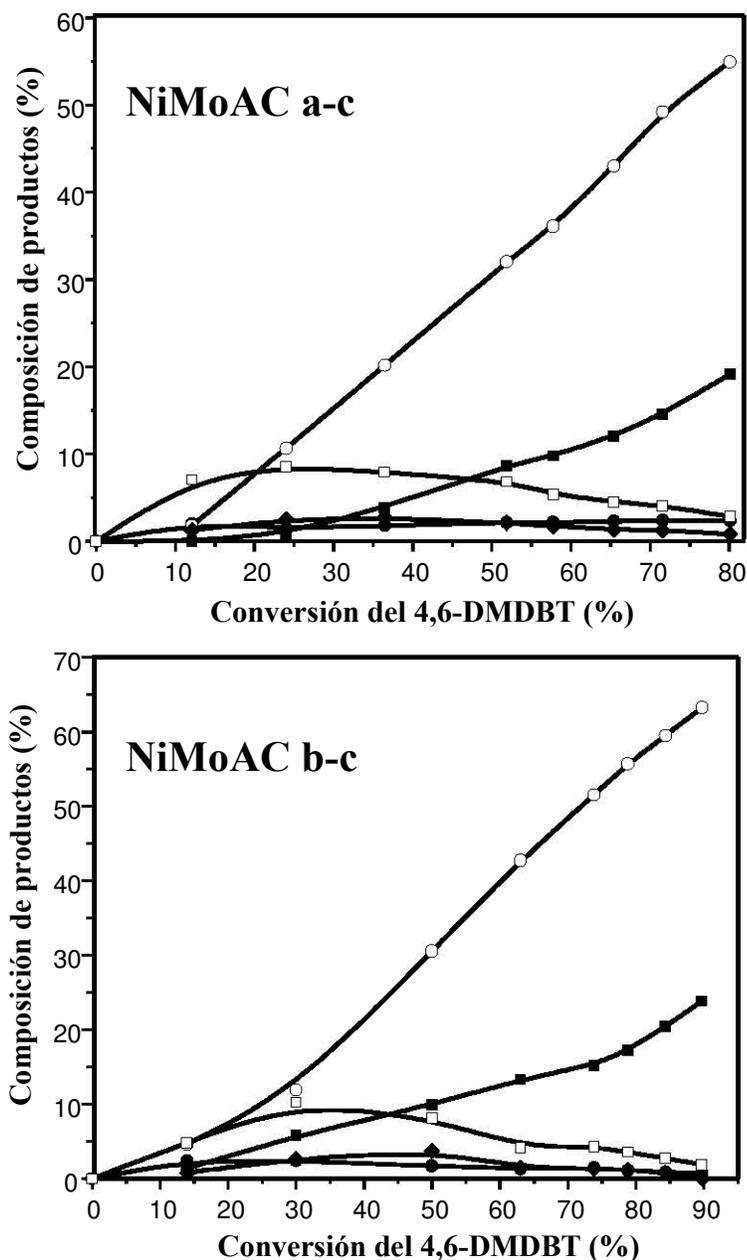


Figura 6.2.22. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT a lo largo de las conversiones obtenidas de este compuesto sobre los catalizadores NiMoAC/SBA-15. Productos detectados: (●) dimetilbifenilo (DMBF), (○) metilciclohexiltolueno (MCHT), (■) dimetildiciclohexilo (DMDCH), (□) tetrahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (4H-4,6-DMDBT) (◆) hexahidro-4,6-dimetildibenzotiofeno (6H-4,6-DMDBT).

6.2. pH y temperatura

El esquema de eliminación de S del 4,6-DMDBT se muestra en la Figura 6.2.23, donde la reacción de DSD es poco favorecida frente a la de HID. Por esta razón, el producto principal de la HDS del 4,6-DMDBT es el MCHT, que se produce por la ruptura del enlace C-S del intermediario prehidrogenado 6H-4,6-DMDBT.

El análisis de la composición de productos a 50 % de conversión del 4,6-DMDBT se reporta en la Tabla 6.2.9, se puede observar que los catalizadores soportados en SBA-15 producen menor cantidad del DMBF comparados con el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃, lo que explica que sean más activos que este para la eliminación de azufre de este compuesto aromático. El catalizador NiMoAC b-c es el que tiene el menor valor en la relación DMBF/MCHT = 0.042 y que tiene el mayor porcentaje del producto de hidrogenación DMDCH (17.6).

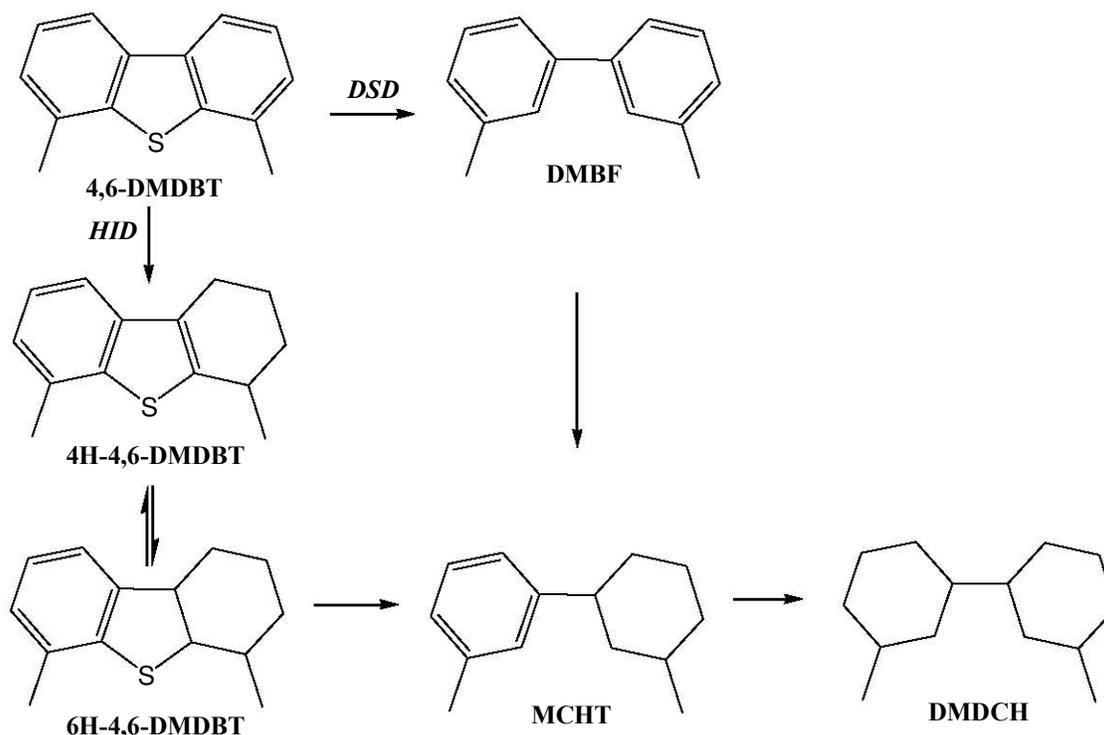


Figura 6.2.23. Esquema de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT.

6.2. pH y temperatura

Tabla 6.2.9. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT al 50 % de conversión catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Catalizador	t ₅₀ (h)	Producto ^a (%)					Relación DMBF/MCHT
		4H	6H	DMBF	MCHT	DMDCH	
NiMo c	6.8	17.4	10.6	4.2	53.0	14.8	0.079
NiMo CA a-c	4.0	13.4	4.6	4.6	61.0	16.4	0.075
NiMoCA b-c	3.1	14.6	4.0	2.6	61.2	17.6	0.042
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	7.1	8.9	2.5	9.0	64.8	14.8	0.139

6.2.6. Discusión

Uno de los efectos del AC que se ha asociado con el incremento de la actividad de los catalizadores basados en MoS₂ es la formación de compuestos de coordinación con el promotor. En esta sección se eligieron condiciones donde el AC no formaba compuestos de coordinación con el Ni (II) (pH = 1 de la disolución de impregnación) durante su preparación y tratamiento térmico (T = 500 °C, la mayor parte del AC agregado se quema por combustión). De acuerdo con nuestros resultados de esta sección, el AC tiene tal vez una función de aditivo en los catalizadores soportados en SBA-15 de HDS adicional a la formación de compuestos de coordinación.

La caracterización de las disoluciones de impregnación demostró la formación del compuesto de coordinación [Nicit₂]⁴⁻, cuya estructura se obtuvo por métodos computacionales. El Ni (II) presente en la disolución de impregnación con AC y a pH = 1 no corresponde a ningún compuesto de coordinación con el AC. El Mo (VI) sufre modificaciones en las especies presentes en la disolución de impregnación por la alteración del equilibrio por el pH. Se detectó la presencia de especies aglomeradas de MoO₃ (pH = 1) y de especies pequeñas de MoO₄²⁻ (pH = 9). El MoO₃ presente en pH = 1 formó especies pequeñas cuando se impregnó al SBA-15, muy similares a las que se detectaron para el MoO₄²⁻, esto está relacionado con uno

6.2. pH y temperatura

de los efectos que se han reportado del AC y que se encuentran en la formación de un gel a pH ácidos y la consecuente evaporación lenta del agua, con una mejor dispersión del Mo (VI) en los catalizadores soportados de HDS [90].

Las condiciones de preparación de los catalizadores con AC permitieron conservar la estructura mesoporosa ordenada del SBA-15, lo que se comprobó por el mantenimiento del tipo de isoterma de adsorción-desorción y los experimentos de DRX de ángulos bajos. Los catalizadores con AC impregnados a pH = 1 presentaron mejores propiedades que los impregnados con la disolución a pH = 9. Las propiedades texturales de los catalizadores NiMo se incrementaron al calcinar los catalizadores en atmósfera de aire. Esto está relacionado con la combustión del AC y la superficie que se deja al quemar al AC en esta etapa.

La dispersión de los catalizadores NiMo preparados con AC es muy notable comparada con la de los respectivos catalizadores preparados sin AC. Los catalizadores sin AC formaron fases cristalinas detectadas por DRX de polvos, en cambio, al usar el AC se evitó este hecho. Lo cual está relacionado con la estabilización de la disolución de impregnación por la adición del AC. Como se mencionó anteriormente, la disolución se estabiliza por diferentes efectos del AC dependientes del pH, en pH = 1 se forma un gel y en pH = 9 tiene lugar la formación de un compuesto de coordinación entre el Ni (II) y el AC.

Los experimentos de DRS dieron información de la mejor dispersión de los catalizadores NiMo preparados con AC con respecto a los que se sintetizaron sin éste. El efecto de la temperatura de calcinación se observó en un incremento en el tamaño de las especies en estado oxidado de Mo (VI) soportadas en el SBA-15.

Los termogramas de reducción a temperatura programada, demostraron la disminución de la temperatura de reducción del $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ propiciada por la adición del AC en ambos valores de pH. La mayor facilidad de reducción se obtuvo para el catalizador impregnado a pH = 1. Los termogramas de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 secos a 100 °C presentaron un hombro adicional alrededor de 450 °C, que es más marcado para el catalizador impregnado a pH = 9. Al calcinar

6.2. pH y temperatura

los catalizadores a 500 °C, el pico de reducción se hizo más definido y se incrementó ligeramente la temperatura de reducción, esto es coherente con los resultados obtenidos por DRS que demostraron que la calcinación producía especies más aglomeradas de Mo (VI). Además, se observó que en los catalizadores calcinados a 500 °C, el hombro alrededor de 450 °C desapareció, lo que permite relacionar este pico con alguna reducción posible del AC en la atmósfera reductora, que es similar a la de la activación de los catalizadores.

Los experimentos de HRTEM dieron información relevante sobre el efecto que tiene el AC en la morfología de los sulfuros soportados en SBA-15. Comparados con los catalizadores NiMo sin AC, los sulfuros de los catalizadores preparados con AC son más pequeños. Esta disminución en la morfología de los sulfuros es importante por la mejora en la dispersión provista por el AC durante la impregnación de los metales al SBA-15. También se modificó el número de pilas de los catalizadores al agregar el AC, se formaron cristalitas más apilados en comparación con los catalizadores sin AC.

Por lo observado en los experimento de TPR, se investigó más en una función posible del AC en los catalizadores para HDS, que consiste en la formación de carbón en los materiales. Es sabido que el carbón puede tener un efecto benéfico en los catalizadores para HDS [91]. El porcentaje de carbón detectado en los catalizadores NiMoAC/SBA-15 fue mayor para el catalizador impregnado a pH = 9 y tratado a 100 °C. El AC deja carbón en los materiales sin que sea posible eliminarlo por completo, incluso después de la calcinación a 500 °C. Este efecto es adicional a la formación del compuesto de coordinación con el Ni (II) a pH = 9 y al gel en la disolución a pH = 1.

Los resultados de actividad catalítica en la HDS del DBT de estos catalizadores fueron muy sorprendentes debido al gran incremento en los datos cinéticos. Los catalizadores más activos fueron los impregnados a pH = 1. En este análisis fue posible observar que el catalizador donde se encuentra presente el compuesto de coordinación $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ hasta la etapa de activación fue el menos activo de la serie

6.2. pH y temperatura

de los catalizadores preparados con AC. Este resultado permite establecer que el AC tiene un efecto importante en la formación del compuesto de coordinación con el promotor, pero que este efecto no es el mayor que proporciona el AC en la mejora de la actividad catalítica.

Al analizar la selectividad de los catalizadores se observó una modificación muy marcada en el catalizador NiMo impregnado a pH = 9 y seco sólo a 100 °C hasta la etapa de activación. Comparado con los otros catalizadores, este fue el que presenta la mayor proporción de sitios activos para la ruta de DSD. Cuando el catalizador se calcinó a 500 °C, hubo un cambio muy importante en el número de sitios activos, pues la ruta de HID es más favorecida por el simple hecho de calcinar al material antes de la etapa de activación. El catalizador con mayor preferencia por la ruta de DSD fue el que presentó la mayor cantidad de carbón en estado sulfurado. El carbón modifica las interacciones entre la fase activa y el soporte, produciendo una mayor preferencia por la ruta de DSD. Al calcinar el material, la cantidad de carbón depositado disminuye notablemente y eso conlleva una mayor preferencia por la ruta de HID.

