



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRÁULICA

**“Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica
de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en
alúminas modificadas con Titania-Circonia”.**

TESIS

Para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

I.Q. Carlos Antonio Ulin Avila

Asesor :

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México, D.F. 22 DE MAYO DE 2008

	Página
Resumen	1
Capítulo I. GENERALIDADES.	
I.1. Introducción	6
I.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno	10
I.2.1. Aspectos Termodinámicos de las reacciones de hidrodesulfuración	10
I.2.2. Mecanismo de reacción	11
I.3. Hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno	17
I.3.1. Cinética y Reactividad	17
I.3.2. Mecanismo de reacción	19
Capítulo II. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.	
II.1. Introducción	24
II.2. Catalizadores de sulfuros de Molibdeno soportados en alúmina	24
II.2.1. Estado óxido	24
II.2.2. Proceso de sulfuración	26
II.2.3. Estado sulfurado	27
II.3. Catalizadores de sulfuros de Molibdeno en otros soportes	28
II.3.1. Titania	29
II.3.2. Silica-Alúmina, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
II.3.3. Titania-Alúmina, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	30
II.3.4. Titania-Circonia, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$	32
II.3.5. Algunos estudios de las especies sulfuradas de Molibdeno	34
II.4. Catalizadores de sulfuros de Cobalto-Molibdeno en alúmina	36
II.4.1. Modelo de la fase Sulfuro de Cobalto-Molibdeno, Co-Mo-S	36

	Página
<i>II.5. Catalizadores de sulfuros de Cobalto-Molibdeno en otros soportes</i>	38
<i>II.6. Efecto de promoción del cobalto en el catalizador de MoS₂ soportado en alúmina</i>	39
<i>II.7. Efecto de promoción del cobalto en el catalizador de MoS₂ soportado en Otros soportes</i>	42
<i>II.8. Definición del Proyecto</i>	44
<i>II.8.1. Planteamiento del Proyecto</i>	44
<i>II.8.2. Justificación del Proyecto</i>	44
<i>II.8.3. Objetivos del Proyecto</i>	45
 CAPITULO III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
<i>III.1. Introducción</i>	48
<i>III.2. Síntesis de soportes</i>	48
<i>III.3. Caracterización Físicoquímica</i>	51
<i>III.3.1. Fisisorción de Nitrógeno</i>	52
<i>III.3.2. Difracción de Rayos X</i>	52
<i>III.3.3. Termogravimetría y Análisis Diferencial Térmico</i>	53
<i>III.3.4. Espectroscopia UltraVioleta-Visible y Reflectancia Difusa</i>	53
<i>III.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión</i>	53
<i>III.3.6. Reducción con Temperatura Programada</i>	54
<i>III.4. Síntesis de Catalizadores</i>	54
<i>III.5. Evaluación Catalítica</i>	55

ÍNDICE		Página
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES		
IV.1. Fisorción de Nitrógeno		60
IV.2. Difracción de Rayos X		64
IV.3. Termogravimetría y Análisis Diferencial Térmico		65
IV.4. Microscopía Electrónica de Transmisión.		68
IV.4.1. Alúmina comercial, A.		68
IV.4.2. Titania-Circonia, TZ		68
IV.4.3. Alúminas modificadas con Titania-Circonia		71
CAPITULO V. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LAS REACCIONES DE HDS DE LOS CATALIZADORES MoS₂ Y CoMoS SOPORTADOS EN LAS ALÚMINAS MODIFICADAS		
V.1. HDS de DBT en catalizadores de sulfuro de Molibdeno MoS₂		78
V.1.1. Pruebas de Actividad para el catalizador de MoS₂/A		78
V.1.2. Pruebas de Actividad para el catalizador de MoS₂/TZ		79
V.1.3. Catalizadores MoS₂T soportados en Alúminas modificadas con TZ		81
V.2. HDS de DBT y 4,6-DMDBT en catalizadores Co-Mo-S		84
V.2.1. Pruebas de Actividad de la HDS de DBT		84
V.2.2. Pruebas de Actividad de la HDS de 4.6-DMDBT		85
CAPITULO VI. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS CATALIZADORES SOPORTADOS EN LAS ALÚMINAS MODIFICADAS		
VI.1. Espectroscopia UltraVioleta-Visible y Reflectancia Difusa		90
VI.2. Reducción con Temperatura Programada		97
VI.3. Discusión general		100

	Página
ÍNDICE	
CAPITULO VII. CONCLUSIONES	
VII.1. CONCLUSIONES	104
APÉNDICES	
<i>Apéndice A</i>	<i>106</i>
<i>Apéndice B</i>	<i>112</i>
<i>Apéndice C</i>	<i>117</i>
<i>Apéndice D</i>	<i>120</i>
<i>Apéndice E</i>	<i>123</i>
<i>Apéndice F</i>	<i>127</i>
<i>Apéndice G</i>	<i>131</i>
<i>Apéndice H</i>	<i>132</i>
<i>Apéndice I</i>	<i>134</i>
<i>Apéndice J</i>	<i>136</i>
<i>Apéndice K</i>	<i>140</i>
REFERENCIAS	
<i>Referencias</i>	<i>141</i>

RESUMEN

Los catalizadores de Mo y Co-Mo soportados en diferentes óxidos son ampliamente usados en procesos industriales de hidrotratamiento, como la hidrodesulfuración (HDS). Las actividades catalíticas de los sulfuros de estos catalizadores son fuertemente afectados por el soporte empleado. Se considera que la naturaleza del soporte modifica la dispersión del metal y el grado de anclamiento de las partículas de MoS_2 . Por tal motivo, se han estudiado soportes como ZrO_2 , TiO_2 , C, SiO_2 , zeolitas, así como los óxidos mixtos ZrO_2 - TiO_2 , TiO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 - Al_2O_3 , ZrO_2 - SiO_2 , entre otros.

Muchos trabajos han demostrado que los catalizadores de sulfuros de molibdeno soportados en óxidos como titania o circonia presentan actividades superiores que los soportados en alúmina, debido a una menor interacción entre el molibdeno y la superficie del soporte. Desafortunadamente, estos óxidos no presentan propiedades texturales adecuadas para su aplicación industrial. Una de las primeras formas que se usaron para proporcionar mejores propiedades texturales y una mayor estabilidad química a dichos óxidos fue el de formar su óxido mixto, por ejemplo la titania-circonia, ZrO_2 - TiO_2 .

En el caso de este óxido mixto, durante los últimos 20 años, los diferentes grupos de investigación han utilizado distintas técnicas de síntesis, las cuales mejoraron indudablemente sus propiedades texturales, además de aportar información interesante acerca de la naturaleza de este óxido mixto. Sin embargo, en la actualidad muchos no han superado las pruebas para su aplicación industrial.

Por tal motivo en este trabajo de investigación, se estudió la incorporación del óxido mixto ZrO_2 - TiO_2 con diferentes composiciones en una alúmina comercial, para mejorar las propiedades texturales y mecánicas de este óxido. De esta manera, se pretende que el óxido mixto ZrO_2 - TiO_2 al ser depositado en la superficie de la alúmina comercial, pueda adquirir las propiedades mecánicas de la alúmina, conservando las altas actividades catalíticas que proporciona la titania-circonia como soporte de los catalizadores MoS_2 y Co-Mo-S.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se pudo mostrar que a bajas composiciones de titania-circonia, menores al 30% mol, las propiedades texturales de la titania-circonia depositada en la alúmina comercial mejoraron en un 30% aproximadamente respecto a las de titania-circonia. Además, usando la microscopía se logró ilustrar que la deposición de la titania-circonia en la alúmina comercial fue heterogénea, con morfología distinta respecto a la de la alúmina comercial, con contenidos menores al 40% de titania-circonia y que a contenidos mayores al 40% mol de TZ la deposición de partículas esféricas de gran tamaño fue en grandes cantidades, al grado que no se pudo distinguir quien era el soporte. De acuerdo con la caracterización de los soportes, se encontró un soporte con composición idónea, el cual tuvo una composición molar de 20% titania-circonia y 80% alúmina comercial, denominado 20TZ_A, teniendo éste las mejores propiedades texturales.

En la evaluación catalítica, el catalizador de MoS₂ con mayor actividad resultó ser el soportado en la alúmina modificada, 20TZ_A. La constante de velocidad de reacción de este catalizador en la HDS de DBT resultó ser 4 y 2 veces superior a las registradas por los catalizadores soportados en la alúmina comercial y la titania-circonia, respectivamente. También, se mostró que las selectividades de los catalizadores fueron dominantes hacia la ruta de reacción DDS. Mediante los estudios de espectroscopía de la fase óxido, se mostró que las especies del óxido de molibdeno fue una mezcla de [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y MoO₃, donde el MoO₃ tuvo mayor una concentración, a partir de este estudio se sugirió que este estado oxidado probablemente al ser sulfurado pudo dar origen a especies altamente activas para la reacción de HDS. Además, en el estudio de TPR, se mostró que las especies del óxido de molibdeno fueron más fáciles de reducir, de acuerdo con esto, se sugirió que las especies de MoO₃ tuvieron menor interacción en el soporte 20TZ_A. Por lo tanto, se podría explicar que esta especie al ser sulfurada dio origen a una fase MoS₂ con menor interacción con el soporte 20TZ_A, dando como resultado una constante de velocidad de reacción superior a los catalizadores soportados en alúmina y titania-circonia.

Por otro lado, se mostró que el efecto de promoción del cobalto en los catalizadores de MoS₂ fue dependiente del soporte utilizado. El efecto del promotor Co en el catalizador MoS₂/20TZ_A fue aproximadamente 3 veces mayor con respecto al catalizador soportado

en la titania-circonia, debido a que probablemente se favoreció la formación de la fase CoMoS en las estructuras activas de MoS₂, dando como resultado un catalizador muy activo.. Esto indica, que la deposición de TiO₂-ZrO₂ en la alúmina comercial mediante la técnica de coprecipitación cumplió con nuestro objetivo.

El presente trabajo de investigación se estructura de la siguiente manera:

En el Capítulo I se presenta una breve introducción del problema al que se enfrentan los objetivos de este proyecto de investigación.

En el Capítulo II se resume la investigación de una revisión bibliográfica para poder explicar la interacción entre el Molibdeno con el soporte, como la alúmina, titania, circonia y titania-circonia (TiO₂-ZrO₂). Además se explica las razones porque estos soportes proporcionan una mayor actividad a los catalizadores que los soportados en alúmina (soporte utilizado para los catalizadores industriales). También, se explica brevemente el efecto del promotor en los catalizadores de sulfuro de Molibdeno.

En el Capítulo III se hace la descripción del método experimental desarrollado para la síntesis de soportes y catalizadores. También, se explican las técnicas de caracterización fisicoquímica utilizadas y como se llevo a cabo la evaluación cinética de la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT para los catalizadores sintetizados en este proyecto.

En el Capítulo IV se presentan las interpretaciones y discusiones de los resultados obtenidos de la parte experimental relacionadas con la caracterización de los soportes descrito en el capítulo III.

En el Capítulo V se presentan y se discuten los resultados obtenidos en la parte experimental relacionados con la evaluación catalítica de los sulfuros de Mo y CoMo soportados en las alúminas modificadas.

En el Capítulo VI se presentan las interpretaciones y discusiones de los resultados obtenidos de la parte experimental relacionadas con la caracterización de los catalizadores MoS_2 y CoMoS soportados en las alúminas modificadas.

Por último, en el Capítulo VII se concluyen los resultados obtenidos en este proyecto de investigación.

Capítulo I

Generalidades

I. GENERALIDADES

I.1. Introducción

El petróleo (del latín *petra*, piedra; *óleo*, aceite) es una mezcla de hidrocarburos que tiene diferentes propiedades físicas y químicas, que dependen de las condiciones del yacimiento en que se encuentra. Su color es muy variado, este puede ser desde blanco lechoso, marrón, amarillo, verde oscuro hasta negro. Su viscosidad y su olor dependen de la composición química y del contenido de azufre, respectivamente [1].

Unos de los parámetros más importantes para poder clasificar los petróleos de todo el mundo es la gravedad específica grado API (American Petroleum Institute). De acuerdo con este parámetro, la clasificación del petróleo se muestra en la Tabla I-1.

Tabla I-1. Clasificación del petróleo de acuerdo a su gravedad API.

TIPO DE CRUDO	GRADOS API
<i>Condensado</i>	Mayor de 42.0
<i>Ligero</i>	Entre 30.0 y 42.0
<i>Mediano</i>	Entre 20.0 y 29.9
<i>Pesado</i>	Entre 10.0 y 20.0
<i>Extrapesado</i>	Entre 8.2 y 10.0
<i>Bitumen</i>	Menor de 8.2

En México se producen tres tipos de petróleo crudo: el Maya (mediano), que constituye el 47% del total de la producción; el Istmo (ligero), el cual contiene una baja cantidad de azufre y constituye un 33% de la producción; y por último, el Olmeca (ligero), el cual constituye el 20% restante de la producción. En la tabla I-2 se muestran algunas características físicas y químicas de estos petróleos [2].

Tabla I-2. Propiedades de los crudos mexicanos [1-2].