Los catalizadores calcinados a 500 °C que se evaluaron en la HDS del 4,6-DMDBT confirmaron la mejora en la actividad catalítica provista por el AC durante su preparación. Ambos catalizadores fueron muy activos en la eliminación del azufre de éste compuesto refractario. El catalizador más activo fue el impregnado a pH = 9 y calcinado a 500 °C. Este resultado no es desconcertante, pues en HDS hay catalizadores que pueden ser aptos para eliminar a un compuesto azufrado, pero no es una obligación que sean igualmente activos para otro. Este es caso del catalizador impregnado a pH = 1 que fue demasiado activo en la eliminación del S del DBT, y que es menos activo que el catalizador impregnado a pH = 9 en la eliminación del S del 4,6-DMDBT.

El efecto del carbón depositado por el AC durante la preparación de catalizadores puede tener mucha responsabilidad en los cambios observados en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 y probablemente sea un efecto de mayor

importancia que el extendido relacionado con la formación de compuestos de coordinación.

6.2.4. Conclusiones

La adición del AC en los dos diferentes valores de pH de la disolución de impregnación altera los equilibrios de los metales Mo (VI) y Ni (II). En el pH = 9 el Ni (II) forma el compuesto de coordinación con el AC, cuya estructura es más estable con respecto al precursor convencional hexahidratado de Ni (II).

El AC adicionado en la disolución de impregnación la estabiliza evitando la interacción entre los metales Mo (VI) y Ni (II), evitando que precipiten y disminuyendo la aglomeración de estos en la superficie del SBA-15. Los catalizadores Ni-Mo preparados con AC se encuentran bien dispersos en el soporte mesoporoso SBA-15. Los sulfuros preparados con AC son más pequeños comparados con los observados en los catalizadores preparados sin éste. En ambos valores de pH, la calcinación de los catalizadores NiMoAC antes de su activación produjo que aumentara la longitud y el número de pilas. El catalizador NiMoAC impregnado a pH = 9 tuvo mayores cambios por efecto de la calcinación, el tratado a 100 °C exhibió sulfuros menos apilados que cuando se le calcinó a 500 °C. Adicionalmente, se detectaron cantidades de carbón considerables en los catalizadores, derivadas del uso del AC en la disolución de impregnación.

La adición del AC en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 mejoró la actividad de los catalizadores en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT. El efecto de la calcinación a 500 °C de los catalizadores NiMoAC fue benéfico pues mejoró la actividad de los mismos. El efecto del incremento de la actividad por la temperatura de calcinación fue más marcado para el catalizador impregnado a pH = 9. El catalizador NiMoAC b-d tuvo una preferencia muy marcada por dirigir la reacción de HDS por la ruta de DSD, en este catalizador el AC adicionado forma el complejo $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ y se mantiene hasta la etapa previa a la sulfuración. Al calcinar este ca-

6.2. pH y temperatura

talizador a 500 °C antes de la etapa de sulfuración, la HDS transcurrió preferentemente por la ruta de HID. En la HDS del DBT el catalizador más activo fue el Ni-MoAC a-c, mientras que en la del 4,6-DMDBT el más activo fue el NiMoAC b-c. La mayor actividad de los catalizadores preparados con AC está relacionada con la modificación que produce la adición del AC en la selectividad de los catalizadores. La adición del AC en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 modifica la relación entre los sitios catalíticamente activos de HID y DSD de la fase NiMoS y esto podría estar muy relacionado con el depósito de carbón en los materiales.

6.3. Relación molar Ni:Mo:AC

En esta sección se reportan los resultados obtenidos del efecto de la relación molar Ni:Mo:AC, donde se varió la cantidad de AC agregada en la preparación de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 preparados por el método de coimpregnación a los valores de pH = 9.

Los catalizadores preparados con AC se sintetizaron por el método de coimpregnación, debido a que da mejores resultados, a dos valores de pH = 9. En este valor de pH el AC forma el compuesto de coordinación con el Ni (II) y la disolución es estable. Se consideró importante el efecto de la cantidad de AC debido a que en la sección anterior se observaron diferencias importantes en la actividad y selectividad del catalizador impregnado en este valor de pH de la disolución de impregnación.

La relación molar de los catalizadores preparados con AC fue Ni:Mo:AC = 1.0:2.1:X. La carga nominal de los catalizadores fue MoO₃ 12 % y NiO 3 %.

Los catalizadores preparados se trataron a una temperatura de 100 °C, se eligió dicha temperatura porque en la sección anterior se observaron diferencias en la actividad y selectividad del catalizador impregnado a pH = 9.

La modificación en la relación molar es importante debido a que en estudios previos se han observado diferencias, en el diagrama de existencia-predominio de especies del Mo-AC de la sección 6.0 al aumentar la cantidad de AC en la disolución, se pueden empezar a formar complejos entre el Mo y el AC.

El nombre de los catalizadores NiMoAC variando la relación molar Ni:Mo:AC se exponen en la Tabla 6.3.1, con el número de mol correspondiente.

Tabla 6.3.1. Nombre de catalizadores NiMo(x) soportados en SBA-15, x = mol AC.

Nombre	Ni (mol)	Mo (mol)	AC (mol)
NiMoAC2.7	1.0	2.1	2.7
NiMoAC4.2	1.0	2.1	4.2
NiMoAC6.3	1.0	2.1	6.3
NiMoAC7.4	1.0	2.1	7.4

La evaluación de la actividad catalítica se realizó en un reactor por lotes (Parr) con 40 mL de una disolución de DBT (Aldrich) en *n*-hexadecano (Aldrich) de 1300 ppm de S (0.032 M).

En la sección 6.2 se observaron modificaciones por la temperatura de calcinación y el pH de impregnación, de modo que en pH = 9 los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 y secados a 100 °C mostraron ser activos en la HDS del DBT y selectivos hacia la ruta de DSD. En pH = 9 y con un tratamiento térmico del 100 °C el catalizador tuvo una preferencia demasiado marcada por la ruta de DSD. Esta preferencia por dirigir la HDS del DBT hacia la menor hidrogenación de los compuestos, favoreciendo las reacciones de hidrogenólisis en las condiciones de HDS, lo hace un buen catalizador para la eliminación del azufre de las fracciones intermedias del petróleo, como puede ser de la que se obtiene la gasolina, así se usa menos hidrógeno por gramo de catalizador eliminando a los compuestos sin hidrogenación previa.

6.3.1. Caracterización de materiales

Los experimentos de TGA para los catalizadores NiMoAC de esta sección muestran coherencia en la pérdida de peso en atmósfera de aire conforme aumenta la cantidad de AC agregada (Figura 6.3.1). El porcentaje de peso perdido se incrementa a mayor cantidad de AC adicionado a la solución de impregnación. Todos

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

los catalizadores pierden agua por desorción entre 100-200 °C y la mayor cantidad de peso en la región de 200-500 °C, que se debe a la combustión del AC que se agregó a los materiales en esta atmósfera.

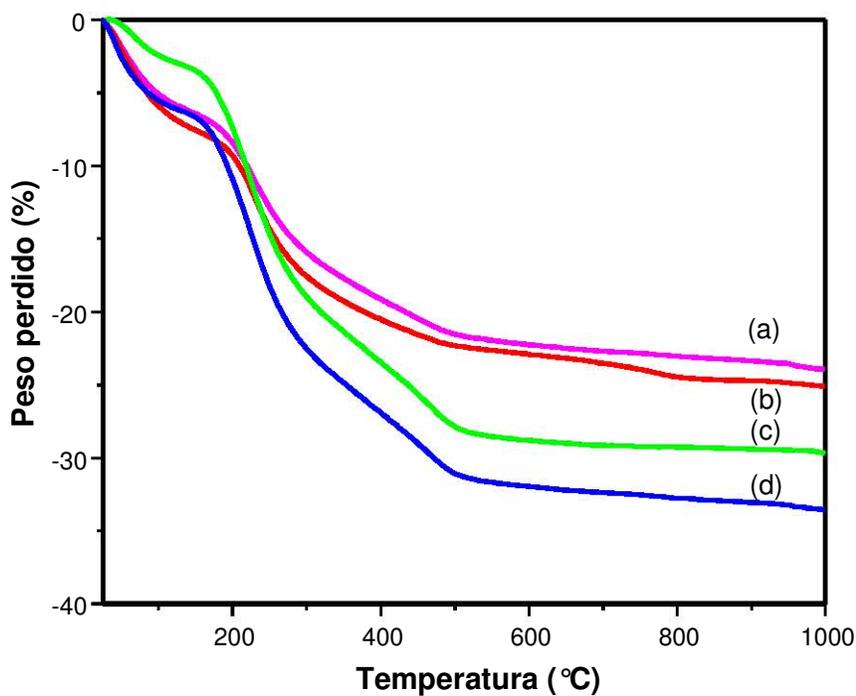


Figura 6.3.1. Análisis termogravimétrico de los catalizadores NiMoAC(X)/SBA-15. (a) NiMoAC2.7, (b) NiMoAC4.2, (c) NiMoAC6.3, (d) NiMoAC7.4.

En los termogramas en aire se observa que a 100 °C el AC adicionado no se pierde para ninguna de las cargas del AC.

Los experimentos de fisisorción de nitrógeno para los catalizadores sintetizados muestran que el tipo de la isoterma IV del SBA-15 con una curva de histéresis tipo H1 se conserva al variar la carga del AC impregnado al SBA-15 durante la etapa de impregnación (Figura 6.3.2). Las isotermas de adsorción-desorción de los catalizadores NiMoAC/SBA-15 adsorben menor volumen de nitrógeno conforme la cantidad de AC agregado aumenta. Esto es congruente con la adsorción del AC en la superficie del SBA-15 y la menor disponibilidad de sitios donde se puede adsorber el N₂ de los experimentos.

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

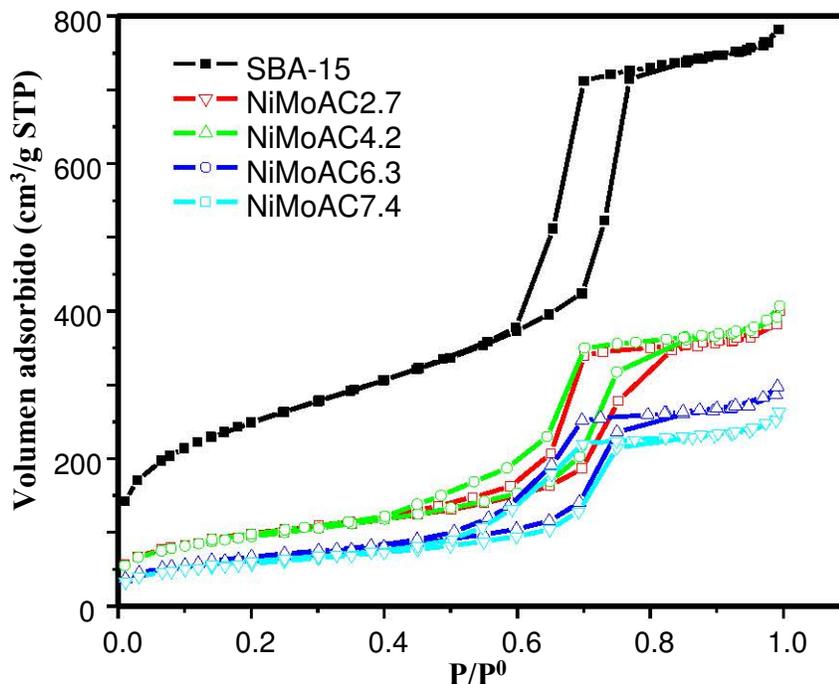


Figura 6.3.2. Isothermas de adsorción-desorción de catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Tabla 6.3.2. Propiedades texturales de catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15.

Material	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D_{ads} (Å)
SBA-15	850	140	1.09	0.056	85
NiMoAC2.7	340	64	0.62	0.026	76
NiMoAC4.2	338	50	0.62	0.019	75
NiMoAC6.3	232	34	0.46	0.013	74
NiMoAC7.4	207	28	0.40	0.011	75

Las propiedades texturales de estos catalizadores se enlistan en la Tabla 6.3.2, donde se puede apreciar que el área específica BET (S_{BET}), de microporo (S_{μ}), el volumen total de poros (V_p) y de microporos (V_{μ}) disminuyen cuando se aumenta la carga de AC impregnada, lo que se debe a la adsorción del AC en la superficie

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

del SBA-15. El diámetro de poro de adsorción se mantiene casi constante para todas las cargas.

Como se observó en la Sección 6.2, la adición del AC provoca una buena dispersión de los metales en el soporte con respecto al catalizador impregnado sin AC. Los catalizadores impregnados con diferentes cargas de AC y sin calcinar se caracterizaron por DRX de polvos, los difractogramas se muestran en la Figura 6.3.3. Se puede observar que el aumento la carga del AC impregnado en los catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15 no muestra señales de fases cristalinas ni de los metales ni del AC. Se puede señalar que el AC se encuentra adsorbido en el SBA-15, como se observó por los resultados de fisisorción de N₂, de manera que no presenta señales cristalinas de este ácido orgánico en ninguna carga.

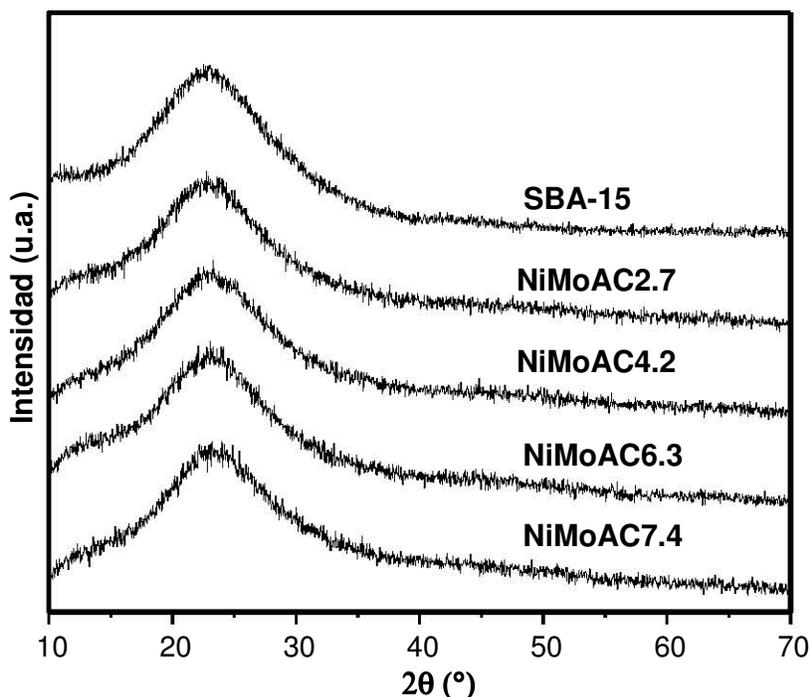


Figura 6.3.3. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores NiMo(x) soportados en SBA-15.

Los experimentos de DRX de ángulos bajos comprueban que la estructura hexagonal ordenada de los poros del SBA-15 se conserva después de la impregnación de los metales con el incremento de la carga de AC en las condiciones de pre-

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

paración (Figura 6.3.4). Las señales correspondientes a los planos (100), (110) y (200) se mantienen después de la preparación de los catalizadores. La intensidad de las señales de estas difracciones disminuye con el aumento de la carga de AC en los materiales, este resultado es coherente con lo observado en los experimentos de fisisorción de N_2 , donde se apreció un descenso de las propiedades texturales por la adición del AC, porque el AC adsorbido en las paredes del SBA-15 disminuye el número de poros que pueden dar señal.

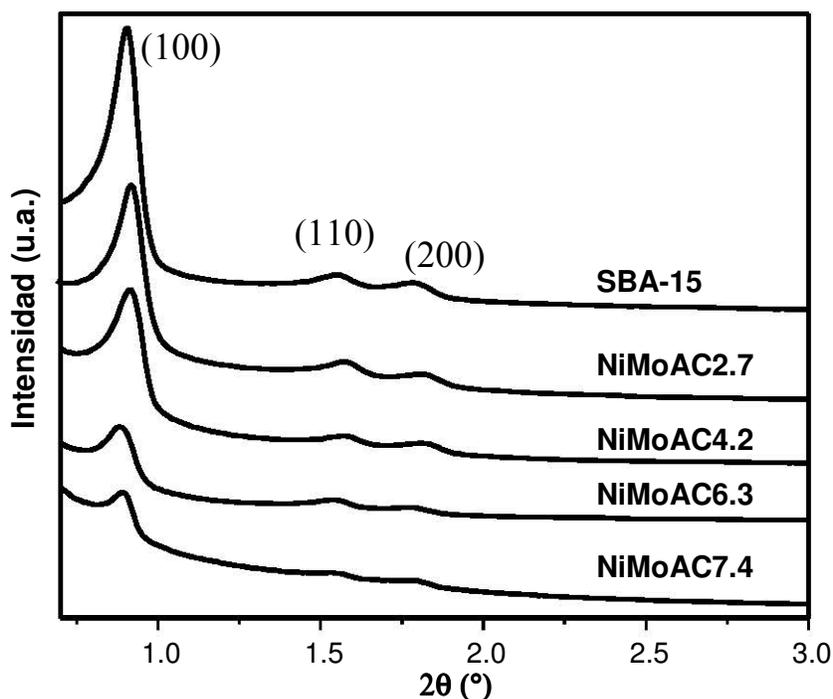


Figura 6.3.4. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos de catalizadores NiMo(x) soportados en SBA-15.

Los espectros de infrarrojo (IR) del soporte y los catalizadores NiMoAC (x) soportados se muestran en la Figura 6.3.5 en una región que es de interés para este estudio. El soporte SBA-15 y el catalizador soportado NiMo sin AC no presentan señal en la región entre $2100-1600\text{ cm}^{-1}$. Los espectros de IR permiten observar una banda muy intensa en 1720 cm^{-1} que corresponde a la vibración del enlace doble entre el átomo de carbono y el oxígeno del carbonilo (C=O), presente en la estruc-

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

tura del AC. Es muy notorio que la intensidad de la banda aumenta conforme la carga del AC es mayor en el material. El AC adsorbido en el SBA-15 es el responsable de esta banda. Los espectros de IR concuerdan con los resultados de DRX de ángulos bajos donde disminuye la intensidad de las señales de los planos y las propiedades texturales obtenidas por fisisorción de N₂ que disminuyen con el aumento de AC, lo que indicaría que el AC se estaría adsorbiendo sobre la superficie del soporte SBA-15.

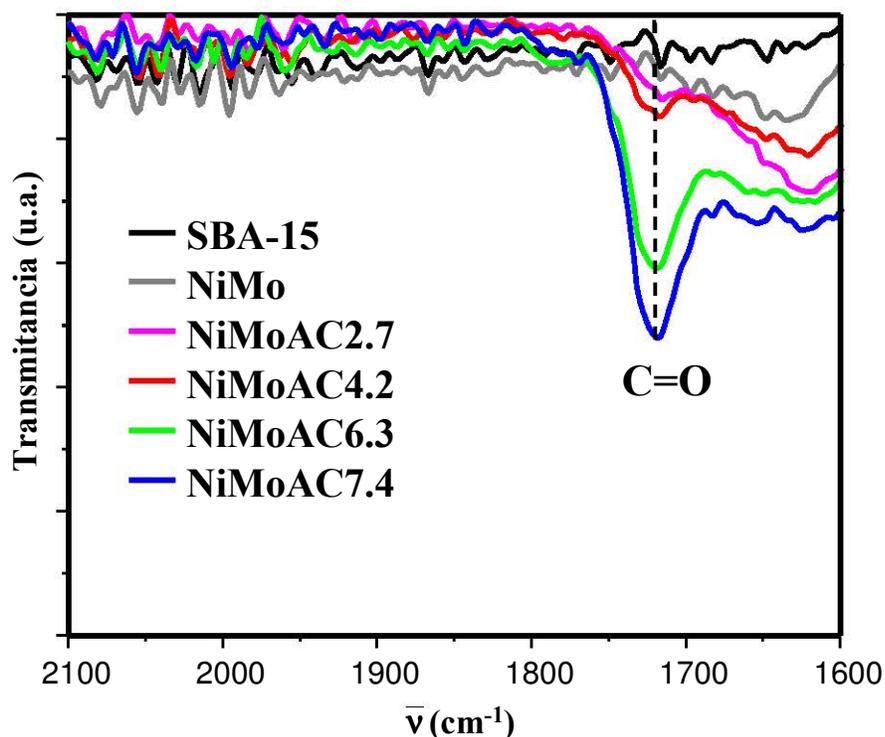


Figura 6.3.5. Espectros de infrarrojo del soporte SBA-15 y de los catalizadores NiMoAC(x) soportados en SBA-15.

Los espectros de DRS UV-vis se muestran en la Figura 6.3.6. Se observa que hay un desplazamiento de la longitud de onda del borde de absorción cuando se agrega mayor cantidad de AC, lo que indica que el Mo (VI) se encuentra mejor disperso en el SBA-15. El catalizador NiMoAC7.4 es el que se encuentra mejor disperso en el SBA-15. Al incrementar la cantidad del AC, el Mo se dispersa mejor en

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

el soporte SBA-15, esto es un efecto benéfico para la preparación de los catalizadores NiMo para HDS.

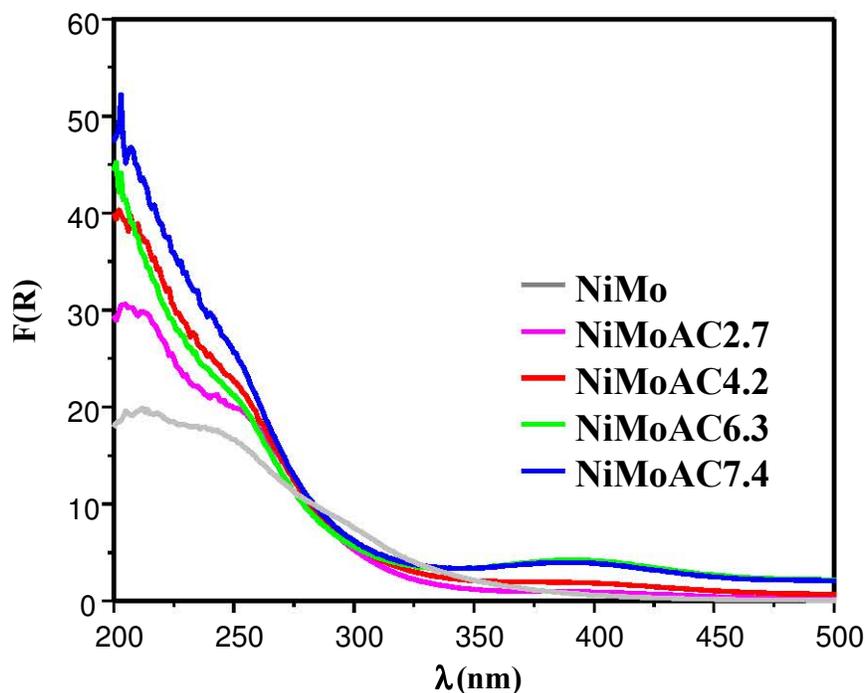


Figura 6.3.6. Espectros de DRS UV-vis de los catalizadores NiMoAC(x) soportados en SBA-15.

Los catalizadores de esta sección muestran diferentes perfiles en los termogramas de reducción que se muestran en la Figura 6.3.7. La señal principal de reducción se encuentra por debajo de 400 °C, es la temperatura a la cual se activan los catalizadores para la HDS. Esta temperatura se debe a la primera etapa de reducción del $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ en coordinación octaédrica. Hay un desplazamiento hacia mayor temperatura de reducción cuando se incrementa la cantidad del AC en los catalizadores. Así, NiMoAC2.7 tiene una temperatura de reducción en 359 °C, NiMoAC4.2 en 361 °C, NiMoAC6.3 en 388 °C y NiMoAC7.4 en 390 °C. Además, en los termogramas es muy notoria la aparición de una señal, cuya intensidad se hace más intensa con el aumento del AC agregado a los materiales, en el intervalo de temperatura entre 400 y 700 °C, que podría corresponder a la reduc-

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

ción de Mo^{6+} unido fuertemente al soporte y la segunda etapa de reducción del $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^0$.

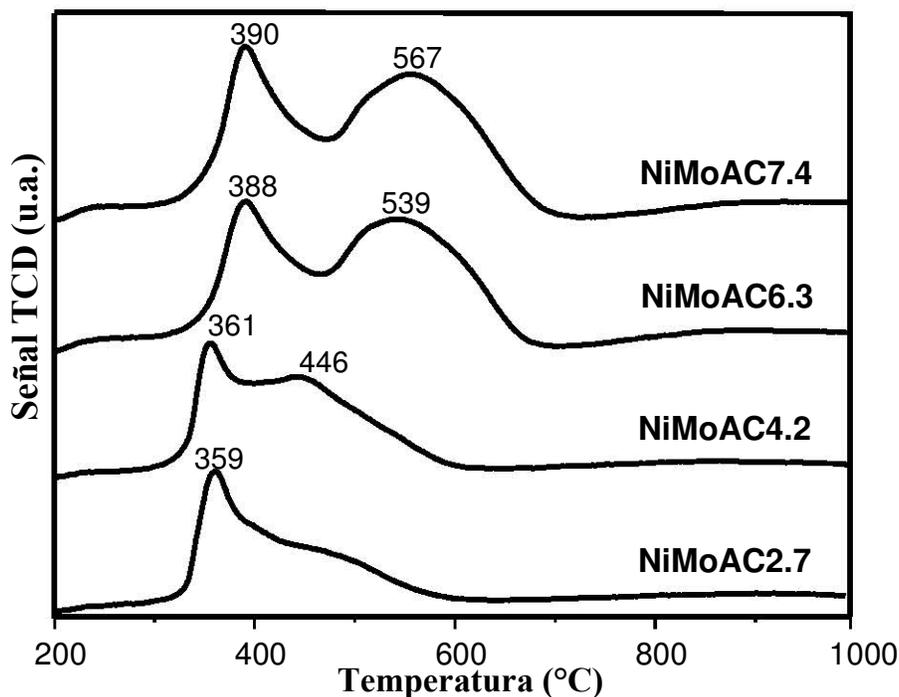


Figura 6.3.7. Termogramas de reducción de catalizadores $\text{NiMoAC}(x)$ soportados en SBA-15.

La intensidad de la señal alrededor de 570 °C es la más grande para el catalizador $\text{NiMo}7.4$, que es el que tiene mayor cantidad de AC. En los catalizadores sin calcinar a 100 °C, el AC se encuentra en los materiales hasta la etapa previa a la activación en una atmósfera reductora. En la sección anterior se observó que el AC deja carbón en los materiales. El incremento de esta señal al aumentar el contenido de AC puede indicar una descomposición del AC en la atmósfera reductora, y que el consumo de hidrógeno a temperaturas elevadas sea para la reducción del AC. En atmósfera reductora los grupos carbonilo de la estructura del AC pueden reducirse para dar alcoholes, de acuerdo con la reacción $\text{R-COOH} \rightarrow \text{R-C=OH} \rightarrow \text{R-CH}_2\text{OH}$. El AC adsorbido en la superficie del SBA-15 se reduce para tener grupos adsorbidos por el carbono. Con los experimentos de TPR se puede observar un efecto importante del AC en los catalizadores de este estudio cuando no se calcinan

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

a 500 °C, el cual se debe a la reacciones del AC en atmósfera reductora, que es en la cual se activan los catalizadores. Este efecto es adicional a la formación de complejos Ni-AC, que sería la formación de carbón sobre la superficie del SBA-15.

En los catalizadores NiMo/SBA-15 preparados con diferentes cantidades de AC en la disolución de impregnación se encontró que el volumen de hidrógeno en un intervalo de 200-600 °C es mayor que el necesario para reducir los metales contenidos en el material por completo, esto es, $\text{MoO}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{Mo}^0 + 3 \text{H}_2\text{O}$ y $\text{NiO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Ni}^0 + \text{H}_2\text{O}$. En la Tabla 6.3.3 se muestran los volúmenes de H_2 obtenidos para los catalizadores, se calculó el factor de reducibilidad (α) que se define como el volumen consumido por gramo de catalizador entre el mismo valor para la reducción total de los metales en el material calculado teóricamente, que es de 65 mL/g.