PROPIEDADES	MAYA	ISTMO	OLMECA
<i>Peso específico a 20 °C (g cm⁻³)</i>	0.9166	0.8535	0.8261
<i>Grados API</i>	21.85	33.74	39.16
<i>Viscosidad SSU (25 °C)</i>	39.0	54.5	696.0
<i>Azufre (% peso)</i>	3.70	1.45	0.81
<i>Nitrógeno (% peso)</i>	0.33	0.145	0.078
<i>Carbón Ramsbottom (% peso)</i>	1.62	3.92	10.57
<i>Cenizas (% peso)</i>	0.074	0.007	0.006
<i>Metales Ni/V (ppm)</i>	52/290	11/49	1/7

Durante muchos años, la economía de México ha obtenido la gran parte de sus ingresos por la venta de petróleo y sus derivados, por lo que, la industria petrolera es de vital importancia para mantener una estabilidad económica en el país. Los volúmenes de producción de petróleo durante la última década oscilaron entre los 2500 y 3000 MBPD (ver figura 1.1). Como se puede observar, se ha incrementado la producción de petróleo en los últimos 10 años y sigue incrementándose hasta nuestros días. Generalmente, se exporta en promedio el 52% de la producción total y el resto se refina para la producción de combustibles y otros productos petroquímicos.

De manera general, el crudo se destila para dar las diferentes fracciones del petróleo (véase figura 1.2), observándose que el diesel es un producto directo de la destilación [5]. La producción de diesel en el periodo 1990-2000 fue en promedio de 266 MBPD, lo que representa un 21% aproximadamente de la cantidad total del crudo que se produce. Por lo que, el diesel es el segundo combustible de mayor importancia [3]. La composición química del diesel es principalmente una mezcla de n-hexadecano (cetano), 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (HMN), aromáticos, benzotiofenos alquilados (42 diferentes compuestos), dibenzotiofenos (DBT) y sus alquilderivados (29 diferentes compuestos), indoles, carbazoles, quinolinas, acridinas, fenantridinas, fenoles alquilados y dibenzofuranos [1-2].

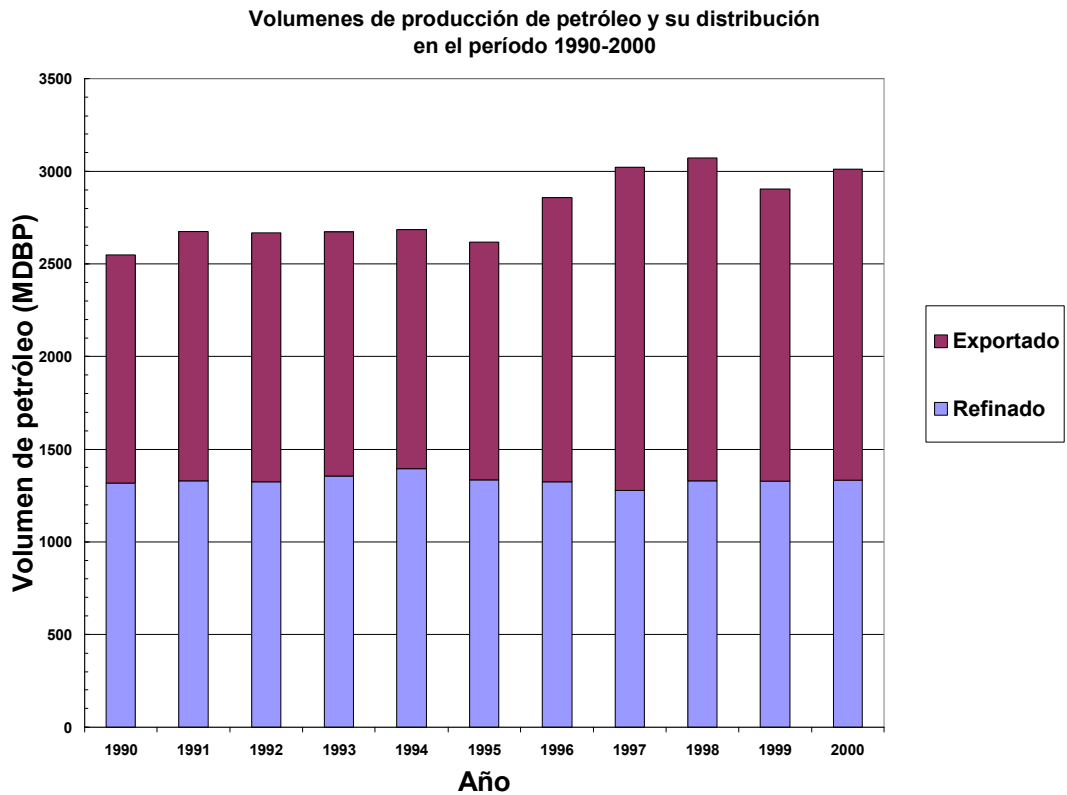


Figura 1.1. Distribución del volumen de petróleo que se extrae en México [3].

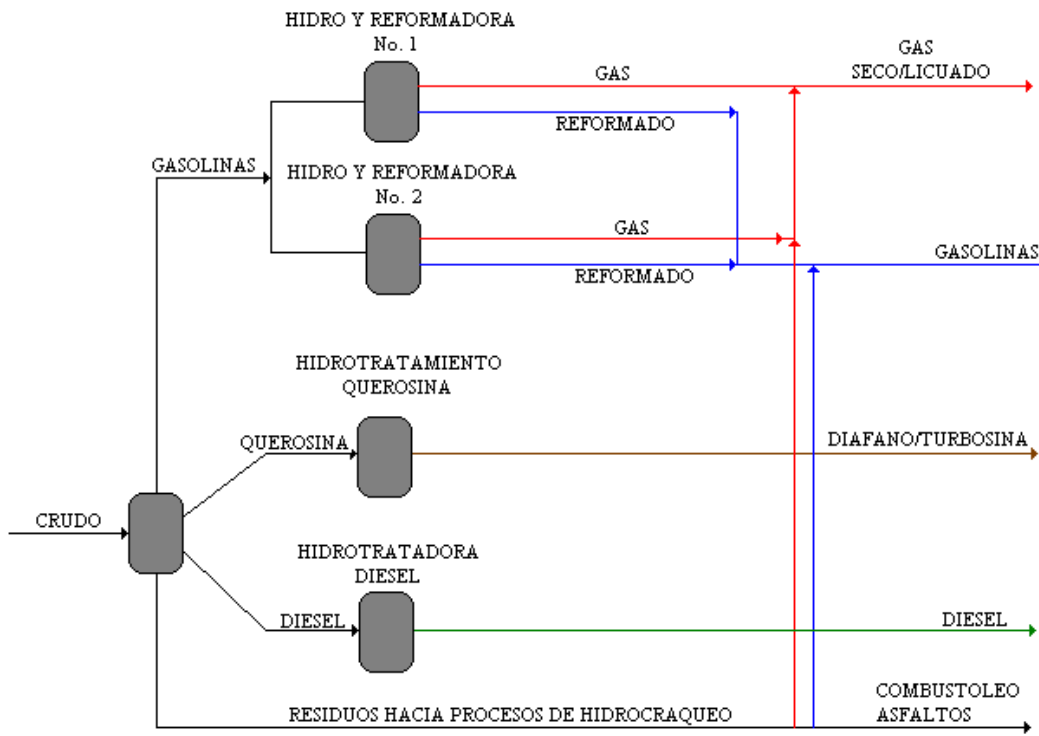


Figura 1.2. Esquema de refinación de crudo en la refinería de Salamanca, Gto, Méx.

Debido a que la mayoría del petróleo que se refina es utilizado para producir combustibles, es muy importante disminuir la cantidad de contaminantes como el azufre y nitrógeno, cuyos óxidos (SO_x y NO_x respectivamente) generados durante la combustión son muy tóxicos para el medio ambiente. Por tal motivo, que la disminución de SO_x y NO_x se ha legislado estrictamente cada vez más mediante normas ambientales internacionales y nacionales.

Uno de los procesos, durante la refinación de los destilados del petróleo, que han cobrado mucha importancia en los últimos años es el hidrotratamiento (**HDT**). Este proceso está constituido por la *hidrodesulfuración* (**HDS**), proceso que elimina los heteroátomos de azufre contenidos en los compuestos organoazufrados, como el tiofeno; la *hidrodesnitrogenación* (**HDN**), proceso que elimina los heteroátomos de nitrógeno contenidos en compuestos organonitrogenados, como la piridina; la hidrodesoxigenación (**HDO**), proceso que elimina los heteroátomos de oxígeno contenidos en moléculas organoxigenadas, como el furano; y la *hidrogenación o deshidroaromatización* (**HID**), proceso que elimina los compuestos aromáticos mediante la saturación de los anillos aromáticos con hidrógeno, como el benceno [4,6].

En el hidrotratamiento se emplea generalmente una carga de catalizador de molibdeno promovido por níquel o cobalto soportado en alúmina, según las características químicas de la alimentación, en un dominio de temperaturas de 300°C hasta los 400°C y una presión total de 56 kg/cm^2 [6].

Actualmente, la norma nacional NOM-086 permite una concentración máxima de 380ppm de S en los combustibles, lo cual sí es cumplido por PEMEX con el proceso de HDS actual[3]. Pero a partir del 2010, la norma internacional cambiará a 15 ppm de S como máximo índice permisible, lo que pone a las refinerías del país en un gran problema, ya que se enfrentarán a un gran reto en el diseño de un nuevo proceso o en el mejoramiento del existente para alcanzar dicho nivel en el contenido de azufre en un futuro cercano [7-9].

Para lograr la disminución de la concentración de azufre en el diesel se han estudiado diferentes procesos, como la adsorción selectiva de compuestos organoazufrados[7], la biodesulfurización[10], entre otros. Los estudios más relevantes son el desarrollo de nuevos catalizadores, ya que ésta vía no exigiría una mayor inversión de capital para la adquisición de nuevos equipos en las refinerías. Los nuevos catalizadores deberán ser capaces de tener una alta actividad de hidrodesulfuración de compuestos organoazufrados difíciles de remover, como el 4,6-DMDBT, utilizando las condiciones de temperatura y presión actuales de la HDS[7-9].

Los nuevos catalizadores deberán tener nuevas formulaciones para: (1)incrementar su habilidad para hidrogenar el anillo aromático en el 4,6-DMDBT, (2)incorporar propiedades ácidas para inducir la isomerización de los grupos metilos en posiciones diferentes a la posición 4 y 6, y (3)disminuir su capacidad de adsorber sustancia inhibitorias como el H₂S.

Las formulaciones de los materiales catalíticos pueden ser mejorados para una mayor actividad usando diferentes soportes (carbón, titania, circonia, MCM's, etc) para catalizadores convencionales de CoMo, NiMo o NiW; mediante el incremento del contenido del metal activo (Mo, W, etc) o por la adición de uno o más metal(es) promotor(es) , y por la incorporación de un metal noble (Pd, Pt, Ru, etc) [7-9].

I.2. Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

I.2.1. Aspectos termodinámicos de las reacciones de hidrodesulfuración.

La hidrodesulfuración de los compuestos tiofénicos y dibenzotiofénicos son reacciones exotérmicas y no tienen limitaciones termodinámicas bajo las condiciones industriales de reacción. Las constantes de equilibrio disminuyen cuando la temperatura aumenta y tienen valores mayores a uno[11]. Además, los equilibrios químicos de las reacciones de hidrodesulfuración de los compuestos organoazufrados están en función de la presión parcial del hidrógeno y del H₂S, además de la temperatura del reactor.

Las constantes de reactividad de los compuestos tiofénicos disminuyen en el orden tiofenos > benzotiofenos > dibenzotiofenos [12]. Parece ser que la reactividad de la hidrodesulfuración depende del tamaño molecular y de la estructura del compuesto organoazufrado.

1.2.2. Mecanismos de Reacción.

En la figura 1.3 se muestra una red de reacción para la HDS de DBT propuesta por Houalla y col.[13] y Nagai y col [14] en 1980, donde detallaron las vías de reacción utilizando un catalizador CoMoS/ γ -Al₂O₃ a 300°C y 102 atm. Esta red de reacción se lleva a cabo por dos vías, las cuales se conocen como hidrogenólisis ó desulfuración directa, DDS, e hidrogenación, HYD. La desulfuración directa es la vía que aporta un 80% de la velocidad global de la HDS, además de que es tres veces más rápida que la vía de hidrogenación, como han confirmado muchos autores en las últimas décadas[13,14,17,23-25,50,60].

Como producto principal se obtiene el bifenilo, BF, que se hidrogena lentamente para producir el ciclohexilbenceno, CHB. En la ruta de hidrogenación, el DBT conserva su heteroátomo de azufre, pero se hidrogena en uno de los anillos aromáticos para producir el tetrahidrodibenzotiofeno, THDBT, y el hexahidrodibenzotiofeno, HHDBT, los cuales se encuentran en equilibrio en las condiciones de HDS. Estos compuestos se hidrogenan rápidamente, llevándose a cabo la ruptura del enlace C-S y la eliminación del átomo de azufre de la molécula para producir CHB y H₂S. Por último, el biciclohexano, BCH, es el producto totalmente hidrogenado del CHB, pero esta reacción es muy lenta en comparación con las demás.

Por otra parte, se ha demostrado que la relación entre la velocidad de reacción de la vía de desulfuración directa e hidrogenación puede cambiar dependiendo del catalizador empleado. Son-Ki Ihm y col. [15] y Hoalla y col. [13] demostraron que la vía de hidrogenación es más rápida que la desulfuración directa si se emplea un catalizador NiMoS/ γ -Al₂O₃ en las mismas condiciones de temperatura y presión que con un catalizador

CoMoS/ γ -Al₂O₃. Por lo tanto, podemos concluir que la ruta de reacción dependerá en gran medida del catalizador que se utilice en la reacción de hidrodesulfuración.

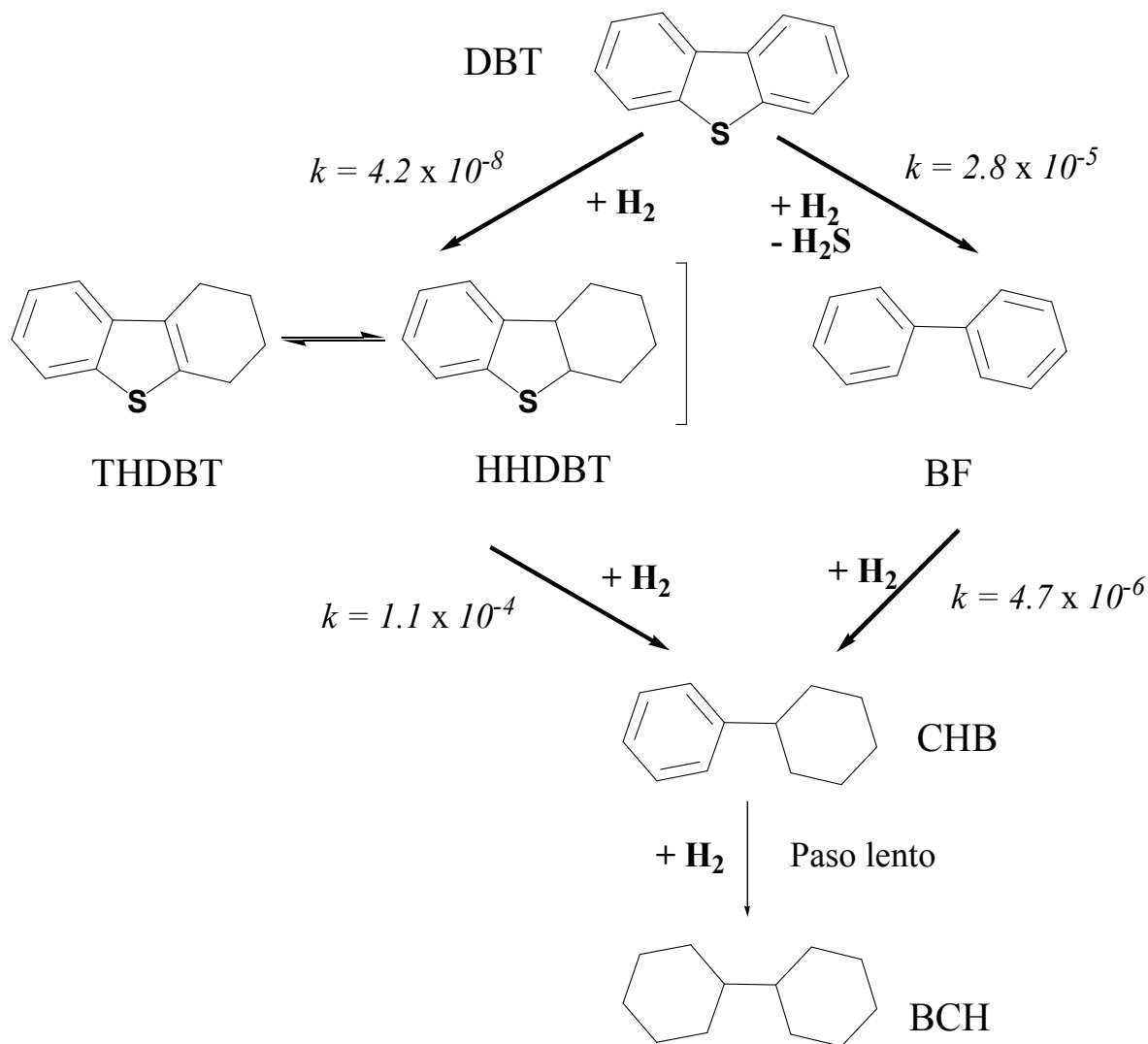


Figura 1.3. Red de la reacción de HDS de DBT utilizando CoMoS soportado en γ -Al₂O₃ a 300°C y 103 atm. Las constantes de velocidad de reacción, k , están en $m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}$ [13,14].

Varios investigadores han concluido en estudios cinéticos de la HDS de DBT, que la velocidad de reacción se puede expresar correctamente por medio de ecuaciones de tipo Langmuir-Hinshelwood [16,17]. Broderick y Gates reportaron experimentos de HDS de DBT utilizando un catalizador Co-Mo/Al₂O₃ en un rango de presión desde 34 hasta 160

atm y un rango de temperatura desde 548 hasta 598K. Para la DDS de DBT ellos llegaron a la ecuación de velocidad:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_{H_2S} P_{H_2S})^2} \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$$

Ecuación I.2.3-1. Expresión cinética para la DDS de DBT [16,17]

La expresión de velocidad implica que la reacción de la superficie entre el DBT y el hidrógeno es el paso limitante, además de que el DBT y el ácido sulfhídrico inhiben la reacción de la HDS, debido a que se adsorben competitivamente en un sitio activo del catalizador. Para la DDS del DBT, la energía de activación y los calores de adsorción de DBT, H₂S e hidrógeno fueron 30, 4.5, 5.3 y -8.4 kcal/mol respectivamente. El resultado reveló que el H₂S se adsorbe con mayor fuerza en el sitio que el DBT. Pero lo más importante de esta ecuación es que se establece la fuerte dependencia de la velocidad de la DDS con respecto a la presión parcial de hidrógeno.

Después Vrinat y col [18] reportaron un estudio cinético de la fase de vapor de DBT, donde la velocidad de reacción es consistente con un mecanismo de tipo Langmuir-Hinshelwood, suponiéndose que no hay adsorciones competitivas entre el hidrógeno y el DBT e incluyendo la inhibición del H₂S. Esto se expresa en la siguiente ecuación :

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS} K_{DBT} P_{DBT}}{(1 + K_{DBT} P_{DBT} + K_{H_2S} P_{H_2S})} \frac{K_H P_H}{1 + K_H P_H}$$

Ecuación I.2.3-2. Expresión cinética de la velocidad de reacción de DBT [18].

Posteriormente, O'Brien y col [19] desarrollaron una ecuación de velocidad de reacción en fase gas, donde la reacción superficial es el paso controlante (véase ecuación I.2.3-3), suponiendo que la HDS de DBT se realiza sobre un solo tipo de sitio, además los equilibrios de adsorción-desorción se cumplen y por último se considera que el H₂S actúa como un inhibidor de la reacción.

$$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}P_{DBT}P_{H_2}}{(1 + K_{DBT}P_{DBT} + K_{H_2}P_{H_2} + K_{H_2S}P_{H_2S})^2}$$

Ecuación I.2.3-3. Expresión cinética para HDS de DBT en CoMoS/ γ -Al₂O₃ [19].

En fase líquida, la ecuación de velocidad de reacción (véase ecuaciones I.2.3-4 y I.2.3-5) supone la existencia de dos tipos de sitios de adsorción, uno para la hidrogenación y el otro para la hidrogenólisis. También se parte de que la etapa controlante es la reacción superficial y que el H₂S actúa como inhibidor de la reacción, de igual manera que la ecuación propuesta por O'Brien y col, pero con la diferencia de que el H₂S solo inhibe la hidrogenólisis [17]. La ecuación I.2.3-4 describe la velocidad de producción de BF y la ecuación I.2.3-5 representa la velocidad de producción de los compuestos hidrogenados del DBT, THDBT y HHDBT.

$$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2}C_{H_2})}$$

Ecuación I.2.3-4. Expresión cinética para la hidrogenólisis del DBT.

$$r = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K'_{DBT}C_{DBT})}$$

Ecuación I.2.3-5. Expresión cinética para la hidrogenación de DBT.

Hay algunas controversias en los trabajos de O'Brien y Gates. Las ecuaciones de Gates (II.2.2-2 y II.2.2-3) se aproximan mucho mejor a los datos experimentales que la de O'Brien, pero la contradicción de éste modelo es la suposición de dos tipos de sitios, los cuales no existirían de acuerdo con otros investigadores[16,17].

Posteriormente, Kwart y col. [20] suponen que la adsorción del DBT se lleva a cabo por acoplamiento plano con el sitio de reacción, además de que intervienen más de un tipo de sitios durante esta. Lo anterior fue corroborado por Nagai y col. [21,22]. En su trabajo también sustentan la existencia de más de un tipo de sitio debido a que observaron la producción de bifenilo durante una reacción de competencia de HDS contra HDN, sabiéndose que los compuestos nitrogenados inhiben fuertemente la vía hidrogenante.

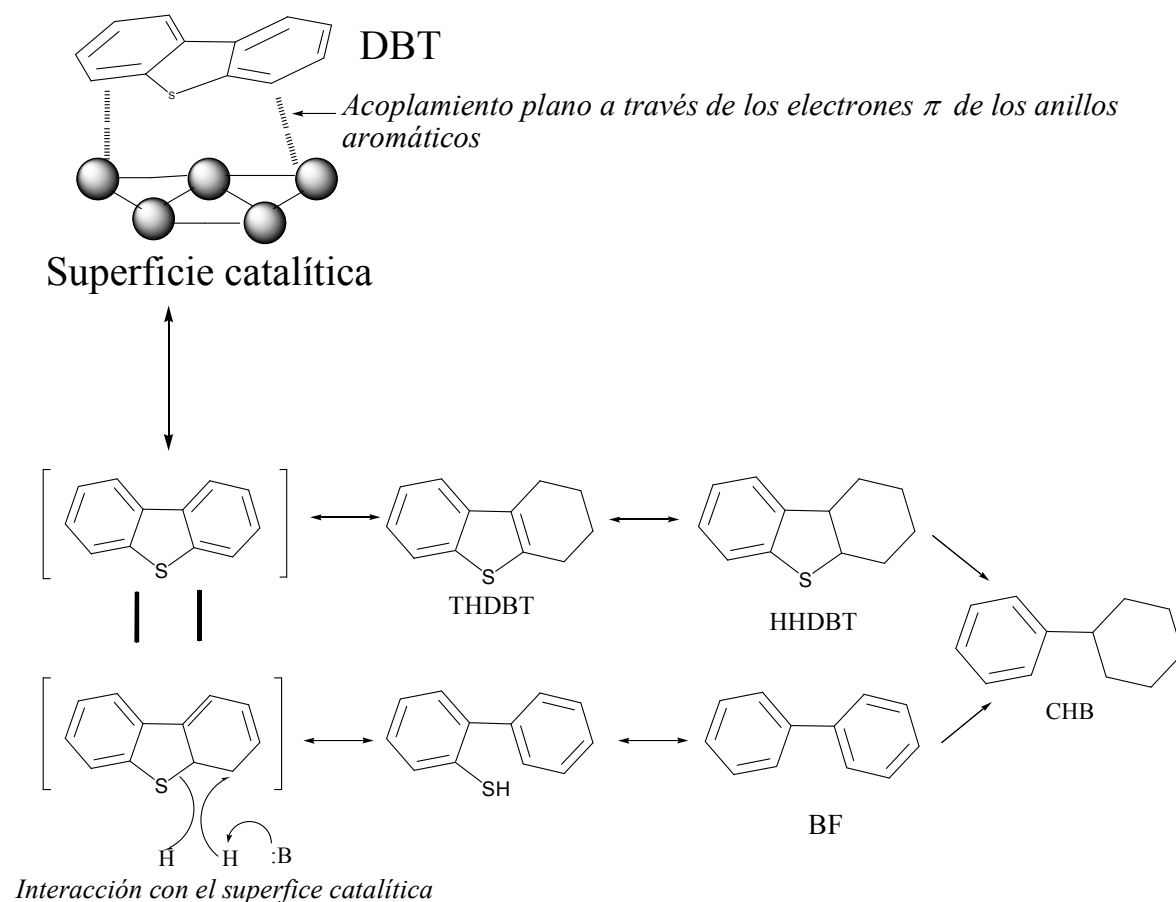


Figura 1.4. Mecanismo para la HDS de DBT utilizando catalizador NiMoS/ γ -Al₂O₃ propuesto por Meille [23].

En 1997, Meille y col. [23] encontraron que la velocidad de adsorción del DBT y de sus alquilderivados son similares, lo cual no implica que tengan baja adsorción, sino que están asociados a una baja reactividad, por lo tanto, concluyen que la adsorción se da por

medio de electrones π del anillo aromático, dando como resultado la adsorción de la molécula de manera horizontal o plana al sitio de reacción. El mecanismo propuesto por Meille, se puede observar en la figura 1.4.