Tabla 6.3.3. Consumo de hidrógeno de los materiales NiMoAC(x).

Catalizador	Región de impregnación (°C)	Volumen H_2 (mL/g)	α (V/V _t)
NiMo	220-600	38	0.58
NiMoAC2.7	220-600	59	0.90
NiMoAC4.2	220-600	65	1.00
NiMoAC6.3	220-600	70	1.08
NiMoAC7.4	220-600	75	1.16

Los catalizadores NiMoAC(x) soportados en SBA-15 se caracterizaron en su estado sulfurado por medio de HRTEM para investigar el efecto de la adición de la cantidad de AC en la morfología de los sulfuros. Se contaron varios cristalitas del MoS_2 soportado en el SBA-15 para los catalizadores NiMoAC2.7, NiMoAC4.2 y NiMoAC6.3. Para los catalizadores caracterizados por esta técnica se muestra una micrografía representativa en la Figura 6.3.8. Se señala con flechas las regiones donde se encuentran presentes partículas de MoS_2 .

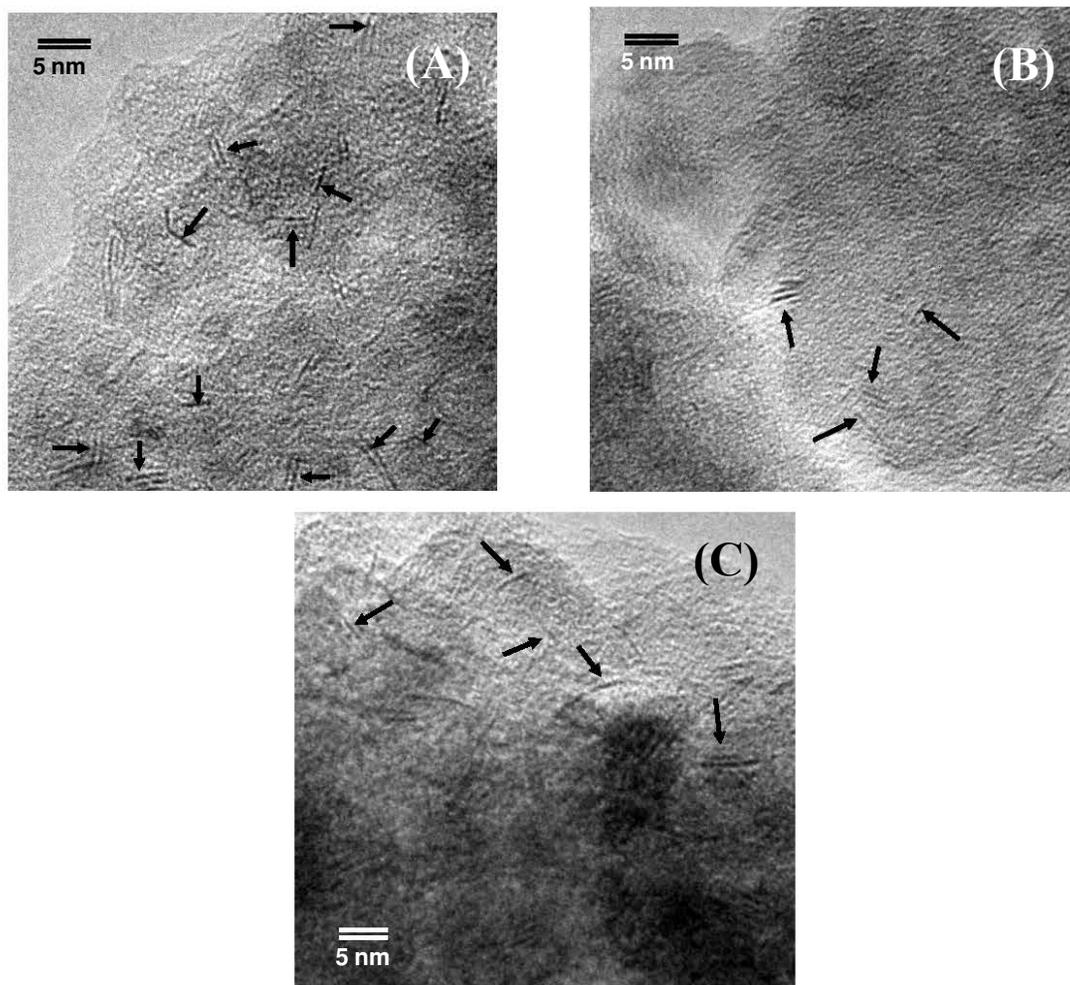


Figura 6.3.8. Micrografías de HRTEM representativas de catalizadores (A) NiMoAC2.7, (B) NiMoAC4.2 y (C) NiMoAC6.3.

La distribución de la longitud de los cristalitas de MoS₂ se muestra en la Figura 6.3.9. La adición del AC disminuye el tamaño de los cristalitas a medida que se incrementa la cantidad del AC, lo cual es congruente con la mejor dispersión que se observó por DRS UV-Vis para los materiales en su estado oxidado. La distribución de los cristalitas se encuentra en un intervalo de longitud muy estrecho cuyo valor máximo está entre 21-40 Å. El catalizador NiMoAC2.7 es el que presenta la menor distribución de cristalitas en el intervalo < 20 Å y la mayor entre 41-60 Å. El valor intermedio de longitud de cristalitas de MoS₂ corresponde al cataliza-

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

dor NiMoAC4.2. La distribución que tiene la población de menor longitud es para el catalizador NiMoAC6.3, el cual no tiene cristalitas en la región comprendida entre 41 y 60 Å, esto exhibe la reducción que provoca la adición del AC en la longitud de MoS₂ en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 durante la etapa de impregnación de los metales al soporte.

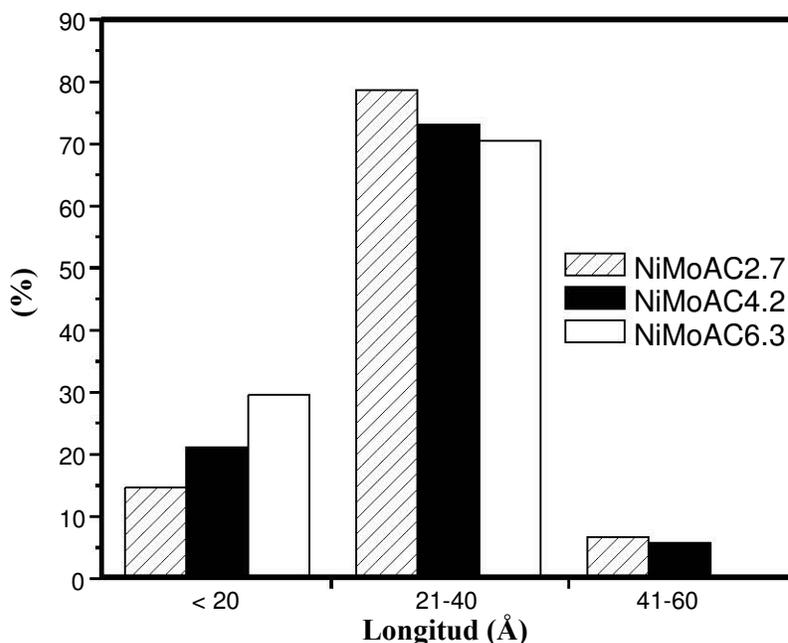


Figura 6.3.9. Distribución de longitud de los cristales MoS₂ sobre SBA-15.

El número de pilas de los cristalitas de MoS₂ en los catalizadores NiMo-AC(x) soportados en el SBA-15 también se modifica ligeramente por la cantidad del AC adicionada en la solución de impregnación como se puede apreciar en la Figura 6.3.10. La modificación de la distribución de los cristalitas en el número de pilas no es tan grande como la longitud. La distribución de estos catalizadores se encuentra entre uno y tres pilas con mayor porcentaje entre una y dos. El catalizador NiMoAC2.7 es el que tiene la menor población de cristalitas de una pila y la mayor de tres.

Con los resultados de la caracterización por HRTEM, se establece que el efecto de la adición del AC en la disolución de impregnación disminuye el tamaño de los sulfuros y el número de pilas conforme se incrementa la cantidad de AC

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

agregada. En la Tabla 6.3.4 se muestran los valores de longitud y apilamiento promedio de los catalizadores NiMoAC(x), que muestran una mayor diferencia en la disminución de la longitud que en el número de pilas. El MoS₂ más pequeño es para el catalizador NiMoAC6.3 con una longitud promedio de 22 Å y un apilamiento promedio de 1.6.

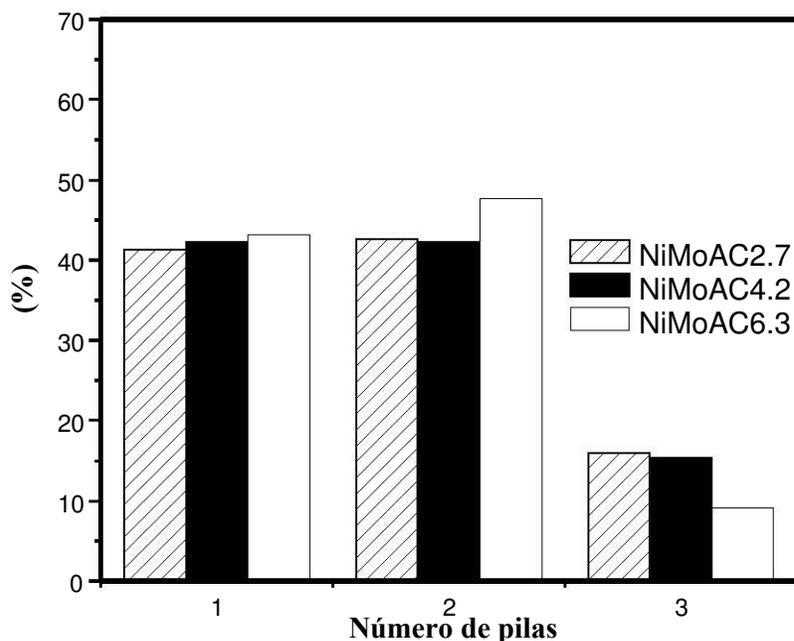


Figura 6.3.10. Distribución de apilamiento de los cristales MoS₂ sobre SBA-15.

Con los datos de la morfología de sulfuros obtenida por HRTEM se calculó el promedio de fracción de átomos de molibdeno en el borde de la superficie (f_{Mo}). Para estos cálculos se hacen consideraciones geométricas asumiendo que los cristales de MoS₂ son hexágonos perfectos [87]. f_{Mo} es un índice de la dispersión de la fase activa en el SBA-15 por la adición del AC, para cada catalizador se reportan en la Tabla 6.3.4. Se puede observar que la cantidad de AC adicionada a los catalizadores NiMo/SBA-15 aumenta la fracción de átomos de Mo en el borde activo. La adición del AC aumenta el valor de f_{Mo} , el mayor valor corresponde al catalizador con mayor cantidad de AC, NiMoAC6.3 $f_{Mo} = 0.49$.

Los catalizadores en su estado sulfurado se caracterizaron por análisis elemental para detectar el porcentaje de carbón que quedase en estos después de la

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

etapa de activación. El porcentaje de carbono (% C) se reporta en la Tabla 6.3.4, se puede apreciar que el C depositado en los catalizadores aumenta a medida que se incrementa el AC adicionado a la disolución de impregnación. Estos resultados son congruentes con los experimentos de TPR que mostraron un consumo de hidrógeno mayor al esperado para los metales en los catalizadores durante la reducción y que aumentó con el aumento de AC agregado a los materiales. La tendencia en el % C lleva la misma secuencia del AC agregado a la disolución de impregnación: NiMoAC6.3 (2.578 %) > NiMoAC4.2 (0.890 %) > NiMoAC2.7 (0.741 %). En otros estudios donde se han usado ligantes para la mejora de los catalizadores para HDS se ha observado la formación de C en el material debido al carbono que contienen los ligantes en su estructura y a que este puede interactuar con el soporte modificándolo a la vez que mejora la dispersión de la fase activa [92-94]. El % C detectado en los catalizadores NiMoAC (x) es un efecto adicional a la formación de compuestos de coordinación con el níquel que ocurre cuando se usa el AC en la preparación de los catalizadores heterogéneos soportados.

Tabla 6.3.4. Tamaño promedio de MoS₂, fracción catalíticamente activa (f_{Mo}), contenido de carbón.

Catalizador	Longitud (Å)	Número de pilas	f _{Mo}	% C
NiMoAC2.7	28	1.8	0.40	0.741
NiMoAC4.2	26	1.8	0.43	0.890
NiMoAC6.3	22	1.6	0.49	2.576

6.3.2. Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno

Los catalizadores sintetizados en esta sección se evaluaron en la HDS del DBT durante 8 h. La elección de esta molécula se basó en los resultados obtenidos en la Sección 6.2 donde el catalizador NiMoAC preparado en condiciones similares y sin calcinación en la etapa previa a la sulfuración mostró una preferencia marca-

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

da hacia la ruta de DSD. El AC agregado a los catalizadores preparados en esta sección se encuentra formando el complejo $[\text{Nicit}_2]^{4+}$, por esta razón se busca profundizar en el efecto que tiene el incremento de la cantidad de AC en la actividad catalítica en la HDS del DBT.

La gráfica de conversión para los catalizadores NiMoAC(x) con diferentes cargas a $\text{pH} = 9$ se muestra en la Figura 6.3.11, se puede observar que la actividad de los catalizadores con mayor cantidad de AC disminuye ligeramente, aunque comparado con el catalizador sin AC siguen siendo más activos.