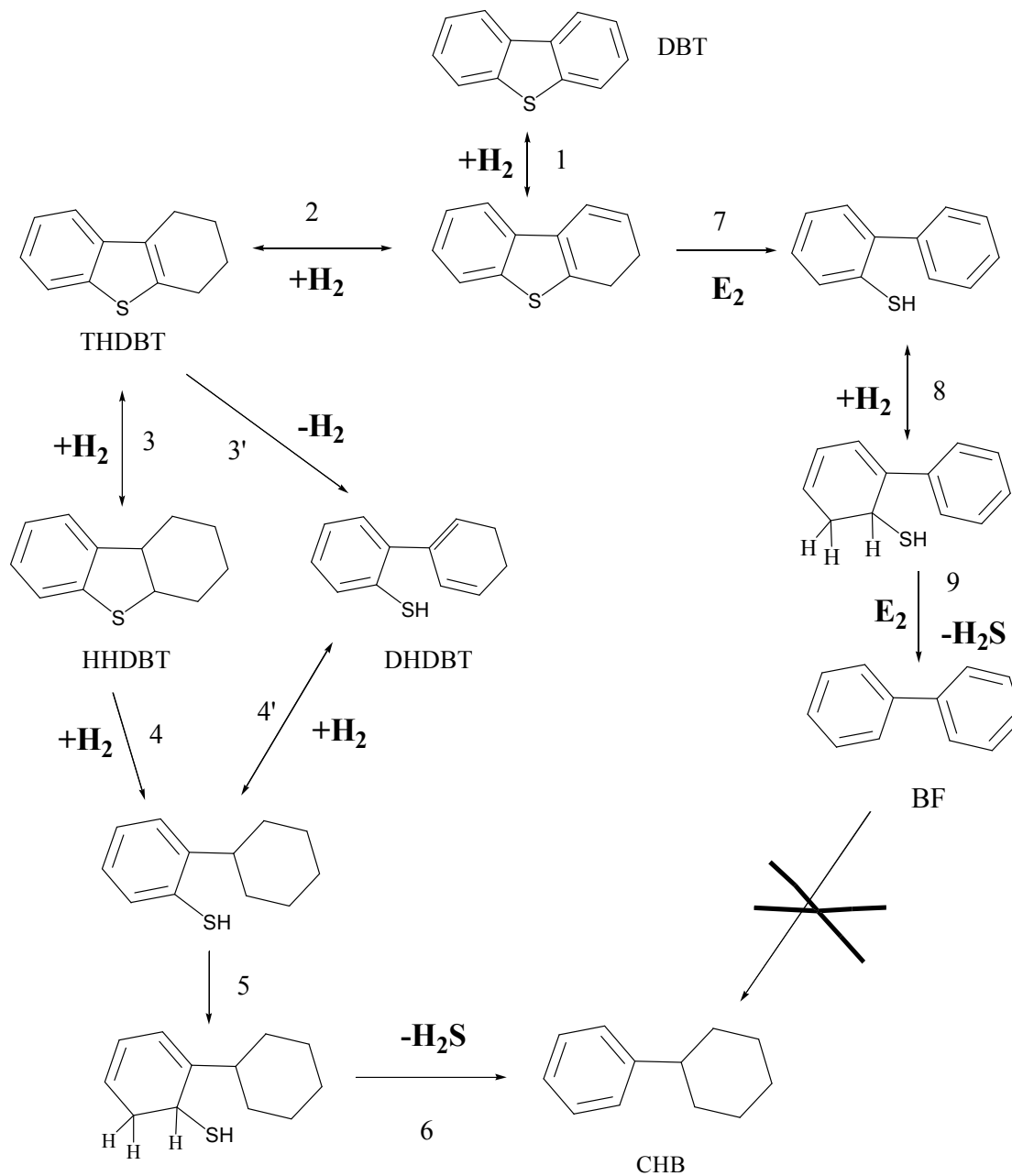


Figura 1.5. Mecanismo para la HDS de DBT propuesto por Bataille[24].

En el mecanismo se muestra al DBT adsorbido, el cual sufre la hidrogenación en uno de los anillos produciendo DHDBT, aun sin desorberse éste puede sufrir otra

hidrogenación para formar el THDBT o puede ser parcialmente hidrogenado para después romper el enlace C-S y producir un compuesto muy inestable que reacciona fácilmente con hidrógeno para hidrodesulfurizarse y formar BF.

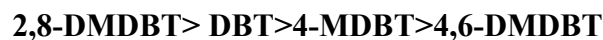
Un modelo del mecanismo de reacción de la HDS de DBT siguiendo lo propuesto por Meille y col[23], es el desarrollado por Bataille y col [24]. Este mecanismo supone que el primer paso de la reacción es la hidrogenación del enlace doble en la cercanía del átomo de azufre para obtener el producto hidrogenado DHDBT. Después, el DHDBT puede reaccionar por dos vías diferentes, la primera es la ruptura inmediata del enlace C-S por una reacción de eliminación E₂ para la formación de BF. Para que se lleve a cabo la ruptura del enlace C-S es necesario que exista hidrógeno disponible en la posición β, además de que el azufre este en interacción con la superficie catalítica como se muestra en la figura 1.5. La segunda vía de reacción consiste en las subsecuentes hidrogenaciones del DHDBT para formar como producto final, el CHB.

I.3. Hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno.

I.3.1. Cinética y Reactividad.

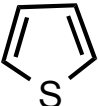
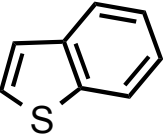
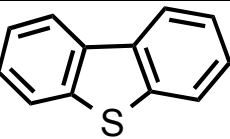
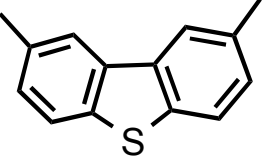
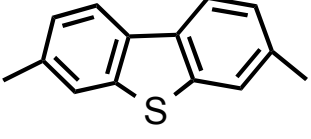
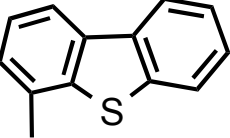
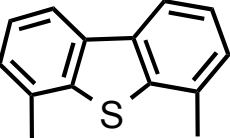
Los compuestos organoazufrados en el diesel comercial incluyen a los alquilbenzotiofenos y los alquildibenzotiofenos (ADBT's). Los ADBT's son compuestos conocidos como refractarios, ya que requieren de un mayor tiempo de proceso o de condiciones de reacción más drásticas que con el DBT, para eliminar el átomo de azufre[9]. Al observarse esto, se llevaron a cabo trabajos enfocados a este rubro. A continuación se mencionan los más importantes.

En 1997, Meille y col [23] realizaron estudios de HDS del DBT, 4-MDBT, 4,6-DMDBT y del 2,8-DMDBT encontrando que la reactividad disminuye según el orden:



Kabe y col [14,21] confirmaron este orden en ese mismo tiempo bajo condiciones de HDS profunda (concentraciones menores a 500 ppm de S) usando CoMoS/ γ -Al₂O₃.

Tabla I-3. Compuestos organoazufrados representativos del diesel y sus respectivas constantes de velocidad de reacción de pseudo-primer orden, *k*.

Compuesto	Molécula	<i>k</i> (L g _{cat} ⁻¹ s ⁻¹)
Tiofeno		138 x 10 ⁻⁵
Benzotiofeno		81.1 x 10 ⁻⁵
Dibenzotiofeno		6.72 x 10 ⁻⁵
2,8-Dimetildibenzotiofeno		6.11 x 10 ⁻⁵
3,7-Dimetildibenzotiofeno		3.53 x 10 ⁻⁵
4-Metildibenzotiofeno		0.664 x 10 ⁻⁵
4,6-Dimetildibenzotiofeno		0.492 x 10 ⁻⁵

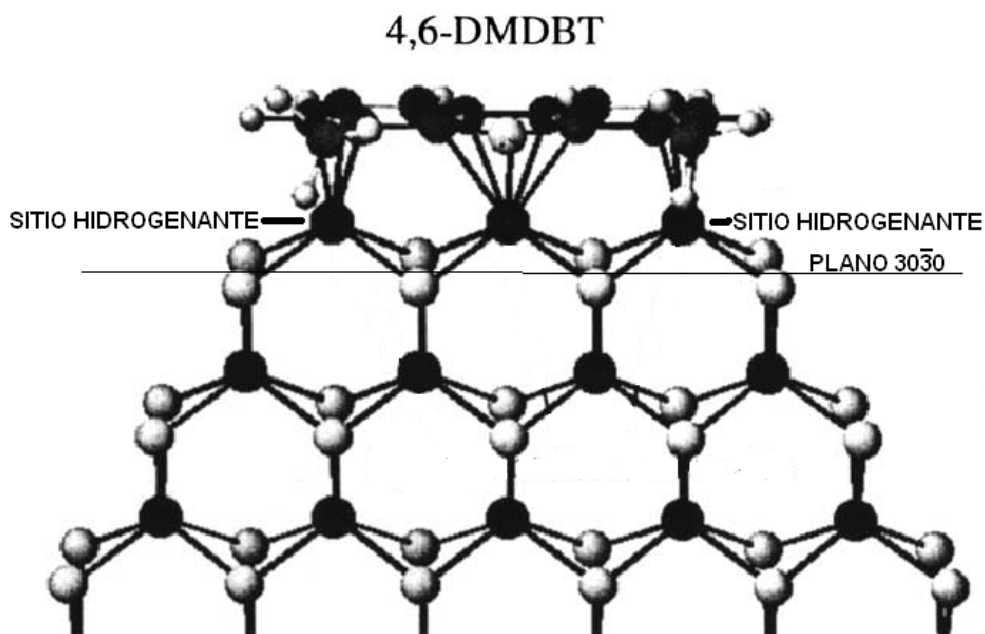
Además del 4,6-DMDBT, hay más compuestos que son mucho menos reactivos que éste, entre los que se encuentran el 4-etil-6-metil-dibenzotiofeno, el 2,4,6-trimetil dibenzotiofeno y 4,6-dietildibenzotiofeno (véase tabla I-3). Algunos investigadores[7-9]

opinan que mientras más grandes sean las cadenas en las posiciones 4 y/o 6, mayor será la dificultad para remover estos compuestos. A futuro, las investigaciones tendrán que mirar hacia estos compuestos ya que el petróleo tiende a ser más pesado y la composición de estos compuestos será significativa. Sin embargo, el 4,6-DMDBT sigue siendo la molécula refractaria modelo más representativa del diesel, utilizada en la investigación a nivel mundial.

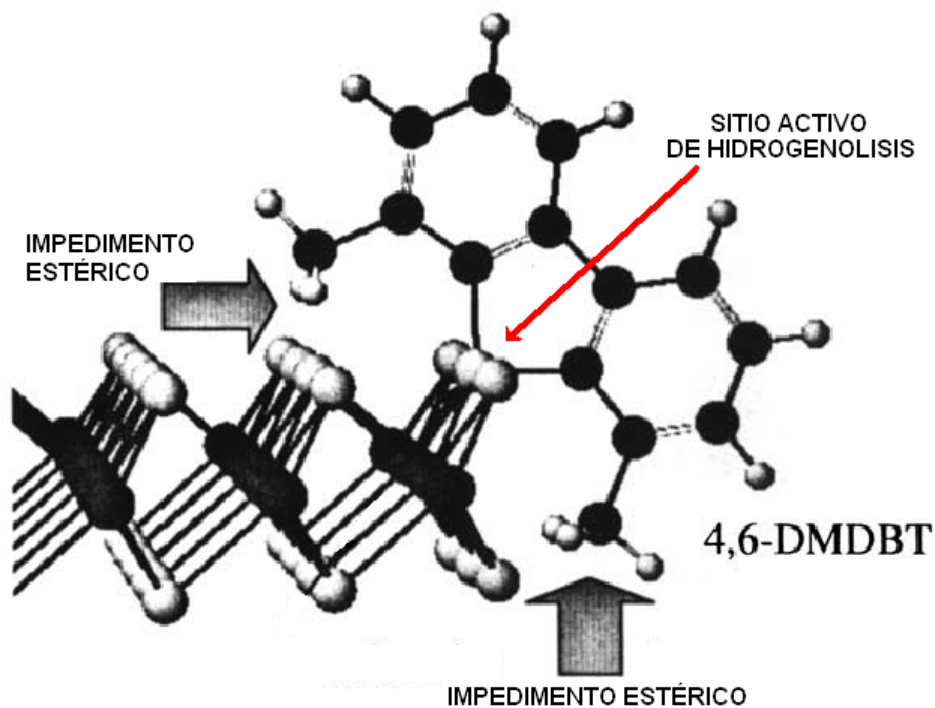
I.3.2. Mecanismo de reacción.

El mecanismo de reacción para la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT es muy similar al descrito para la HDS de DBT. Sin embargo, la quimisorción de la molécula de 4,6-DMDBT ha sido estudiada con más detalle, debido a que la naturaleza de ésta indicará la ruta de reacción que se lleve a cabo. Los dos tipos de quimisorción del 4,6-DMDBT se realizan por la adsorción plana y la adsorción por anclamiento tipo S- μ 3 (véase figura 1.6). El 4,6-DMDBT puede interactuar bien con el catalizador por quimisorción plana, pero la quimisorción de anclamiento de los dialquildibenzotiofenos se dificulta por la coordinación del tipo S- μ 3, debido al efecto estérico de los grupos alquilos. La quimisorción plana se lleva a cabo en sitios activos para la hidrogenación, por lo que la ruta de reacción dominante será la HYD. Y como es de esperarse, si la quimisorción es de anclamiento la ruta de reacción dominante será la DDS[28].

El esquema de reacción sigue las mismas vías de reacción que la hidrodesulfuración del DBT (véase figura 1.7). En la ruta DDS, el 4,6-DMDBT se hidrodesulfura para producir el 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF) como único producto. Por el otro lado, en la ruta HYD, el 4,6-DMDBT se hidrogena parcialmente para formar un compuesto intermediario hidrogenado, el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno (4,6-DMTHDBT); el cual a su vez se hidrogena para formar el compuesto hidrodesulfurado conocido como metilciclohexiltolueno (MCHT) [29].



Adsorción plana (π)



Adsorción de Anclamiento ($S-\mu 3$)

Figura 1.6. Tipos de Adsorción del 4,6-DMDBT, del lado izquierdo se muestra la adsorción plana y del lado derecho se muestra adsorción tipo $S-\mu 3$ [28].

Para este caso, Mochida y col [26] demostraron que, utilizando un catalizador cobalto-molibdeno soportado en alúmina, el 4,6-DMDBT se desulfuran predominantemente por la hidrogenación que por la desulfuración directa, lo cual es diferente al comportamiento de este catalizador en la HDS de DBT. Lo antes dicho se justifica con los estudios hechos por el equipo de Ma[27], quienes mediante simulaciones por computadora demostraron que en la ruta de reacción de la hidrogenación se favorece la desulfuración de los compuestos refractarios. Esto se debe a la disminución del efecto estérico por el aumento en la densidad electrónica sobre el átomo de azufre, provocando el debilitamiento del enlace C-S de la molécula.

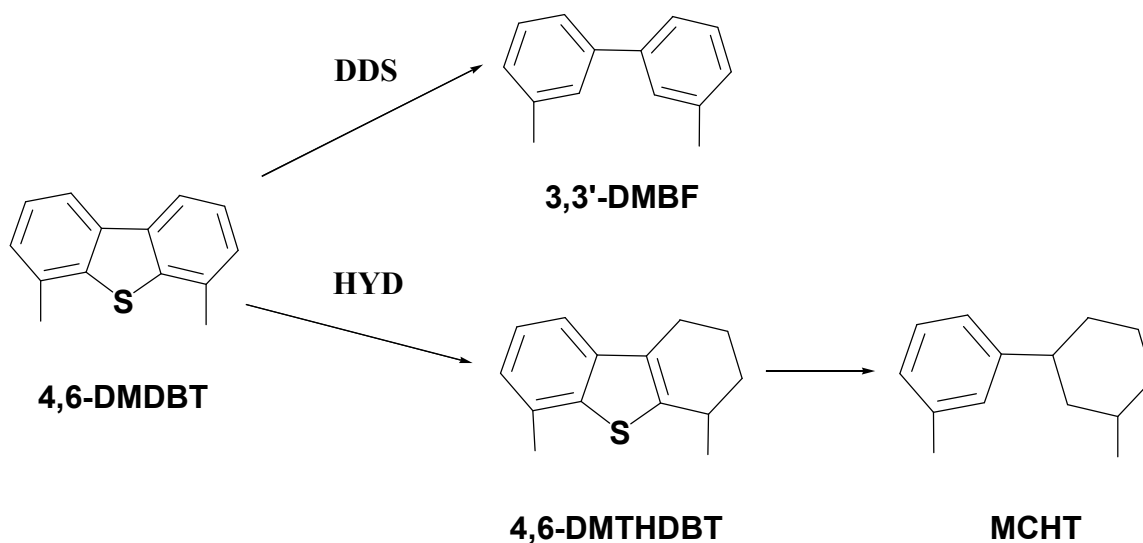


Figura 1.7. Ruta de reacción de la HDS del 4,6-DMDBT, propuesto por Bataille[24].

Se han hecho muchos estudios complementarios para tratar de explicar porque esta reacción es mucho más lenta que la del DBT. Entre estos estudios se reporta que el 4,6-DMDBT puede ser absorbido sobre el catalizador a través de los electrones π en los anillos aromáticos, más fuertemente que los del DBT[25].

También, se ha sugerido que la reacción de hidrogenación del compuesto intermediario 4,6-DMTHDBT es muy lenta debido a su gran estabilidad, y por lo tanto, es el paso limitante de la reacción[30].

Actualmente, estos puntos de investigación siguen bajo debate.

Capítulo II

Antecedentes

Bibliográficos

II. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

II. 1. INTRODUCCIÓN.

Los catalizadores industriales de hidrotratamiento se componen de sulfuro de molibdeno, MoS_2 promovidos por Co o Ni soportados principalmente en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El uso de la alúmina como soporte se debe a que sus propiedades texturales y mecánicas son las más adecuadas para su uso industrial, además de su relativo bajo costo. Otro factor importante es su habilidad para facilitar la regeneración del catalizador después de usos intensivos bajo las condiciones de hidrotratamiento.

La información estructural de los catalizadores de hidrotratamiento ha sido interpretada en muchas ocasiones en términos de muchos modelos. A continuación se explicarán los modelos propuestos para los catalizadores de los sulfuros de Co-Mo y Mo soportados en alúmina y sus precursores óxidos, tomando en cuenta a aquellos más relevantes en la época actual o que hayan generado acuerdo entre autores[6].

II.2. Catalizadores de sulfuros de molibdeno soportados en alúmina.

II.2.1. ESTADO ÓXIDO.

Se ha observado que las estructuras presentes en los catalizadores sulfurados están relacionados con las de sus precursores en el estado oxido del catalizador. Por lo que, la naturaleza y las propiedades químicas de estos precursores son relevantes para entender su actividad en las reacciones de hidrotratamiento. Usualmente los catalizadores se calcinan a temperaturas entre 400 y 600°C antes de ser sulfurados. Estas temperaturas son lo suficientemente altas para asegurar una completa descomposición de las sales metálicas usadas en la impregnación, pero suficientemente bajas para prevenir reacciones indeseadas en el estado sólido. Otros factores importantes en el proceso de calcinación son: la rapidez de calentamiento, el tiempo que se mantenga el sólido en la temperatura final, las condiciones de flujo y la humedad del gas usado[6].

La fuerte interacción entre el molibdeno y la alúmina se explicó como el resultado de la formación de una monocapa de un óxido de molibdeno sobre la superficie de alúmina[74]. Esto se confirmó por un estudio termodinámico realizado por Lim y Weller [30], Estudios posteriores mostraron evidencia de que existen unidades deformadas de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ sobre la superficie de la alúmina. Dicho anión consiste de un octaédro de orilla-compartida, lo cual esta en concordancia con la existencia de molibdeno en coordinación octaédrica. También se ha demostrado, que en estos catalizadores existen dos tipos de especies de molibdeno presentes: 1) una especie de monocapa con una fuerte interacción con la alúmina, y 2) una especie de bicapa con una interacción mucho menor con la alúmina. Dichas especies no se forman aleatoriamente, según Topsoe y col [6]. Esto se debe a que la interacción del molibdeno con los hidroxilos de la superficie de la alúmina es selectiva hacia los grupos más básicos. Además, a bajas concentraciones de molibdeno en este tipo de sitios, se forman especies de coordinación tetraédrica. Por lo tanto, concluyen que para contenidos típicos de molibdeno en los catalizadores, las estructuras con dos o más capas son dominantes.

Tabla II-1. Especies del óxido de molibdeno presentes en la solución de impregnación, en el seno del óxido y en los catalizadores[75].

	pH = 3.9	pH = 5.6	pH = 9.0
Solución de Impregnación	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$	$[\text{MoO}_4]^{2-}$
Seno del Óxido seco			$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$
Seno del óxido calcinado			$[\text{MoO}_4]^{2-} > [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$
Catalizador seco		$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} > [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$	$[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-} > [\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$
Catalizador calcinado		$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} > [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ $> \text{MoO}_3 > [\text{MoO}_4]^{2-}$	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} > [\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ $> \text{MoO}_3 > [\text{MoO}_4]^{2-}$

En un estudio reciente, Guevara-Lara y col[75] realizaron un estudio sobre catalizadores NiMo soportado en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (5%mol) donde mostraron la importancia del pH de la solución de impregnación para la formación de especies superficiales de óxido de molibdeno y de níquel. En la Tabla II-1 se muestran las especies del óxido de molibdeno

presentes en la solución de impregnación de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, en el óxido másico NiMoOx y en los catalizadores sin y con calcinación de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Cuando la impregnación fue hecha con una solución de $\text{pH}=5.6$, las especies de la solución se conservaron en contacto con el soporte. Por otro lado, durante la impregnación con una solución a $\text{pH}=9$ se observaron especies de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$. En este caso los autores sugieren que las especies monoméricas de $[\text{MoO}_4]^{2-}$ de la solución a $\text{pH}=9$ e polimerizan al entrar en contacto con el soporte para formar cúmulos de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{Mo}_8\text{O}_{26}]^{4-}$ y durante este proceso de polimerización el Ni entra en contacto próximo con las especies de molibdeno, así el catalizador es más activo si el catalizador es activado si una calcinación previa.

II.2.2. PROCESO DE SULFURACIÓN.

La etapa de activación o sulfuración es donde se transforma el catalizador de su forma óxido a la forma sulfurada. El soporte por sí solo puede acelerar o desacelerar el proceso de sulfuración, además de determinar el estado final de dispersión y algunas veces de la fase química [6].

Hay muy pocas investigaciones en el papel que juega la activación en catalizadores de Mo usando diferentes soportes. Independientemente del soporte, el estado inicial de los catalizadores se compone de entidades dispersas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ sobre la superficie del soporte y al final se forman especies de MoS_2 de tamaños que oscilan desde los 100 a 200 átomos de molibdeno.

La fase química del Mo de la sulfuración fue objeto de debate. Los dos puntos de vista que se debatieron fueron: 1) Que existe solamente una sulfuración parcial y por lo tanto hay formación de especies oxisulfuros de Mo, y 2) que se lleva a cabo la sulfuración total dando lugar a la fase MoS_2 . Actualmente, se acepta la teoría de que la sulfuración del óxido de molibdeno se lleva a cabo completamente.

El estudio del efecto de la temperatura en el proceso de sulfuración concluye que es muy difícil la observación de cristales de sulfuros de Mo debajo de los 300°C, pero se cree que se forman especies oxisulfuros de Mo. A temperaturas intermedias se forman especies amorfas de MoS₃, y por último a temperaturas mayores a 300°C, se ha observado que el MoS₂ forma estructuras laminares[30].

II.2.3. ESTADO SULFURADO.

Se ha discutido mucho sobre la naturaleza sobre los sitios catalíticos sin llegar a alguna conclusión, por lo que en algunas referencias se toma un modelo simplificado de la estructura del MoS₂. El MoS₂ es una estructura hexagonal, en donde se cree que las orillas expuestas ($\bar{1}010$ o $10\bar{1}0$) son las que contienen los centros catalíticos. Estos sitios deben ser capaces de activar los anillos aromáticos para llevar a cabo su posible hidrogenación, además de adsorber y de disociar hidrógeno, y por último deben retener átomos de azufre de la molécula adsorbida.

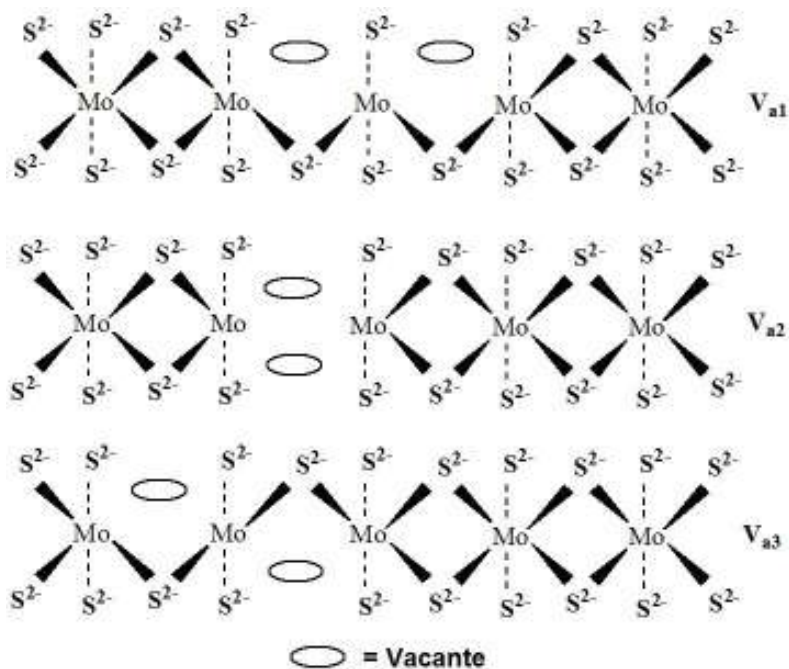


Figura 2.1. Centros catalíticos con dos vacantes de azufre.

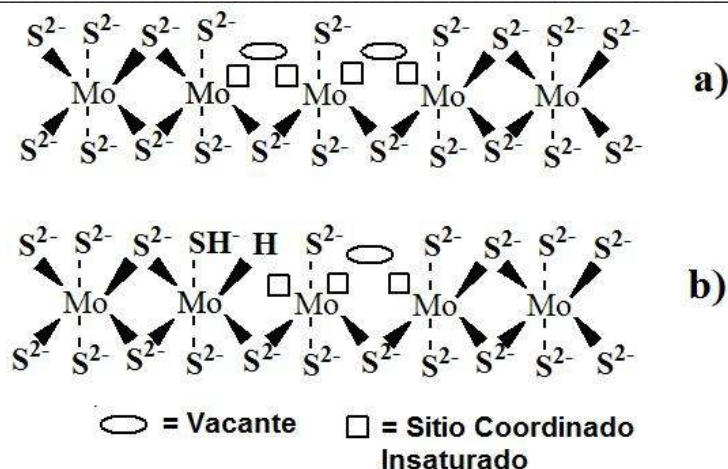


Figura 2.2. Tipos de centros catalíticos de las dos rutas de reacción[25].

Se considera que el centro catalítico debe contener al menos dos vacantes (o huecos) y un átomo de azufre cercano en las orillas expuestas, en la figura 2.1 se muestran las estructuras que son más fáciles de obtener, de acuerdo con Byskov[citado en referencia 25].

En condiciones de reacción, se considera que la reacción de tipo E2 (DDS) requiere un sitio vacante como se muestra en la figura 2.2.a, mientras que la hidrogenación requiere el mismo tipo de sitio con hidrógeno disociado disponible (véase Figura 2.2.b). El sitio hidrogenante debe entregar al menos dos átomos de hidrógeno[25].

II.3. Catalizadores de sulfuros de molibdeno en otros soportes.

El estudio de las especies sulfuradas del molibdeno en soportes diferentes a la alúmina representa un gran reto para ser caracterizada por algunas técnicas. Sin embargo, se han estudiado las fases oxidadas para tratar de explicar las causas por las que las fases sulfuradas pueden ser más activas en algunos casos. A continuación se explicará la interacción de las fases oxidadas del molibdeno, Mo, y algunos soportes diferentes de la alúmina.

II.3.1. Titania.