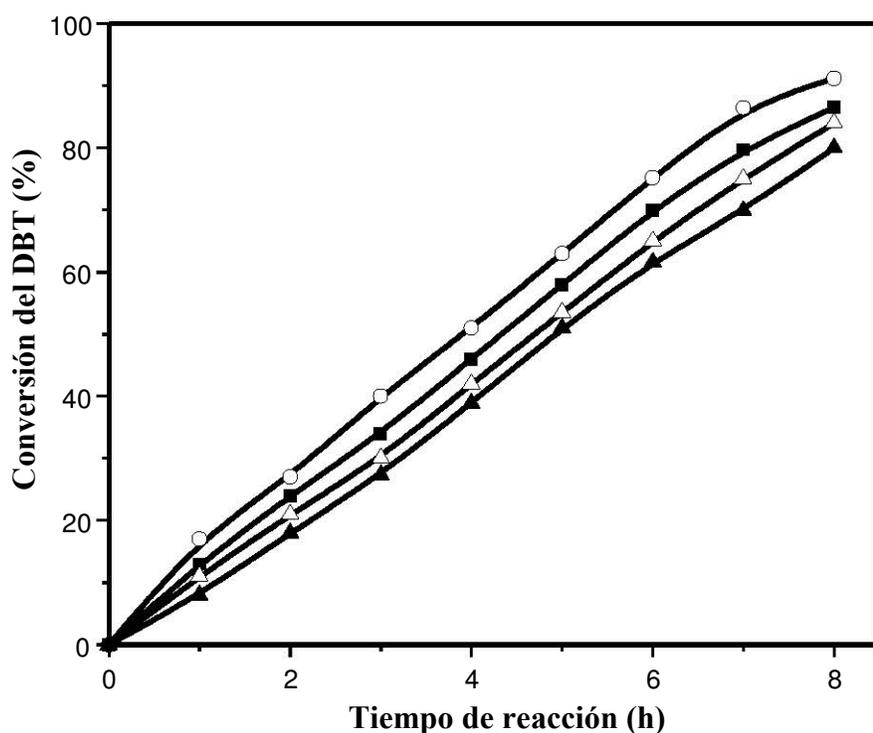


Figura 6.3.11. Conversión del DBT con los catalizadores soportados en SBA-15 e impregnados a $\text{pH} = 9$: \circ NiMoAC2.7, \blacksquare NiMoAC4.2, \triangle NiMoAC6.3 y \blacktriangle NiMoAC7.4.

La conversión del DBT a diferentes tiempos de reacción, la constante de rapidez de pseudo-orden uno (k) y la velocidad inicial (r_0) de los catalizadores se muestran en la Tabla 6.3.5. El valor de k disminuye al aumentar la cantidad de AC. El valor de k oscila entre 3.56 y $2.62 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1}$, esta variación no es tan grande, alrededor de una unidad por el incremento de pH y de la cantidad de AC. La r_0

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

lleva la misma tendencia que la k , disminuye con el aumento del AC agregado a la disolución de impregnación. Los valores se encuentran entre 2.79 y $2.17 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$, esta diferencia también es muy pequeña.

Tabla 6.3.5. Conversión del DBT en diferentes tiempos de reacción, constante de rapidez de pseudo-orden uno (k), velocidad inicial (r_0) de los catalizadores NiMo-AC(x) soportados en SBA-15.

Catalizador	Conversión DBT			$k, \times 10^4$ ($\text{s}^{-1} \text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)	$r_0, \times 10^2$ ($\text{mol L}^{-1}\text{h}^{-1}\text{g}_{\text{cat}}^{-1}$)
	2h	4h	8h		
NiMo	19	36	72	2.40	1.95
NiMoAC2.7	25	50	91	3.56	2.79
NiMoAC4.2	24	46	87	3.22	2.51
NiMoAC6.3	21	42	84	2.81	2.30
NiMoAC7.4	18	39	80	2.62	2.17

Los productos detectados de la HDS del DBT de estos catalizadores se graficaron contra la conversión del DBT para observar los cambios en la selectividad debidos al incremento en la carga del AC en la disolución con que se impregnaron. En la Figura 6.3.12 se muestran las gráficas de distribución de productos para los catalizadores impregnados a $\text{pH} = 9$. Se puede apreciar que la selectividad se modifica muy fuerte por la cantidad de AC agregado. Los productos principales de las rutas de la HDS del DBT que son el BF (de la ruta de DSD) y el CHB (de la ruta de HID) muestran modificaciones en la proporción en que se forman. La producción del BF en la HDS del DBT muestra un incremento cuando se aumenta la cantidad de AC adicionada en la disolución de impregnación, la tendencia creciente es: NiMoAC2.7 < NiMoAC4.2 < NiMoAC6.3 < NiMoAC7.4, la tendencia opuesta se observa para el producto la de HID, el CHB disminuye cuando se aumenta la carga de AC agregado a la disolución de impregnación de los catalizadores.

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

Esta modificación en la selectividad debida a la adición del AC en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 es inusitada, debido a que es una manera muy sencilla de modificarla en la HDS. En los catalizadores preparados con AC de otros estudios no se han reportado estas modificaciones tan grandes en la selectividad, por lo que una gran parte de estos resultados se debe al soporte mesoestructurado SBA-15. Los catalizadores muy selectivos hacia la ruta de DSD, en general, son poco activos, con los catalizadores de esta sección la actividad de los catalizadores NiMoAC soportados en SBA-15 sigue siendo mayor a la obtenida con el catalizador NiMo/SBA-15 sin AC. Sin embargo, la modificación en la selectividad es muy grande.

La producción de mayor cantidad del BF en comparación con el CHB explica la disminución en la actividad de los catalizadores NiMoAC(x) con el incremento del AC.

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

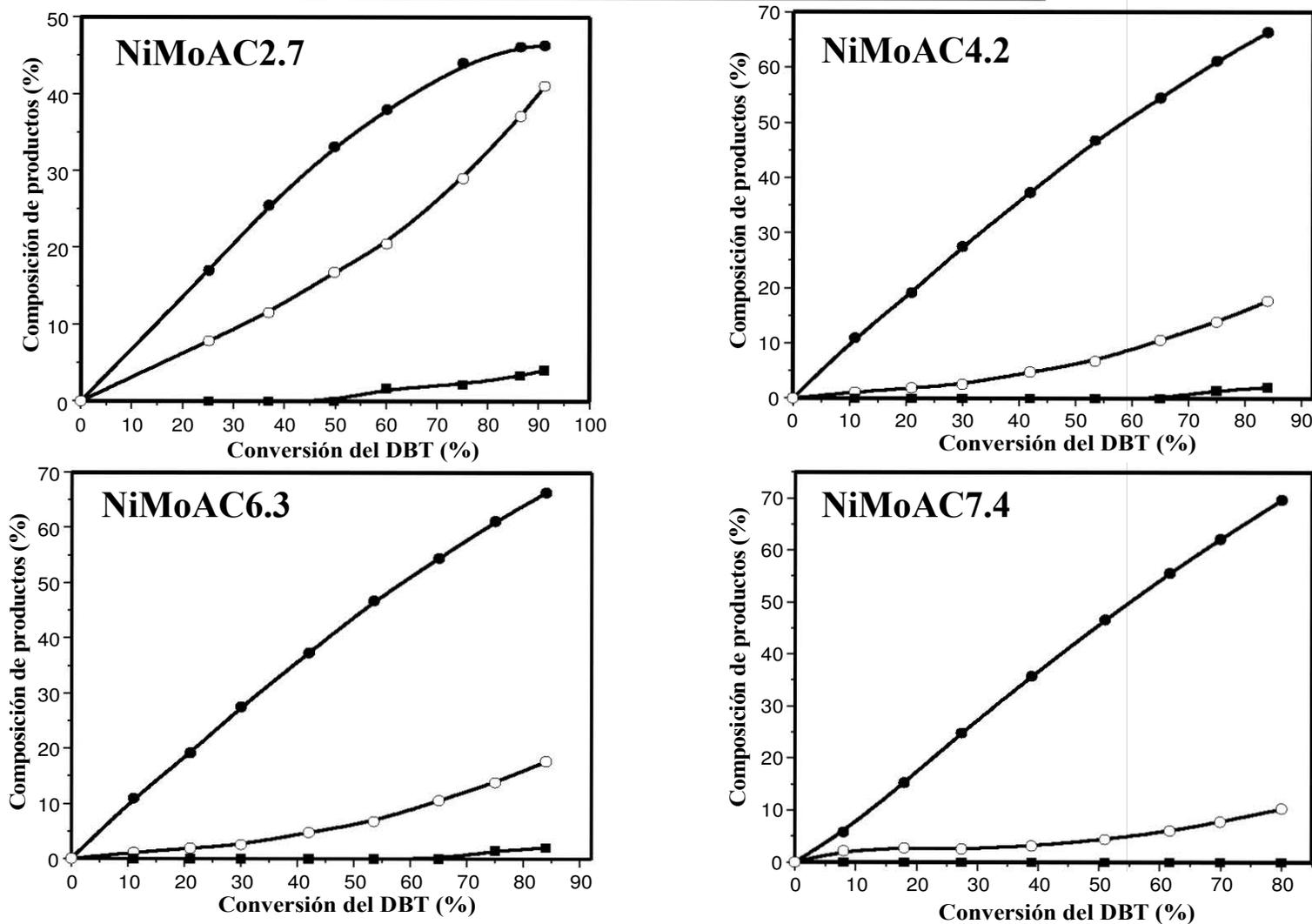


Figura 6.3.12. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del DBT a lo largo de las conversiones obtenidas del DBT sobre los catalizadores NiMoAC(x)/SBA-15, pH=9. Productos detectados: (●) bifenilo (BF), (○) ciclohexilbenceno (CHB) y (■) dicalohexilo (DCH).

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

En el compuesto que se produce de la reacción de hidrogenación: CHB→DCH también se observan cambios en los catalizadores cuando se aumenta la carga del AC en los catalizadores. En conversiones elevadas, donde el DBT se elimina por encima de 60 %, esta reacción empieza a competir por los sitios de HID. Los catalizadores con mayor carga de AC tienen menor cantidad de sitios activos para la HID, esto se puede ver en el descenso del porcentaje de DCH. El catalizador NiMoAC7.4 no produce nada de DCH ni siquiera al final de su evaluación

La composición de la mezcla de la HDS del DBT muestra cambios debidos a al aumento de la carga del AC en los catalizadores NiMoAC(x) soportados en SBA-15 y por el pH en medio básico. Una comparación entre los catalizadores de esta sección se estableció en la Tabla 6.3.6 al 50 % de conversión del DBT. Los productos detectados para todos los catalizadores fueron BF y CHB, no se detectaron trazas de ningún otro producto.

Tabla 6.3.6. Composición de la mezcla de reacción de la HDS del DBT al 50 % de conversión catalizadores soportados en SBA-15.

Catalizador	t ₅₀ (h)	Producto (%)		
		BF	CHB	BF/CHB
NiMo	5.4	44.9	50.9	0.89
NiMoAC2.7	4.0	67	33	2.03
NiMoAC4.2	4.4	77	23	3.35
NiMoAC6.3	4.7	88	12	7.33
NiMoAC7.4	4.8	91	9	10.11

Los catalizadores menos activos son los más selectivos hacia la ruta de DSD. La selectividad se puede expresar como un cociente entre la reacción de DDS/HID dada por sus productos principales BF/CHB. Comparando el efecto que tiene la carga de AC agregado, entre mayor AC el cociente es mayor. El catalizador más selectivo hacia la ruta de DSD es el NiMoAC7.4 con una BF/CHB = 10.11. Una

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

comparación de la modificación de la selectividad por la carga de AC en pH básico se muestra en la Figura 6.3.13.

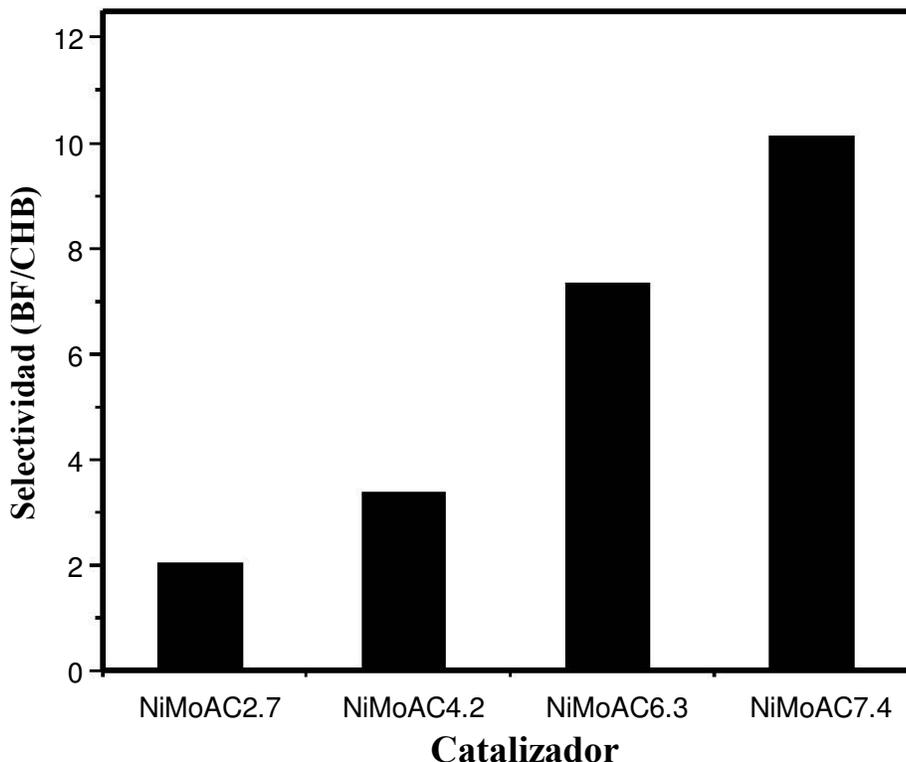


Figura 6.3.13. Selectividad comparativa de los catalizadores NiMoAC(x) soportados en SBA-15 expresada como BF/CHB a 50 % de conversión del DBT.

La gran selectividad hacia la ruta de hidrogenólisis de la HDS del DBT por el aumento de la cantidad del AC es una buena estrategia para disminuir el hidrógeno usado en la HDS de fracciones intermedias del petróleo. La eliminación de azufre con poco hidrógeno se puede lograr con estos catalizadores debido a que los compuestos que contiene pueden reaccionar por la ruta de DSD sin necesidad de hidrogenación previa. El incremento de la cantidad de AC en la relación molar Ni:Mo:AC es un método muy sencillo para la preparación de catalizadores de HDS, debido a que en una misma etapa, la impregnación de los metales al soporte, se logra modificar la selectividad hacia la ruta de DSD con muy buenos resultados sin demeritar mucho la actividad catalítica.