Antes de 1991, se ha reportado [76] que los catalizadores de MoS_2 soportados en TiO_2 presentan actividades de hidrodesulfuración e hidrogenación tres veces más grandes que los soportados en alúmina con el mismo contenido metálico por nm^2 . Sin embargo, sus propiedades texturales restringían su uso. En la última década, se desarrollaron nuevos métodos de preparación que proporcionaron mejores propiedades texturales a la titania, dirigiendo de nuevo la atención de los investigadores al estudio de este óxido. Por ejemplo, los métodos de sal fundida[77] y de “pH-swing”[78] proporcionaron óxidos con áreas superficiales superiores a $100\text{m}^2/\text{g}$, permitiendo el estudio de actividades catalíticas con contenidos de molibdeno superiores al 6% en peso.

Recientemente con el desarrollo de nuevos materiales de titania, Dzwigaj y col [32] analizaron la influencia del área superficial en las propiedades de las fases del MoS_2 soportado en titania. Los estudios de los sólidos calcinados en aire después de la impregnación de Mo revelaron que existe la formación de especies de grupos dioxo de oxomolibdato, MoO_{2t} (véase figura 2.3). Estas especies predominaron en las superficies con concentraciones muy bajas de Mo, menores a 5 átomos de Mo/nm^2 . Al incrementar la cantidad de Mo en el sólido, la fase MoO_{2t} no existió y dominó la fase MoO_3 . En el caso de dos impregnaciones sucesivas de Mo, se llegó a observar que incluso la fase MoO_{2t} que existía de la 1ª impregnación llegó a transformarse en la fase MoO_3 .

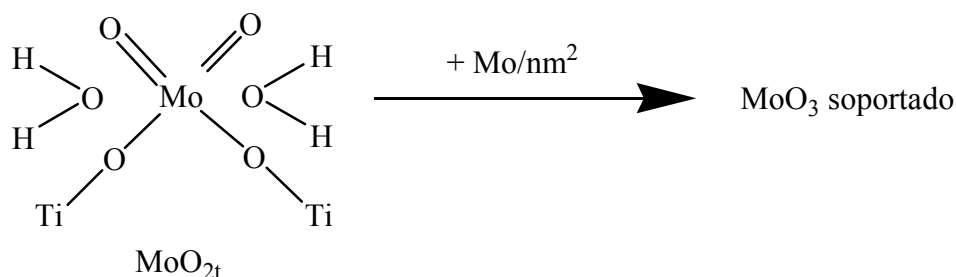


Figura 2.3. Esquema de la especie dioxo de oxomolibdato[32].

Por lo tanto, las muestras con una mayor cantidad de Mo al ser sulfuradas mostraron una menor actividad catalítica que los catalizadores con una menor cantidad de Mo, debido a la acumulación de Mo y la formación de las especies MoO_3 . Esto concluye que un soporte que cuente con una mayor área superficial será capaz de dispersar de mejor manera a la fase activa.

II.3.2. Sílica-Alúmina, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores de molibdeno soportados en los óxidos mixtos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ han sido estudiados por algunos autores. De dichos estudios se sabe que la estructura de la fase MoO_3 y la dispersión de molibdeno están en función de la composición del soporte. Esta última disminuye con el aumento de SiO_2 en el soporte, debido al decremento en la disponibilidad de los grupos hidroxilos activos, los cuales son responsables de la pobre dispersión, ya que el molibdeno interactúa con los grupos hidróxilos básicos disponibles en la superficie del soporte[33].

II.3.3. Titania-Alúmina, $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Una de las alternativas para aprovechar y mejorar las propiedades químicas y texturales de la titania, fue la síntesis de un óxido mixto, entre los cuales sobresale la $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, debido a que como soporte de catalizadores de hidrogenación e hidrodesulfuración de DBT y sus alquilderivados promueve una alta eficiencia. Por esta razón, este óxido binario ha sido objeto de numerosas investigaciones para explicar sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, Xiexian y col realizaron estudios de TPR en este sistema demostrando que el consumo de H_2 aumento con el contenido de TiO_2 , lo cual sugirió que el molibdeno ayuda a la titania a reducirse a un estado de baja valencia que un catalizador soportado en Al_2O_3 . Además, concluyeron que las interacciones soporte-metal eran débiles sobre los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ [35].

Por otro lado, Zhaobin y col [36] concluyeron que la presencia de Ti sobre la superficie de la alúmina disminuye la interacción entre el MoO_3 y el soporte.

Posteriormente, Ramírez y col [37] consideraron un amplio rango de composiciones de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ como soporte para el MoO_3 . En los soportes con bajos contenidos de TiO_2 , se sugiere que los iones de titanio se enlazaran preferentemente mediante puentes Al-O-Ti y a contenidos de titanio más altos se observa la existencia de enlaces Ti-O-Ti .

En un estudio de XPS[38], antes y después de sulfurar se sugirió que la interacción entre las especies de molibdeno y la alúmina son más fuertes que las del molibdeno y la titania-alúmina, debido a que existe una menor relación $\text{Mo}^{4+}/(\text{Mo}^{4+} + \text{Mo}^{6+})$, además de que indican que no todo el molibdeno se sulfura hacia MoS_2 en la superficie de los catalizadores. También sugirieron que la reducibilidad de las especies de molibdeno del estado oxidado al estado sulfurado en titania-alúmina es más grande que las especies en alúmina y por consiguiente el número de sitios activos se incrementa en la superficie de titania y titania-alúmina, siendo estas las razones de las altas actividades de los catalizador Mo/TiO_2 y $\text{Mo}/\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En el rubro de los óxidos mixtos de titania-alúmina, Vrinat y col[49] observaron que en catalizadores CoMo soportados en este óxido, también se formó CoMoO_4 debido a la acidez del soporte. Delmon y col emplearon diferentes técnicas para evaluar las actividades de HDS y HYD sobre catalizadores usando soportes preparados por técnicas de precipitación e impregnación. Observaron que el tipo de especies presentes Mo^{6+} sobre el sistema catalítico depende de la cobertura por TiO_2 . El Mo soportado en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ es más reducible y sulfurable comparado con la Al_2O_3 , pero el comportamiento es intermedio entre TiO_2 y Al_2O_3 puros. No hay un acuerdo completo sobre las actividades, todos están de acuerdo en que los catalizadores soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ son más activos que los soportados en Al_2O_3 , pero difieren en la composición de TiO_2 en el soporte donde la máxima actividad ocurre[35]. Los catalizadores de Mo depositados en titania-alúmina demuestran tener actividades superiores que los depositados en alúmina pero menores que en la titania. La distribución de productos son similares en titania-alúmina y en titania, teniendo una mayor actividad hidrogenante que el soportado en alúmina (50% mas selectivo) [38].

II.3.4. Titania-Circonia, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

En la literatura hay un considerable interés sobre los óxidos mixtos titania-circonia como soporte de catalizadores para la HDS. Daly y col. [39] encontraron que este óxido tiene altas áreas superficiales que sus contrapartes titania y circonia puras. Observaron que la interacción Mo-soporte es más débil en este soporte que en la alúmina, porque los sitios coordinados insaturados son más fáciles de formar en este soporte que en la alúmina y que además presentan una mayor concentración en este óxido mixto. Por otra parte, Weissman y col[40] afirmaron que el tamaño de cristal pequeño de MoS_2 lleva a un mayor número de sitios coordinados insaturados o vacantes aniónicas, las cuales fueron responsables de que los catalizadores presentaran altas actividades. También presentaron una rápida desactivación en comparación con la alúmina, debido a la presencia de sitios ácidos fuertes que promueven la deposición de coque. En un estudio aparte, se encontró que los catalizadores de Mo con una carga metálica de 12%wt resultaron tener las mejores actividades de HDS y HYD en comparación con diferentes cargas metálicas usando el mismo soporte[33].

Posteriormente, Miciukiewicz y col. [41] prepararon catalizadores con una carga de 12%wt. de Mo. Ellos reportaron que las especies dispersas de Mo sobre el óxido mixto pueden ser especificadas como especies de Mo polimerizadas con esta carga metálica.

Por otro lado, mediante la técnica de XPS se caracterizó al MoO_3 depositado en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. En este estudio se explicó que debido a una mayor deficiencia de electrones en los sitios Zr esto permite una coordinación con una terminal Mo-O del MoO_3 . Como los grupos hidroxilos se encuentran en su mayoría en la titania estos tenderán a coordinarse con el centro del Mo, dando origen a una especie bidentada como se muestra en la figura 2.4. También se concluyó que la dispersión homogénea del Mo en la superficie se debe a la misma contribución de las especies Ti^{4+} y Zr^{4+} [42].

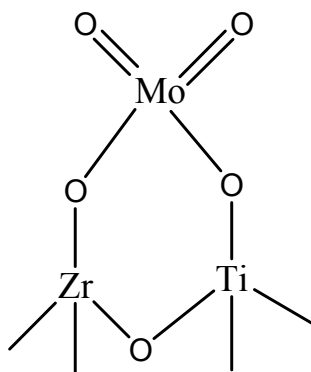


Figura 2.4. Especie bidentada del óxido de Molibdeno soportado en titania-circonia.

Últimamente, Murali y col[33] estudiaron el efecto de la composición de circonia en este óxido mixto usando una carga metálica de Mo constante de 12%wt. Ellos encontraron la inexistencia de la fase MoO_3 en ninguna de las composiciones de circonia-titania lo que indica que Mo esta bien disperso sobre este óxido mixto.

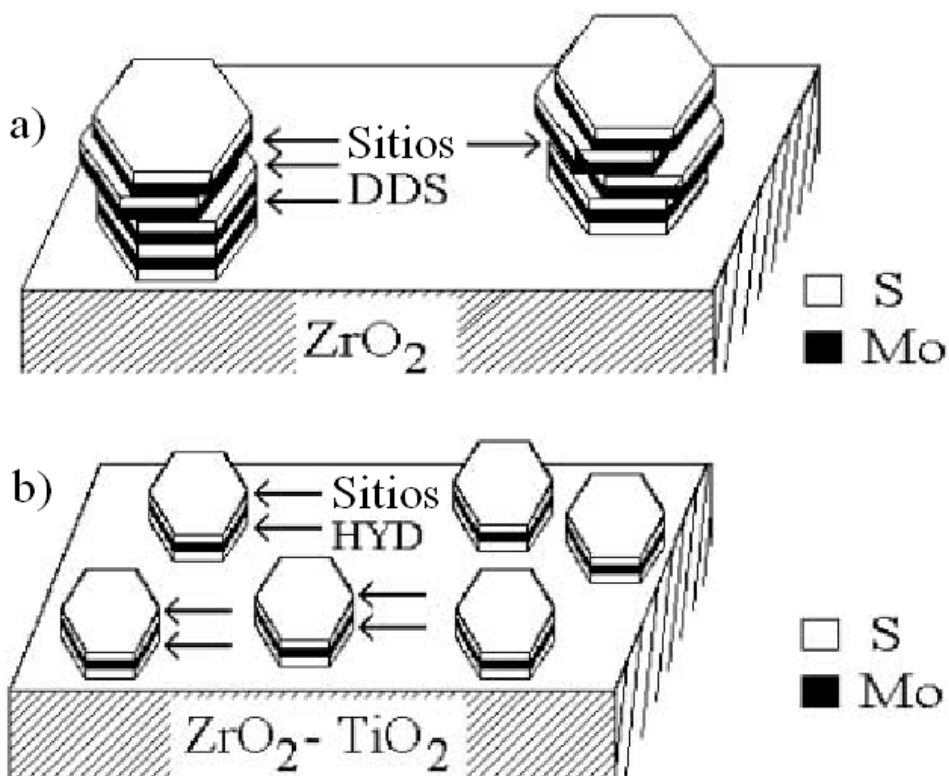


Figura 2.5. Modelos propuestos para los catalizadores MoS_2 soportados en: a) ZrO_2 y b) $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Recientemente, Barrera y col[59] explicaron la actividad de los sulfuros de molibdeno en la titania-circonia a partir de los modelos propuestos por Nishijima y col[81]. La primera hipótesis que plantearon fue que con un alto grado de apilamiento de cristales de MoS_2 , podría haber un aumento en el producto de la vía de reacción DDS (véase figura 2.5a), y por otra parte, un bajo grado de apilamiento de cristales de MoS_2 en el soporte puede promover la vía de reacción de hidrogenación (véase figura 2.5b). Por lo tanto, a partir de las selectividades obtenidas de las reacciones de HDS de DBT, concluyeron que la titania promovió un aumento en la selectividad hacia los productos hidrogenados, debido a la formación de estructuras cristalinas de MoS_2 de bajo grado de apilamiento sobre la superficie de la $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

II.3.5. Algunos estudios de la especies sulfuradas de Mo.

Todavía no se ha explicado con mucha claridad cuales son las especies oxidadas depositadas en todos los soportes antes mencionados. En la mayoría se ha concluido que las especies depositadas son MoO_3 , pero existe la ambigüedad de que en otros soportes ni siquiera se observa dicha fase. Esto se debe a que los óxidos de molibdeno pueden ser tan pequeños y tan bien dispersados que llegan a ser indetectables para algunas técnicas de caracterización. Por lo tanto, la caracterización de los sulfuros de Molibdeno soportadas en estos óxidos es insuficiente, por lo que no hay mucha información en este rubro. Una de las técnicas que ha aportado información estructural de la fase MoS_2 sobre la superficie de los catalizadores es la microscopia electrónica de transmisión de alta resolución, HRTEM.