La modificación en la actividad y selectividad de los catalizadores NiMo-AC(x) soportados en SBA-15 por la cantidad de AC se relaciona con la buena dispersión que tienen los metales en el soporte y al % C que queda en el catalizador, debido a que el C en el soporte modifica las propiedades de los catalizadores al propiciar otro tipo de interacciones entre la fase activa y el soporte. Los catalizadores soportados en carbón o usando otros soportes modificados con C dirigen la HDS del DBT por la ruta de DSD principalmente [95, 96]. Con los resultados de esta sección se evidencia otro efecto que tiene el AC en los catalizadores NiMo soportados en SBA-15, adicional a la estabilización de la disolución de impregnación por la formación del complejo $[\text{Nicit}_2]^4$, el cual se debe a que el AC agregado en la disolución de impregnación deja carbón en el material después de su activación en atmósfera reductora, con lo que se explica la modificación de la selectividad en la HDS del DBT de los catalizadores secados a 100 °C. Esta modificación en la selectividad debida al C depositado, se debe a la unión del SBA-15 con el AC porque en catalizadores NiMoAC soportados en otros soportes no se observaron modificaciones en la selectividad por el incremento del AC agregado [50].

6.3.3. Discusión

Al modificar la relación molar Ni:Mo:AC de los catalizadores soportados en SBA-15 se propuso profundizar en el efecto que tiene la cantidad del AC en la disolución de impregnación durante la preparación de los catalizadores para HDS.

El incremento del AC en la relación molar Ni:Mo:AC conlleva un aumento en la cantidad de AC adsorbido en la superficie del soporte. Esto se vio reflejado claramente en las propiedades texturales, que sufrieron una disminución en sus valores conforme se incrementaba la cantidad de AC agregada, esto por la adsorción de mayor cantidad de AC en la superficie del SBA-15. La estructura mesoporosa ordenada del SBA-15 se mantuvo después de la preparación de estos catalizadores, lo cual se confirmó por el mantenimiento del tipo de isoterma de adsorción-

desorción y por los patrones de DRX de ángulos bajos, que mostraron una disminución en la intensidad en los planos con el incremento de la carga del AC. Los espectros de IR exhibieron la presencia del grupo carbonilo en los materiales proveniente de la estructura del AC, la intensidad de esta señal también se incrementó con el aumento de la carga del AC.

Los termogramas de reducción a temperatura programada mostraron un incremento en la temperatura de reducción del $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^{4+}$ conforme se incrementó la carga del AC agregada. Además, se observó un pico en la región de temperatura elevada, que aumentó su intensidad, llegando a formar un hombro muy grande en la región de alrededor de 500 °C. Así para el catalizador con mayor cantidad de AC, este pico es de una intensidad comparable al que corresponde a la reducción del Mo (VI). Este pico, como se vio en la sección anterior, corresponde a una reducción relacionada con el AC, el incremento de este pico al cargar más AC en los materiales confirma el efecto del AC para la formación de carbón sobre los materiales en atmósfera reductora. Con los consumos de hidrógeno se calcularon factores de reducibilidad mayores a uno, que se deben a la reducción de una parte del AC en los materiales. La confirmación se realizó con el análisis de carbón en los materiales en su estado sulfurado, que mostró un incremento muy marcado con la misma dirección de la carga del AC en los catalizadores. El depósito de carbón por el AC donde forma el compuesto de coordinación con el $[\text{Nicit}_2]^{4+}$ es un efecto demasiado considerable.

Hay una modificación en la morfología de los sulfuros por el incremento del AC en los catalizadores. Los sulfuros soportados son más cortos y menos apilados. El AC forma cristalitas de MoS_2 más dispersos.

La actividad de los catalizadores en la HDS del DBT disminuye poco con el aumento del AC adicionado a los catalizadores. Los catalizadores con las cargas de este estudio siguen siendo más activos que el catalizador NiMo/SBA-15 preparado sin AC. Se sigue observando un efecto benéfico por el AC en la actividad catalítica. Al analizar la selectividad de los catalizadores, se observó una modificación muy

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

grande en la preferencia de los catalizadores por dirigir la HDS del DBT por la ruta de DSD frente a la HID. La preferencia por la ruta de DSD está relacionada con el depósito de carbón en los catalizadores NiMoAC/SBA-15, que es uno de los efectos más importantes del AC durante la preparación de estos catalizadores [95, 96]. Este efecto del AC está íntimamente relacionado con el uso del soporte SBA-15, pues estudios en otros soportes diferentes no han observado cambios significativos en la selectividad de los catalizadores [50].

Las modificaciones del AC en las propiedades de los catalizadores soportados en SBA-15 por efecto del carbón se pueden esquematizar en la Figura 6.3.14. El carbón depositado modifica las interacciones entre la fase activa y el soporte de acuerdo con un estudio reciente donde se resalta este papel del AC en los catalizadores de HDS [92]. Los sulfuros soportados en SBA-15 cuando se preparan con AC son más pequeños y menos apilados debido a que se modifican las interacciones con el soporte.

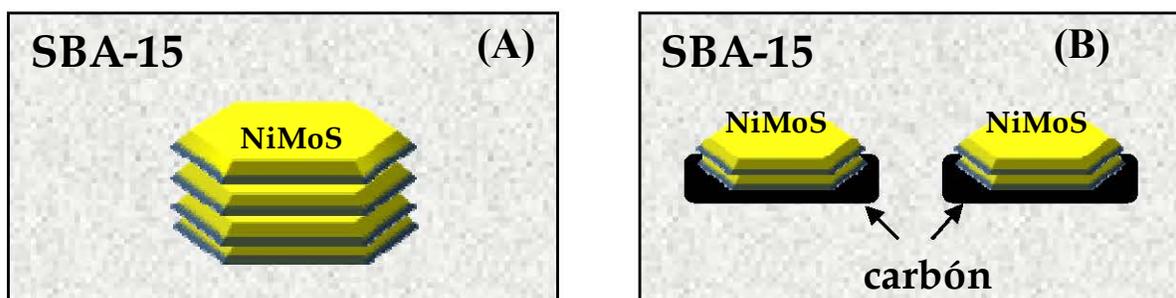


Figura 6.3.14. Morfología de la fase activa NiMoS y efecto del carbón provisto por el AC. (A) Cristalitas de la fase activa NiMoS preparados sin AC y (B) Cristalitas de la fase activa NiMoS preparados con AC.

6.3.4. Conclusiones

La variación de la cantidad de AC en los catalizadores NiMoAC mostró efectos importantes en las propiedades fisicoquímicas de estos. El incremento del AC disminuyó los valores de las propiedades texturales de los materiales, así como

6.3 Relación molar Ni:Mo:AC

un aumento en la dispersión del Mo en estado oxidado en el soporte. La morfología de los sulfuros también mostró cambios en las muestras analizadas por HRTEM, el catalizador con mayor cantidad de AC produjo los sulfuros con menor longitud y apilamiento. Entre mayor AC se agregó en los catalizadores, mayor % C se detectó en los catalizadores sulfurados.

La actividad catalítica en la HDS del DBT disminuye con el aumento del AC agregado. La disminución en la actividad se debe a la mayor promoción de la ruta de DSD sobre la HID. El carbón depositado en los materiales promueve las reacciones de hidrogenólisis sobre las de hidrogenación. La selectividad obtenida con este método es muy buena porque no se disminuye en gran proporción la actividad, además de que la modificación de la selectividad es muy sencilla y en la misma etapa.

7. Conclusiones generales

El uso del ácido cítrico en la preparación de catalizadores NiMo soportados en SBA-15 mejoró significativamente la actividad y la selectividad de estos materiales en la HDS profunda. Los catalizadores NiMoAC preparados en las diferentes condiciones de esta tesis presentaron buena dispersión, la cual fue óptima cuando los catalizadores no se calcinaron a 500 °C y con mayor cantidad de AC.

Las funciones del AC durante la preparación de los catalizadores NiMo soportados en SBA-15 son (i) estabilización de la disolución de impregnación en un intervalo amplio de pH, (ii) modificación de los sitios catalíticamente activos del MoS₂ (HID y DSD), (iii) incremento en la dispersión de los metales en el SBA-15 y (iv) formación de carbón en los materiales.

La facilidad de modificar la selectividad de los catalizadores, los vuelve un sistema catalítico muy prometedor, debido a que se pueden obtener catalizadores muy selectivos hacia una ruta deseada y con elevada actividad. Se puede dirigir la HDS hacia la ruta de DSD preparándolos a pH mayores a nueve y tratándolos térmicamente a 100 °C, esta preferencia se puede incrementar aún más al agregar elevadas cantidades de AC a las disoluciones de impregnación. Hay una preferencia muy marcada por la ruta de HID en catalizadores impregnados a pH menores a uno y calcinándolos a 500 °C.

La aplicación de estos catalizadores se puede realizar en las diferentes fracciones del petróleo. En las fracciones ligeras podrían utilizarse los catalizadores con mayor preferencia por la ruta de DSD. En las fracciones pesadas serían preferentes los catalizadores con elevada capacidad hidrogenante.

8. Bibliografía

- [1] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe. *Appl. Catal. A*, 189 (1999) 205-215.
- [2] <http://www.imp.mx>
- [3] <http://www.dieselnet.com/standards/fuels.html>
- [4] Paul R. Robinson, Petroleum Processing Overview. **En:** Chang S. Hsu, Paul R. Robinson. *Practical Advances in Petroleum Processing*. EUA: Springer Science, 2006, cap. 1, p. 1-78.
- [5] Xiaoliang Ma, Lu Sun, Chunshan Song, *Catal. Today*, 77 (2002) 107-116.
- [6] R. Shafi, G. J. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423-442.
- [7] M. J. Girgis, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30 (1991) 2021-2058.
- [8] I. García-Cruz, D. Valencia, T. Klimova, R. Oviedo-Roa, J. M. Martínez-Magadán, R. Gómez-Balderas, F. Illas. *J. Mol. Catal. A*, 281 (2008) 79-84.
- [9] B. C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, 18 (1997) 3213-3217.
- [10] F. Zaera, *Acc. Chem. Res.*, 35 (2002) 129-136.
- [11] J. Kubota, F. Zaera, *J. Am. Chem. Soc.* 123 (2001) 11115-11116.
- [12] H. Yang, C. Fairbridge, Z. Ring. *Energy & Fuels*, 17 (2003) 387-398.
- [13] B. J. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga. *Energy & Fuels*, 18 (2004) 1227-1237.
- [14] T. A. Pecoraro, R. R. Chianelli. *J. Catal.*, 67 (1981) 430-445.
- [15] H. Toulhoat, P. Raybaud, S. Kasztelan, G. Kresse, J. Hafner. *Catal. Today*, 50 (1999) 629-636.
- [16] R. Oviedo-Roa, J.M. Martínez-Magadán, F. Illas. *J. Phys. Chem. B*, 110 (2006) 7951-7966.

- [17] Mochida, K.-H. Choi, Current progress in catalysts and catalysis for hydrotreating **En:** Chang S. Hsu, Paul R. Robinson. *Practical Advances in Petroleum Processing*. EUA: Springer Science, 2006, cap. 9, p. 257-269.
- [18] S. Helveg, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *Phys. Rev. Lett.*, **84** (2000) 951-954.
- [19] J. Kibsgaard, J. V. Lauritsen, E. Lægsgaard, B. S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher. *J. Am. Chem. Soc.*, **128** (2006) 13950-13958.
- [20] J.V. Lauritsen, M. Nyberg, J.K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.*, **224** (2004) 94-106.
- [21] P. G. Moses, B. Hinnemann, H. Topsøe, J. K. Nørskov, *J. Catal.*, **248** (2007) 188-203.
- [22] A. Tuxen, J. Kibsgaard, H. Gøbel, E. Lægsgaard, H. Topsøe, J. V. Lauritsen, F. Besenbacher, *ACS Nano*, **4** (2010) 4677-4682.
- [23] E. Krebs, B. Silvi, P. Raybaud. *Catal. Today*, **130** (2008) 160-169.
- [24] M. Sun, A. E. Nelson, J. Adjaye. *J. Catal.*, **226** (2004) 32-40.
- [25] F. Besenbacher, M. Brorson, B.S. Clausen, S. Helveg, B. Hinnemann, J. Kibsgaard, J.V. Lauritsen, P.G. Moses, J.K. Nørskov, H. Topsøe, *Catal. Today*, **130** (2008) 86-96.
- [26] M. Brorson, A. Carlsson, H. Topsøe, *Catal. Today*, **123** (2007) 31-36.
- [27] H. Wang, R. Prins, *J. Catal.*, **264** (2009) 31-43.
- [28] Y. Sun, R. Prins, *J. Catal.*, **267** (2009) 193-201.
- [29] F. Zaera, *J. Phys. Chem. Lett.*, **1** (2010) 621-627.
- [30] L. Espinosa-Alonso, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, *Acc. Chem. Res.*, **43** (2010) 1279-1288.
- [31] M. Che, O. Clause, Ch. Marcilly, Impregnation and Ion Exchange. **En:** G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp. *Preparation of Solid Catalysts*. Weinheim, 1999, cap. 4.1.1, p. 315-340.
- [32] S. Boujday, J.-F. Lambert, M. Che, *J. Phys. Chem. B*, **107** (2003) 651-654.
- [33] S. Boujday, J.-F. Lambert, M. Che, *Chem. Phys. Chem.*, **5** (2004) 1003-1013.