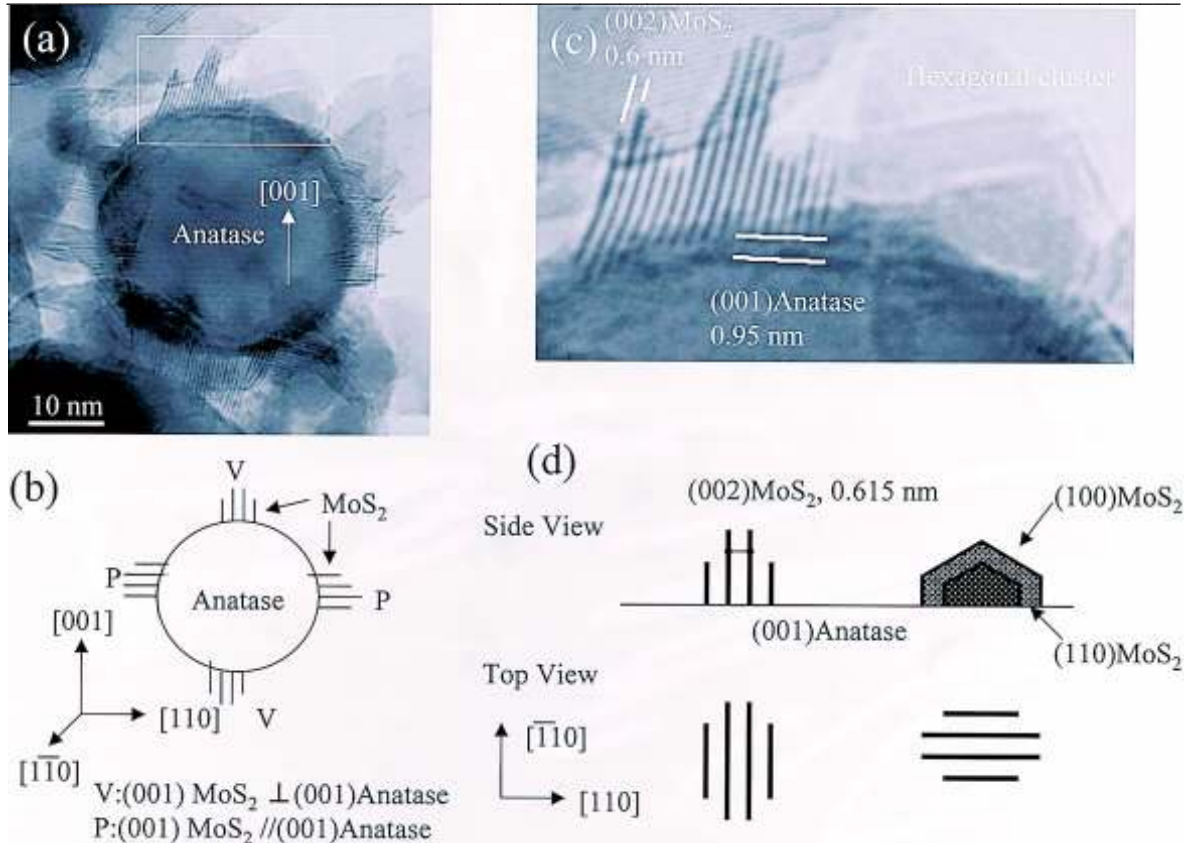


Figura 2.6. Micrografías de HRTEM. (a,c) micrografías de MoS₂ y (b,d) representación esquemática del MoS₂[tomadas de la referencia 45].

Por ejemplo, Sakashita y col [43], en el año 2000, hicieron observaciones de microestructuras de cristales de MoS₂ soportados en titania cristalina en fase anatasa mediante la técnica de HRTEM. Ellos encontraron que las partículas cristalinas de MoS₂ formadas en la superficie de la titania tienen una morfología de medio hexágono asignado a la dirección (100) de la anatasa (véase figura 2.6 tomada de la referencia). Por lo tanto, concluyeron que la orientación y la forma de las partículas de MoS₂ pueden ser afectadas de acuerdo al óxido que se use como soporte, además de ser responsables de las altas actividades de los catalizadores soportados.

II.4. Catalizadores de sulfuros de cobalto-molibdeno soportados en alúmina.

II.4.1. Modelo de la fase sulfuro de cobalto-molibdeno, *Co-Mo-S*.

En 1984, Topsøe y col [6] pudieron llevar a cabo la observación directa de la fase Co-Mo-S presente en los catalizadores Co-Mo, mediante el uso de la espectroscopía Mössbauer *in-situ*, utilizando como técnicas auxiliares la espectroscopía de absorción de Rayos X extendidos y la espectroscopía infrarroja. Estos estudios dieron la información suficiente y detallada de la estructura para correlacionarlos con el efecto de promoción, observado en la reacción.

La fase Co-Mo-S demostró ser como las estructuras del MoS₂ con los átomos promotores de Co localizados en los bordes u orillas de los cinco pliegues de los sitios coordinados, con una geometría parecida a una pirámide tetragonal, en los planos de la orilla (10 $\bar{1}$ 0) del MoS₂ (ver figura 2.7).

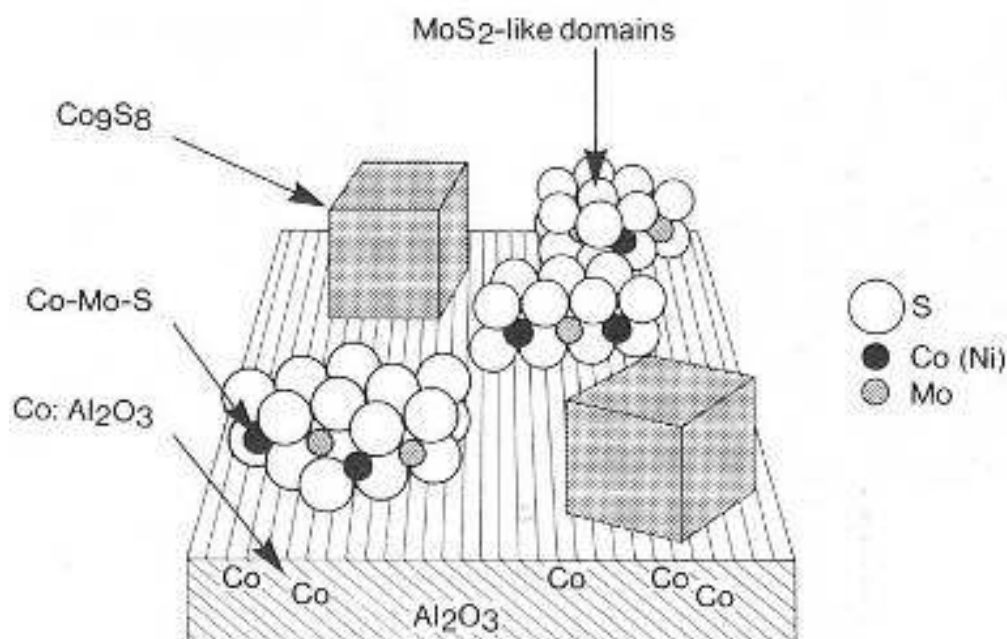


Figura 2.7. Representación de las fases químicas existentes en la superficie de la alúmina en los catalizadores de cobalto-molibdeno.

Los átomos de Co en esta fase, pueden no presentar las mismas propiedades debido a efectos como la geometría de las orillas, las cuales difieren para cada átomo de Co, además de las interacciones Co–Co y cambios en la coordinación del azufre. Pero si se puede asegurar que dichos átomos le proporcionan una gran estabilidad a las láminas gruesas de la fase MoS₂[6].

Las estructuras Co–Mo–S de láminas sencilla y múltiple se han observado dependiendo de la preparación y los parámetros de activación, presencia de aditivos, tipo de soporte, cantidad de metal, entre otras. En el caso de los catalizadores soportados en alúmina, las estructuras de lámina sencilla (llamadas Co–Mo–S Tipo-I) muestran una fuerte interacción con el soporte debido a enlaces Mo–O–Al. Para las láminas gruesas múltiples (llamadas Co-Mo-S Tipo II) estas interacciones son débiles (véase figura 2.8). En los catalizadores soportados en carbón, donde las interacciones son débiles, las estructuras de lámina sencilla pueden también exhibir un comportamiento de Co-Mo-S Tipo II[44].

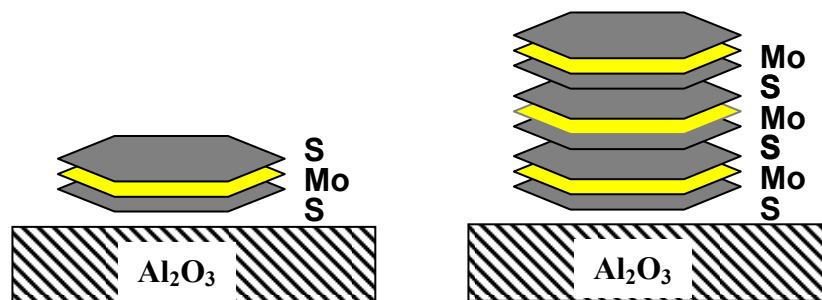


Figura 2.8. Estructuras Co-Mo-S. a) tipo I y b) tipo II.

En estudios realizados *in-situ* se encontró que la alúmina no era inerte y que los iones promotores de Co pueden reaccionar con el soporte y ocupar sitios octaédricos o tetraédricos en la superficie externa o incluso formar CoAl₂O₄ dependiendo de las condiciones de preparación.

Candia y col [45] vieron el efecto provocado por la temperatura de sulfuración en los catalizadores. La naturaleza de la estructura Co-Mo-S cambia de una CoMoS I de baja temperatura con Mo-O-Al como anclas, hacia una fase CoMoS II, la cual presenta una

menor cantidad de anclas Mo-O-Al. La fase CoMoS II resulta ser mucho más activa que la fase CoMoS I. Esta evidencia de interacciones entre la fase activa y la alúmina hizo que los investigadores usen diferentes soportes. Por ejemplo, el uso de carbon, titania ó circonia demostraron una mayor actividad que la obtenida por la alúmina.

Actualmente, el modelo Co-Mo-S es el más aceptado hasta nuestros días, pero todavía se sigue estudiando con mucho cuidado la química de los estados oxidados y sulfurados de las fases presentes en los catalizadores de hidrotratamiento.

II.5. Catalizadores de sulfuros de cobalto-molibdeno en otros soportes.

Como se mencionó antes, la alúmina ejerce mayores interacciones con las fases activas comparado con la sílice, carbon o titania. Dichas interacciones tienen la ventaja de ser estables durante la operación, además de facilitar la redispersión durante la regeneración. No obstante, la mayor desventaja de estas altas interacciones es la formación de la fase menos activa, la Co-Mo-S tipo I. También debido a esto, es muy raro encontrar molibdato de cobalto en la superficie de la alúmina, CoMoO_4 [46].

En el caso de la SiO_2 , la interacción molibdeno-soporte es más débil que la interacción entre el Co y el Mo, originando la formación de molibdatos de cobalto sobre la superficie. Se sugirió que la formación de mayores cantidades de Co_9S_8 que en la alúmina, se debe a que las interacciones débiles dan origen a estructuras de MoS_2 más largas. Dichas estructuras largas tienen menores áreas de orilla disponibles para la formación de la fase Co-Mo-S y de esta manera se justifica el incremento de la formación del sulfuro de cobalto[47]. El mismo efecto se ha observado en catalizadores de Co-Mo-S soportados en carbón. Al igual que en la sílice, se observaron grandes cantidades de Co_9S_8 , además de las fases Co-Mo-S y CoMo_2S_4 . Sin embargo, se llegó a la conclusión, de que estas interacciones débiles dan origen a la formación de las fases Co-Mo-S tipo II en este tipo de soportes. Desafortunadamente, el obtener la fase Co-Mo-S en estos soportes, depende fuertemente del método de síntesis, químicos precursores y técnicas depuradas de sulfuración [6].

II.6 Efecto de promoción del cobalto en el catalizador de MoS₂ soportado en alúmina.

Bataille y col. [24] estudiaron catalizadores de MoS₂ y Co-Mo soportados en alúmina. En dicho estudio, el 4,6-DMDBT fue más reactivo que el DBT en los catalizadores de MoS₂, debido a la alta velocidad hidrogenante que presentan estos catalizadores. El catalizador CoMo fue mucho más activo que el MoS₂ para la HDS de DBT con un efecto de promoción de alrededor de 20. Esto se debe a que el efecto de promoción fortaleció la vía de reacción de la desulfuración directa para el DBT, y en consecuencia, la vía hidrogenante obtuvo un efecto de promoción muy pequeña.

Una de las hipótesis planteadas por esos autores, es que el promotor disminuye la fuerza del enlace entre el molibdeno y el átomo de azufre de la molécula adsorbida, y paralelamente el debilitamiento de los enlaces con los átomos de azufre del propio sulfuro, debido al aumento de densidad de carga en dichos átomos de azufre. Además, esto hace que los iones S²⁻ de azufre sean más básicos. Esto trae una consecuencia sobre la reactividad del DBT y del 4,6-DMDBT, así como en la distribución de productos. Por ejemplo, la distribución de productos DDS/HYD obtenidos de la HDS de DBT con un catalizador sin promotor es muy similar a la obtenida con un catalizador promovido en la HDS de 4,6-DBT.

El principal efecto del promotor es el de incrementar la velocidad de la vía de reacción de la DDS. Esto se explica de la siguiente manera: si se asume que el anclamiento del enlace C-S ocurre a través de un mecanismo de eliminación. Este mecanismo incluye el ataque a un átomo de hidrógeno por el anión sulfuro que actúa como un sitio básico. Entonces, si el promotor fortalece la basicidad de los aniones sulfuros debería favorecerse el anclamiento C-S. El efecto es espectacular en el caso del DBT dado que no hay restricciones por impedimento estérico.