8. Bibliografía

- [34] F. Négrier, E. Marceau, M. Che, J.-M. Giraudon, L. Gengembre, A. Löfberg, *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 2836-2845.
- [35] A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana, *Catal. Today*, 153 (2010) 1-68.
- [36] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.*, 185 (1999) 199-212.
- [37] L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.*, 197 (2001) 26-33.
- [38] G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet, *J. Catal.*, 196 (2000) 180-189.
- [39] J. P. Brunelle, *Pure & Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211-1229.
- [40] M. S. Rana, J. Ramírez, A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ancheyta, L. Cedeño, S.K. Maity, *J. Catal.*, 246 (2007) 100-108.
- [41] M. A. Lélías, P.J. Kooyman, L. Mariey, L. Oliviero, A. Travert, J. van Gestel, J.A.R. van Veen, F. Maugé, *J. Catal.*, 267 (2009) 14-23.
- [42] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, *Catal. Today*, 45 (1998) 271-276.
- [43] K. Inamura, K. Uchikawa, S. Matsuda, Y. Akai, *Appl. Surf. Sci.*, 121 (1997) 468-475.
- [44] V. Sundaramurthy, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Catal. Lett.*, 102 (2005) 299-306.
- [45] K. Al-Dalama, A. Stanislaus, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1777-1783.
- [46] P. Mazoyer, C. Geantet, F. Diehl, S. Loridant, M. Lacroix, *Catal. Today*, 130 (2008) 75-79.
- [47] T. Fujikawa, M. Kato, T. Ebihara, K. Hagiwara, T. Kubota, Y. Okamoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 48 (2005) 106-113.
- [48] T. Fujikawa, M. Kato, T. Ebihara, K. Hagiwara, T. Kubota, Y. Okamoto, *J. Jpn. Petrol. Inst.*, 48 (2005) 114-120.
- [49] T. Fujikawa, *Top. Catal.*, 52 (2009) 872-879.
- [50] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín, *J. Mol. Catal. A*, 287 (2008) 33-40.

- [51] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, D. I. Kochubei, G. A. Bukhtiyarova, and A. S. Noskov, *Phys. Chem.*, 424 (2009) 497-501.
- [52] G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, D.I. Kochubey, A.S. Noskov, A.V. Pashigreva, *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. A*, 603 (2009) 119-121.
- [53] A.V. Pashigreva, G.A. Bukhtiyarova, O.V. Klimov, Y.A. Chesalov, G.S. Litvak, A.S. Noskov, *Catal. Today*, 149 (2010) 19-27.
- [54] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, G. A. Bukhtiyarova, S. V. Budukva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, V. I. Zaikovskii, A. S. Noskov, *Catal. Today*, 150 (2010) 196-206.
- [55] O. V. Klimov, A. V. Pashigreva, M. A. Fedotov, D. I. Kochubey, Y. A. Chesalov, G. A. Bukhtiyarova, A. S. Noskov, *J. Mol. Catal. A*, 322 (2010) 80-89.
- [56] Y. Wan, D. Zhao, *Chem. Rev.*, 107 (2007) 2821-2860.
- [57] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548-552.
- [58] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024-6036.
- [59] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, *J. Catal.*, 220 (2003) 486-499.
- [60] E. Sacaliuc, A. M. Beale, B. M. Weckhuysen, T. A. Nijhuis, *J. Catal.*, 248 (2007) 235-248.
- [61] G. Laugel, J. Arichi, M. Molière, A. Kiennemann, F. Garin, B. Louis, *Catal. Today*, 138 (2008) 38-42.
- [62] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li, *J. Catal.*, 257 (2008) 108-116.
- [63] S.-W. Kim, S. U. Son, S. I. Lee, T. Hyeon, Y. K. Chung, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 1550-1551.
- [64] Y.-M. Liu, Y. Cao, S.-R. Yan, W.-L. Dai, K.-N. Fan, *Catal. Lett.*, 88 (2003) 61-67.
- [65] O. Y. Gutiérrez, G. A. Fuentes, C. Salcedo, T. Klimova, *Catal. Today*, 116 (2006) 485-497.

8. Bibliografía

- [66] O. Y. Gutiérrez, D. Valencia, G. A. Fuentes, T. Klimova, *J. Catal.*, 249 (2007) 140-153.
- [67] O. Y. Gutiérrez, F. Pérez, G. A. Fuentes, X. Bokhimi, T. Klimova, *Catal. Today*, 130 (2008) 292-301.
- [68] T. Klimova, L. Peña, L. Lizama, C. Salcedo, O. Y. Gutiérrez, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48 (2009) 1126-1133.
- [69] L. Lizama, T. Klimova, *Appl. Catal. B*, 82 (2008) 139-150.
- [70] T. A. Zepeda, J. L. G. Fierro, B. Pawelec, R. Nava, T. Klimova, G. A. Fuentes, T. Halachev, *Chem. Mater.*, 17 (2005) 4062-4073.
- [71] R. Nava, R. A. Ortega, G. Alonso, C. Ornelas, B. Pawelec, J. L. G. Fierro. *Catal. Today*, 127 (2007) 70-84.
- [72] D. Valencia, T. Klimova, *Catal. Today*, 166 (2011) 91-101.
- [73] R. I. Maksimovskaya, G. M. Maksimov, *Inorg. Chem.*, 46 (2007) 3688-3695.
- [74] L.-O. Öhman, *Inorg. Chem.*, 28 (1989) 3629-3632.
- [75] I. Puigdomenech, *Medusa software*, Chemical equilibrium diagrams (2010).
- [76] J. J. Cruywagen, E. A. Rohwer, G. F. S. Wessels, *Polyhedron*, 14 (1995) 3481-3493.
- [77] G. R. Hedwig, J. R. Liddle, R. D. Reeves, *Aust. J. Chem.*, 33 (1980) 1685-1693.
- [78] K.-Q. Sun, E. Marceau, M. Che, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 8 (2006) 1731-1738.
- [79] R. S. Weber. *J. Catal.*, 151 (1995) 470-474.
- [80] T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, J. Amezcuca, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 133 (2010) 91-99.
- [81] P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45 (1992) 13244-13249.
- [82] N. Louwen, C. Pye, E. v. Lenthe, ADF2008.01 COSMO-RS, SCM, Theoretical Chemistry: Vrije Universiteit: Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>, 2008.
- [83] D. Valencia, I. García-Cruz, T. Klimova, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 175 (2010) 529-532.

8. Bibliografía

- [84] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P. Chaquin, D. Masure, *J. Catal.*, 199 (1989) 400-414.
- [85] D. Kaplan, B. J. Vekhter, *Cooperative Phenomena in Jahn-Teller Crystals*, Springer, 1995. p. 444.
- [86] A. Sampieri, S. Pronier, S. Brunet, X. Carrier, C. Louis, J. Blanchard, K. Fajerweg, M. Breyse, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 130 (2010) 130-141.
- [87] E. J. M. Hensen, P. J. Kooyman, Y. van der Meer, A. M. van der Kraan, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, R. A. van Santen, *J. Catal.*, 199 (2001) 224-235.
- [88] H. Farag, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1815-1821.
- [89] H. Farag, *J. Colloid Interface Sci.*, 348 (2010) 219-226.
- [90] A. Jos van Dillen, R. J.A.M. Terörde, D. J. Lensveld, J. W. Geus, K. P. de Jong, *J. Catal.*, 216 (2003) 257-264.
- [91] C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyere, P. Dufresne, *J. Catal.*, 212 (2002) 76-85.
- [92] H. Li, M. Li, Y. Chu, F. Liu, H. Nie, *Appl. Catal. A*, 403 (2011) 75-82.
- [93] P. A. Nikulshin, N.N. Tomina, A.A. Pimerzin, A.V. Kucherov, V.M. Kogan, *Catal. Today*, 149 (2010) 82-90.
- [94] V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, *J. Mol. Catal. A*, 249 (2008) 20-26.
- [95] H. Farag, D.D. Whitehurst, K. Sakanishi, I. Mochida, *Catal. Today*, 50 (1999) 9-17.
- [96] H. Farag, *Appl. Catal. B*, 84 (2008) 1-8.
- [97] F. Basolo, *Coordination Chemistry*, Science Reviews, 1986.
- [98] J. E. Huheey, *Química inorgánica*, Harla, 1997.
- [99] D. F. Martin, *Coordination compounds*, McGraw-Hill, 1964.
- [100] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309-319.

Apéndices

A1. Metales de transición en disolución acuosa

Los metales de transición pueden establecer diversos equilibrios ácido-base en disolución acuosa, algunos de ellos pueden presentar compuestos insolubles, catiónicos, aniónicos, cada uno de éstos dependerá del pH de la disolución. Además de esta propiedad química, los metales de transición pueden formar una gran variedad de compuestos de coordinación con ligantes. Los compuestos de coordinación se pueden formar por la interacción de los orbitales d vacíos del metal y los electrones libres en los átomos de los ligantes.

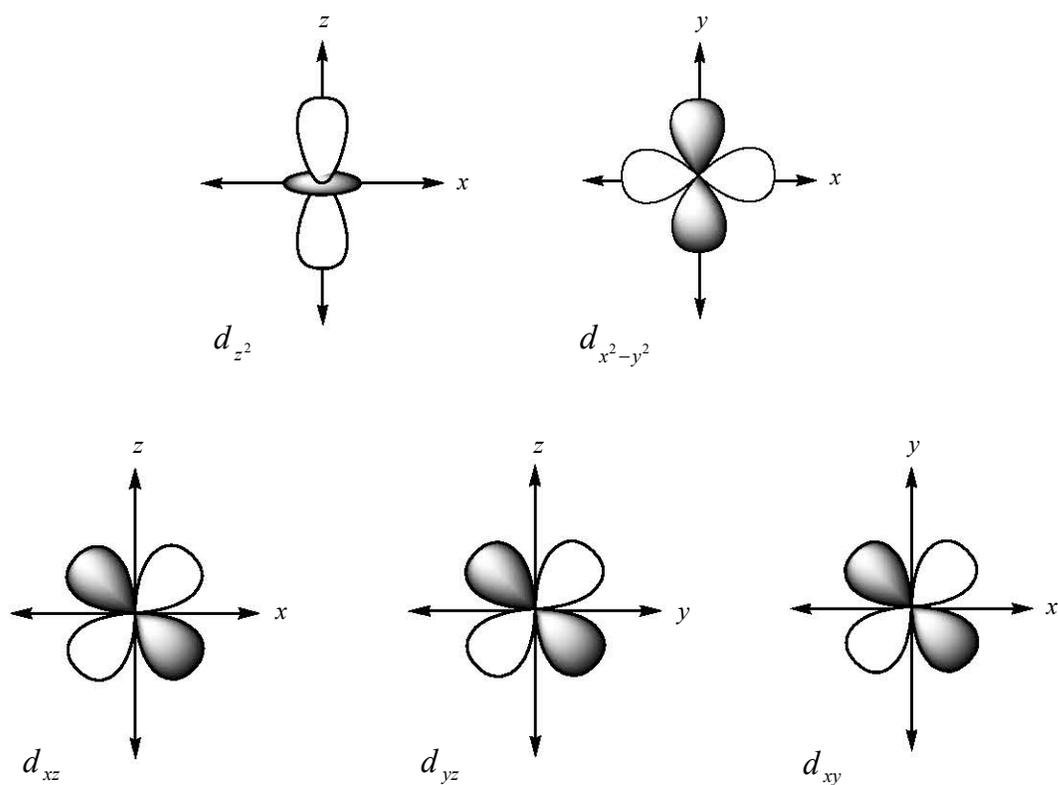


Figura A.1.1. Orbitales atómicos d .

La separación de los orbitales d en la simetría octaédrica tiene asociado un valor de energía que se conoce comúnmente como $10 Dq$. Cuando los orbitales de los metales de transición tienen electrones, pueden presentarse transiciones electrónicas entre los orbitales ocupados y los desocupados. Las transiciones electrónicas estarán permitidas o prohibidas por simetría y por espín, se darán cuando al compuesto se le administre la energía apropiada. Las transiciones electrónicas de los orbitales d de los metales de transición se encuentran en el intervalo del espectro electromagnético comprendido entre la región ultravioleta (UV) y visible (Vis). Después de una transición electrónica, los electrones recuperan su estado basal, liberando un fotón. Es conocido que los compuestos de coordinación son coloridos. Este evento espectroscópico permite el análisis de los compuestos de coordinación por la técnica de la espectrofotometría UV-Vis.

La separación entre los orbitales es susceptible de cambiar por el tipo de ligantes que coordinen al metal, entre más estable sea un compuesto de coordinación, el $10 Dq$ aumentará su valor, las transiciones electrónicas se darán a mayor energía o menor longitud de onda. Este hecho, permitió establecer la serie espectroquímica, $I^- < Br^- < S^{2-} < SCN^- < Cl^- < NO_3^- < N_3^- < F^- < OH^- < C_2O_4^{2-} \approx H_2O < NCS^- < CH_3CN < \text{piridina} < NH_3 < en < \text{bipiridina} < \text{fenantrolina} < NO_2^- < \text{tifenilfostina} < CN^- \approx CO$. Los ligantes más fuertes son el CO y el CN^- , por lo que los carbonilos metálicos son los más estables. Los ligantes se pueden sustituir entre sí para formar compuestos más estables termodinámicamente. La estabilidad de un compuesto de coordinación se puede conocer por su constante de formación. Los ligantes también se clasifican por el número de átomos por donde pueden coordinar al metal, como monodentados, bidentados, tridentados, etc. Los ligantes monodentados tienen un átomo con electrones disponibles para coordinar al metal (H_2O , NH_3 , etc.), los bidentados dos átomos (etilendiamina, oxalato, etc.), los tridentados tres átomos (citrato) y los hexadentados seis átomos (EDTA, CyDTA, HyEDTA), algunos ejemplos se muestran en la Figura A.1.3

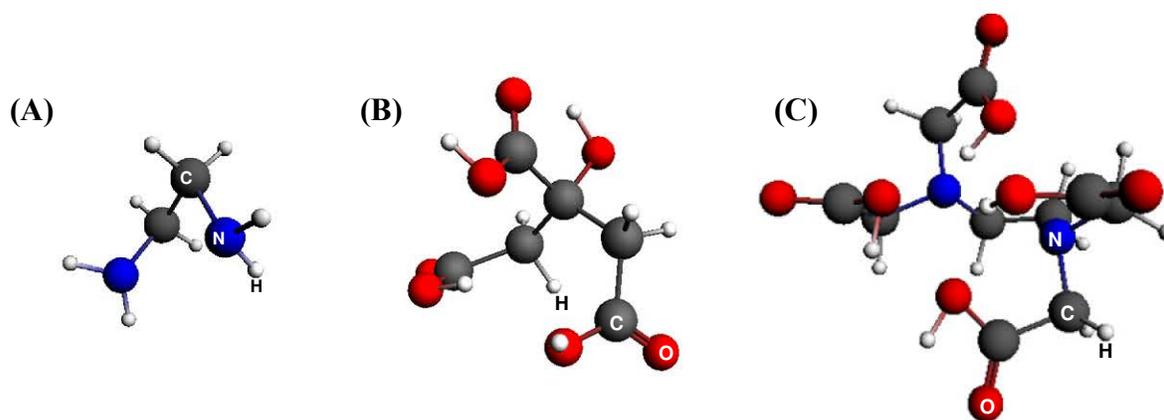


Figura A.1.3. Estructuras de ligantes polidentados. Los átomos capaces de coordinar a los metales son N y O. (A) etilendiamina, (B) ácido cítrico y (C) EDTA. Los átomos de O de los ácido carboxílicos deben estar desprotonados para poder tener un par de electrones.

Un efecto importante de los ligantes es el *efecto quelato*, el cual ocurre con los ligantes polidentados, quelato viene de cangrejo. Los ligantes polidentados forman compuestos de coordinación más estables que los monodentados. Los compuestos de la etilendiamina ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$), $[\text{M}(\text{en})_3]^{n+}$, son más estables que los del amoníaco $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$, esto se explica por la formación de anillos en los ligantes bidentados contra los monodentados. En general, entre mayor sea el número de átomos en una molécula de ligante para coordinar a un metal, la estabilidad del compuesto de coordinación formado será mayor. Otra razón de la gran estabilidad, adicional de la formación de anillos, es por un factor entrópico. La salida de una molécula de NH_3 , o disociación de un enlace M-N en el compuesto $[\text{M}(\text{NH}_3)_6]^{n+}$, lleva a la disolución una molécula de ligante, en cambio, la disociación de un enlace M-N en la etilendiamina, es retenido por el otro extremo de la molécula aún unido al metal, el átomo de nitrógeno puede moverse sólo unos cuantos picómetros y retornar para unirse al metal nuevamente. [97-99]

A2. Método BET

A los sólidos sintetizados se les midió área superficial por fisorción de nitrógeno utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller (BET). El método de BET extiende la isoterma de Langmuir [100] para adsorción en múltiples capas, el resultado es:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c + 1)p}{c v_m p_0} \quad \text{A.2.1}$$

donde p_0 es la presión de vapor o de saturación y c es una constante para cada temperatura y cada equilibrio sólido-vapor.

De acuerdo con la ecuación (A.2.1) una gráfica $p/v(p_0-p)$ en función de p/p_0 da una línea recta. La ordenada al origen (I), junto con la pendiente de la línea recta (m), proporciona dos ecuaciones con las que se puede obtener el valor del volumen de la monocapa (v_m).

$$I = \frac{1}{v_m c}$$

$$m = \frac{c - 1}{v_m c}$$

Resolviéndose para el volumen de gas correspondiente a la monocapa:

$$v_m = \frac{1}{I + m}$$

A partir de los datos disponibles se puede calcular el valor del área superficial de un sólido con la ecuación:

$$S_{\text{BET}} = \frac{\sigma N_a v_m}{V} \quad \text{A.2.2}$$

donde:

S_{BET} = área específica de BET.

σ = área transversal de una molécula de N_2 ($16.2 \times 10^{-20} \text{ m}^2/\text{molécula}$).

N_a = número de Avogadro.

v_m = volumen de monocapa de N_2 (mL/g).

V = volumen molar del gas adsorbido en condiciones normales (22.414 L/mol).

A3. Cálculo de las constantes cinéticas

Las constantes cinéticas se calcularon con el modelo propuesto por Farag a partir de las concentraciones de los productos de reacción. El planteamiento parte de la suposición de considerar dos tipo diferentes de sitios activos, la rapidez total de reacción se puede expresar en dos partes,

$$R_{DSD} = \frac{k_1 K_1 C_{DBT}}{1 + K_1 C_{DBT} + \dots} \quad A.3.1$$

$$R_{HID} = \frac{k_2 K_2 C_{DBT}}{1 + K_2 C_{DBT} + \dots} \quad A.3.2$$

Donde R_{DSD} y R_{HID} son la rapidez de la desulfuración directa (DSD), i.e., la hidrogenólisis del DBT para producir BF, y la rapidez de hidrogenación (HID), i.e., la hidrogenación parcial del DBT. C_{DBT} es la concentración del DBT a un tiempo de reacción definido. Para aplicar los fundamentos de este mecanismo al presente caso de estudio, es esencial eliminar el término de concentración en el denominador como la única solución consistente con la observación experimental del pseudo-orden uno, los términos del denominador son despreciables con respecto a la unidad. La rapidez de reacción total será la suma de las dos rapidezces en la HDS del DBT

$$R_{Total} = R_{DSD} + R_{HID} \quad A.3.3$$

$$R_{Total} = k_1 K_1 C_{DBT} + k_2 K_2 C_{DBT} \quad A.3.4$$

$$R_{Total} = (k_1 K_1 + k_2 K_2) C_{DBT} \quad A.3.5$$

$$R_{Total} = k_{total} C_{DBT} \quad A.3.6$$

Donde $k_{total} = k_1 K_1 + k_2 K_2$, k_1 y k_2 son las constantes de rapidez intrínsecas para las rutas de desulfuración directa e hidrogenación, y K_1 y K_2 son las constantes del equilibrio de adsorción en los sitios de desulfuración directa e hidrogenación, respectivamente. Todas estas constantes están incluidas en la k_{total} .

Para el esquema de eliminación de azufre del DBT, contemplando los productos principales de la HDS se muestran en la Figura A.3.1, dos intermediarios participan en la formación del ciclohexilo (CHB, D).

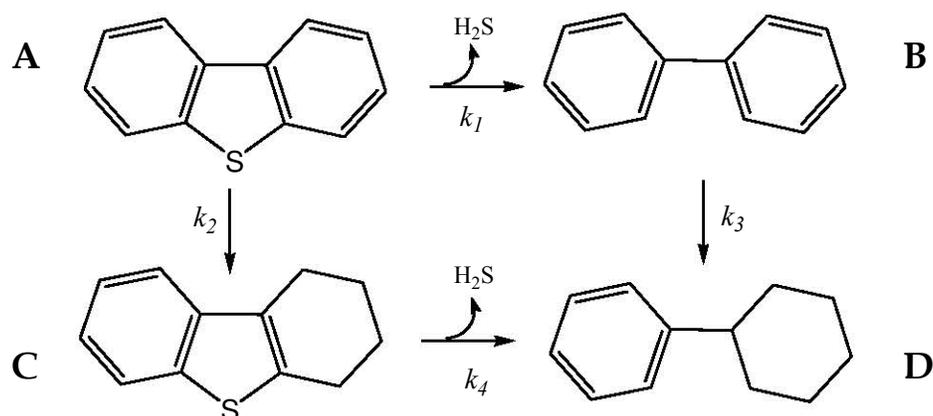


Figura A.3.1. Esquema de eliminación del S en la HDS del DBT.

Las ecuaciones del balance de materia de este modelo para un reactor a volumen constante (por lotes) se pueden enlistar como:

$$\frac{dC_A}{dt} = -(k_1 K_1 + k_2 K_2) C_A \quad A.3.7$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 K_1 C_A - k_3 K_3 C_B \quad A.3.8$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 K_2 C_A - k_4 K_4 C_C \quad A.3.9$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 K_3 C_B + k_4 K_4 C_C \quad A.3.10$$

donde k_3 , k_4 , K_3 y K_4 son las constantes cinéticas de rapidez intrínsecas y las constantes del equilibrio de adsorción para B y C como se describe en la Figura

A.3.1, respectivamente. Estas ecuaciones diferenciales son de primer orden, las cuales pueden resolverse por varias maneras. La solución algebraica de las ecuaciones da como resultado el sistema de ecuaciones:

$$C_A = C_{A^o} \exp(-k_{total}t) \quad A.3.11$$

$$C_B = \frac{C_{A^o} k_1^*}{k_3^* - k_{total}} [\exp(-k_{total}t) - \exp(-k_3^*t)] \quad A.3.12$$

$$C_C = \frac{C_{A^o} k_2^*}{k_4^* - k_{total}} [\exp(-k_{total}t) - \exp(-k_4^*t)] \quad A.3.13$$

$$C_D = \frac{C_{A^o} k_3^* k_1^*}{k_3^* - k_{total}} \left[\frac{1}{k_3^*} \exp(-k_3^*t) - \frac{1}{k_{total}} \exp(-k_{total}t) \right] + \frac{C_{A^o} k_4^* k_2^*}{k_4^* - k_{total}} \left[\frac{1}{k_4^*} \exp(-k_4^*t) - \frac{1}{k_{total}} \exp(-k_{total}t) \right] + \frac{C_{A^o} (k_1^* + k_2^*)}{k_{total}} \quad A.3.14$$

Las constantes con asterisco, son las que se calcularon, pero son el producto de la constante de rapidez y la constante de adsorción respectiva ($k_n^* = k_n K_n$). Las ecuaciones se compilaron y resolvieron en el programa Origin 8.0 por iteraciones hasta que convergieron. Para calcular las concentraciones del DBT (A), BF (B) y CHB (D) se realizaron las curvas patrón con estándares en el cromatógrafo de gases. La concentración de CHB da todas las constantes involucradas en el esquema, no obstante, se calcularon con la concentración de BF la k_2^* y la k_4^* para comprobar los valores de las constantes.

El ajuste no lineal para el cálculo de las constantes del catalizador NiMoAC b-c se muestra en la Figura A.3.1 para el BF y en la Figura A.3.2 para el CHB.

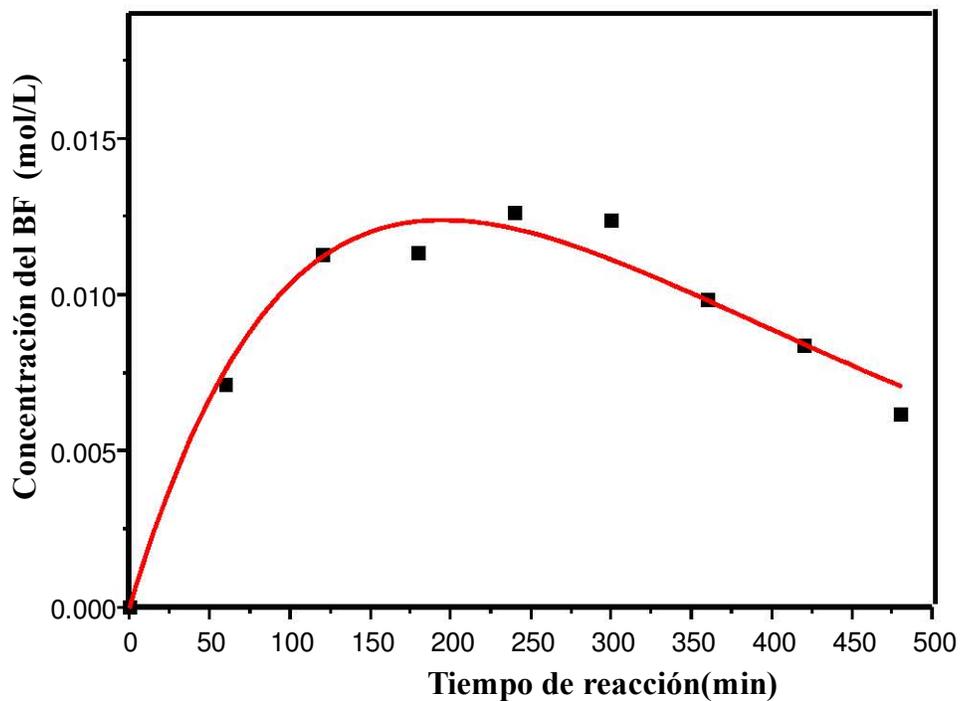


Figura A.3.1. Ajuste no lineal de la ecuación A.3.12.

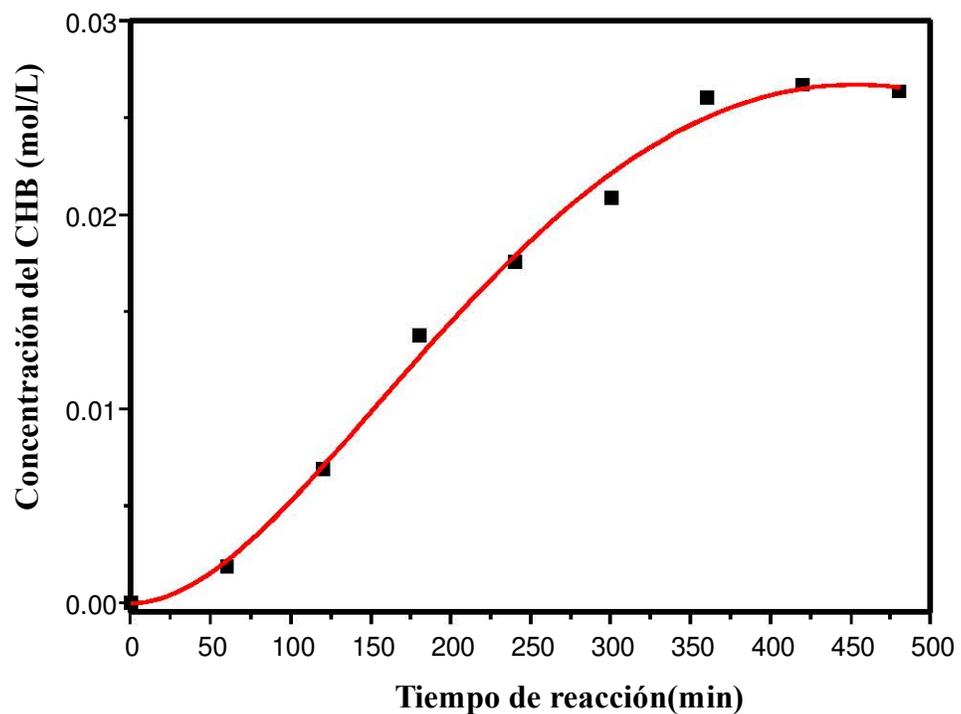


Figura A.3.2. Ajuste no lineal de la ecuación A.3.14.