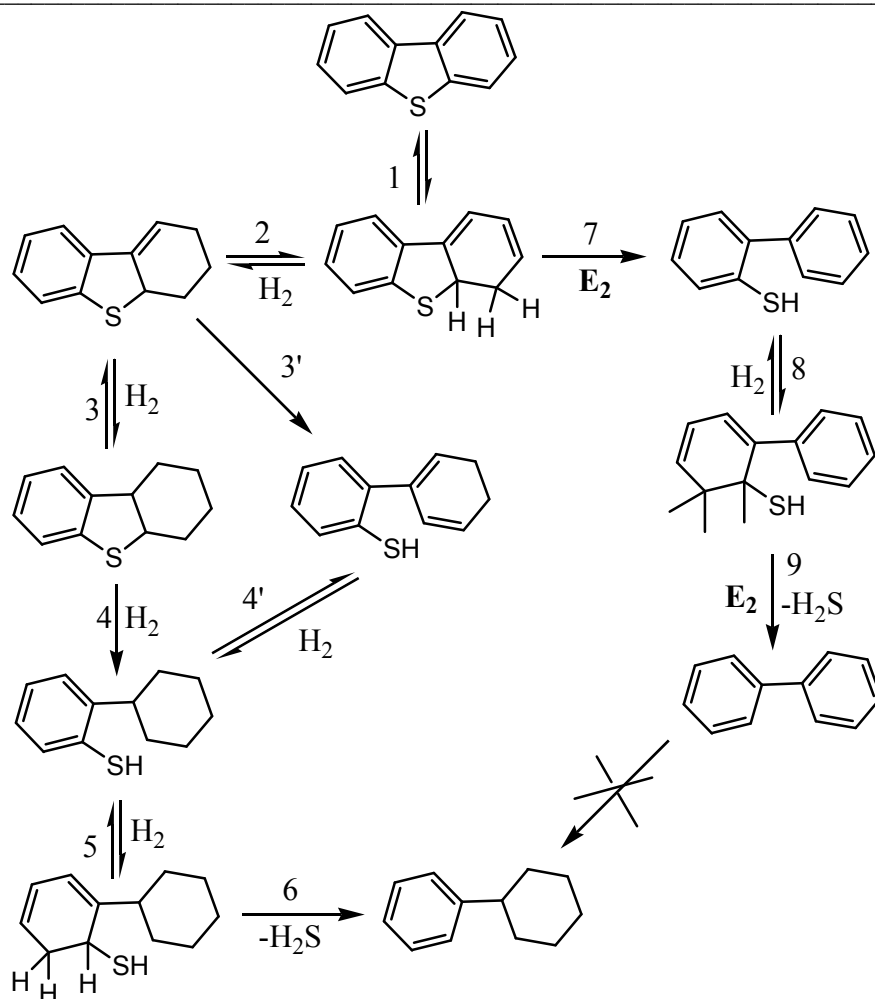


Figura 2.9. Ruta de reacción para la HDS del DBT[24].

En los catalizadores sin promotor las reacciones de anclamiento del enlace C-S en la HDS de DBT parecieron ser más lentas que las reacciones de hidrogenación, lo que indica que el paso 7 de la figura 2.9 es lenta.

Como la vía HYD fue predominante, una gran cantidad de compuestos hidrogenados intermediarios son detectados, esto significa que el paso 4 es también relativamente lento comparado con el paso 2. En el caso del 4,6-DMDBT es aún más lento dado que esto se amplifica debido al efecto estérico de la molécula que impide el anclamiento.

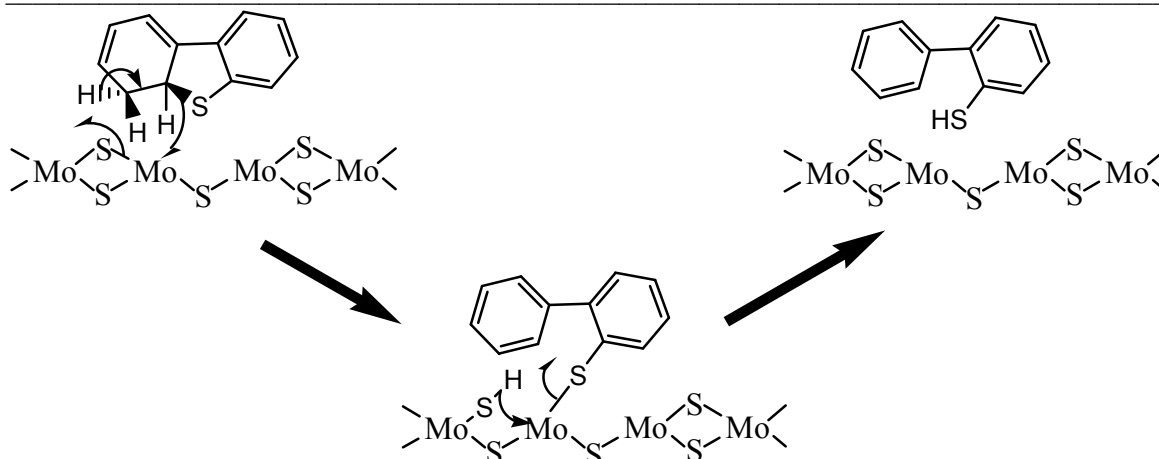


Figura 2.10. Mecanismo del anclamiento del enlace C-S en la vía DDS en un catalizador MoS_2 .

Cuando el promotor se adicionó al Mo la vía DDS llega a ser predominante para el DBT y por lo tanto la cantidad de compuestos hidrogenados intermedios es mucho menor que en el Molibdeno. De todo esto, se concluye que para el DBT el anclamiento del enlace C-S a la superficie catalítica no es un paso limitante de la reacción, al igual que para el 4,6-DMDBT debido al impedimento estérico.

La razón de que en ambos casos el anclamiento C-S sea tan lento, comparados con los pasos hidrogenantes con DBT sobre los catalizadores promovidos, es que la velocidad de anclamiento llega a ser tan grande que los pasos de hidrogenación se vuelven en pasos limitantes para la HDS.

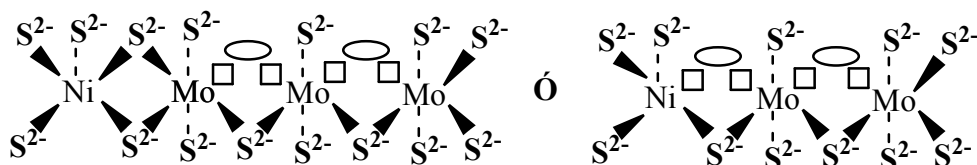


Figura 2.11. Posibles centros promovidos para el anclamiento del enlace C-S.

Con todo lo anterior se concluye que un centro activo donde se lleva a cabo el anclamiento del enlace C-S en un catalizador promovido debe contener al menos un átomo promotor en la vecindad del anión sulfuro (figura 2.11)[24].

II.7. Efecto de promoción del cobalto en el catalizador de MoS_2 en otros soportes.

Se demostró que los catalizadores de Mo soportados en titania o circonia poseen actividades de HDS e HYD mayores que los soportados en la alúmina. Sin embargo, la sinergia entre el Co y el Mo en catalizadores preparados convencionalmente son menores que sus homólogos en alúmina.

Cid y col[48] observaron que en los catalizadores Co-Mo soportados en SiO_2 presentan un bajo efecto de promoción debido a la disminución en la formación de la fase Co-Mo. Hay muchas teorías que tratan de explicar este fenómeno. Veen y col [51] compararon varios catalizadores CoMo/A y CoMo/ SiO_2 y concluyeron que la interacción débil Mo-soporte o la acidificación del soporte favorece la formación de CoMoO_4 en la calcinación, dando como resultado fases Co_9O_8 pobremente activas después de la activación.

Posteriormente, Ji y col [50] estudiaron una serie de catalizadores de Mo y CoMo soportados en alúmina, circonia y titania. En este trabajo concluyeron que las actividades catalíticas del sulfuro de Molibdeno soportado en titania siguió este orden de mayor a menor: $\text{MoS}_2/\text{TiO}_2 > \text{MoS}_2/\text{ZrO}_2 > \text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$. Además, el efecto del promotor del cobalto fue más alto en el catalizador soportado en alúmina con respecto a los demás, los cuales presentaron el mismo efecto de promoción.

En el rubro de los óxidos mixtos de titania-alúmina, Breyse y col observaron que en catalizadores CoMo soportados en este óxido, también se formó CoMoO_4 debido a la acidez del soporte[49].

En el rubro del óxido mixto circonia-alúmina, Flego y col. [52] reportaron que los catalizadores de Molibdeno soportados en $ZrO_2-Al_2O_3$ mostraron altas actividades comparadas con los soportados en Al_2O_3 . Por otra parte, Murali y col [33] examinaron Mo y CoMo soportado en $ZrO_2-Al_2O_3$ en una serie de catalizadores conteniendo de 0 a 14 % en peso de Molibdeno y encontraron que el catalizador con un contenido de 8% era el óptimo. Ambos Mo and CoMo soportados en $ZrO_2-Al_2O_3$ exhibieron altas actividades comparadas con la alúmina, pero el efecto del promotor es mínimo. La variación de la composición del soporte indica que la $ZrO_2-Al_2O_3$ (1:1) da una máxima actividad para las funcionalidades de HDS y HYD.

Actualmente, los trabajos de investigación se enfocan en mejorar los métodos de síntesis de catalizadores promovidos con cobalto o níquel para aumentar el efecto de promoción en los catalizadores soportados en óxidos distintos a la alúmina.

II.8. DEFINICIÓN DEL PROYECTO

II.8.1. PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO.

Los estudios acerca de la remoción de compuestos refractarios como el 4,6-dimetildibenzotiofeno en el diesel se enfocan en el desarrollo de catalizadores con mayor actividad hidrodesulfurante que puedan ser empleados satisfactoriamente bajo concentraciones menores de 500 ppm de azufre. Se ha efectuado, principalmente, el análisis de las fases activas del molibdeno soportado en diferentes óxidos binarios, así como el efecto que proporciona la adición de un promotor, como es el cobalto. También se analizan diferentes métodos de síntesis para proporcionar mejores propiedades texturales y mecánicas a los óxidos binarios. Actualmente, no se ha estudiado el efecto que podría proporcionar la deposición de un óxido mixto, como la titanía-circonia, en la superficie de un soporte comercial basado en la alúmina, que cuente con las características texturales y catalíticas necesarias para su inmediata aplicación industrial.

II.8.2. JUSTIFICACIÓN DEL PROYECTO .

La industria petrolera se está enfrentando al reto de obtener combustibles de mayor calidad en corto tiempo, como resultado, deberá disminuirse el contenido de compuestos azufrados en el diesel. En éste rubro se sitúa este proyecto de investigación con el propósito de contribuir en el desarrollo de catalizadores más activos y selectivos en condiciones de bajas concentraciones de azufre.

II.8.3. OBJETIVOS DEL PROYECTO

II.8.3.1. OBJETIVO GENERAL.

Evaluar las propiedades catalíticas en la hidrodesulfuración de compuestos refractarios del sistema CoMo que tenga propiedades texturales y mecánicas semejantes a la alúmina, además de tener la actividad catalítica del óxido mixto ZrO_2-TiO_2 .

II.8.3.2. OBJETIVOS PARTICULARES.

1. Evaluar el efecto de la concentración del óxido mixto TiO_2-ZrO_2 en Alúmina comercial en las propiedades fisicoquímicas del soporte.
2. Evaluar el efecto de la concentración del óxido mixto TiO_2-ZrO_2 en Alúmina comercial en las propiedades fisicoquímicas del catalizador de molibdeno
3. Evaluar el efecto de promoción del cobalto en los catalizadores de molibdeno.

Capítulo III

Metodología

Experimental

III. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

III.1. Introducción.

El desarrollo experimental se divide en cuatro secciones: 1) síntesis de soportes, 2) caracterización fisicoquímica de soportes, 3) síntesis de catalizadores y 4) evaluación catalítica en reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

III.2. Síntesis de Soportes.

Se sintetizaron los soportes incorporando la TiO_2-ZrO_2, TZ , por depositación sobre la alúmina comercial, A, utilizando el método de coprecipitación. Se preparó la serie de soportes variando las relaciones molares de TiO_2-ZrO_2 en la alúmina comercial, manteniéndose la relación molar $TiO_2:ZrO_2 = 60:40$ constante [59]. La nomenclatura de los soportes preparados se presenta en la Tabla III-1.

Tabla III-1. Nomenclatura de los soportes y sus composiciones.

Descripción	Soporte	Relaciones Molares			
		TZ/A	T/Z	T/A	Z/A
Alúmina comercial	A	---	---	---	---
Titania-Circonia (60:40)	TZ	---	3/2	---	---
10%mol de TZ depositada en 90%mol de A	10TZ_A	1/9	3/2	1/15	1/22.5
20%mol de TZ depositada en 80%mol de A	20TZ_A	2/8	3/2	1/6.7	1/10
30%mol de TZ depositada en 70%mol de A	30TZ_A	3/7	3/2	1/3.9	1/5.8
40%mol de TZ depositada en 60%mol de A	40TZ_A	4/6	3/2	1/2.5	1/3.75
60%mol de TZ depositada en 40%mol de A	60TZ_A	6/4	3/2	1/1.1	1/1.7
80%mol de TZ depositada en 20%mol de A	80TZ_A	8/2	3/2	2.4/1	1.6/1

La síntesis de los soportes se llevó a cabo como se describe por Daly y col. [39] Se utilizaron: tetracloruro de titanio, $TiCl_4$, Aldrich, como fuente de titanio; cloruro de circonilo, $ZrOCl_2$, Aldrich, como fuente de circonio; la alúmina comercial fue proporcionada por el Instituto Mexicano del Petróleo, soporte industrial MTGS-3246; urea, NH_2CONH_2 , Aldrich (98% de pureza) y agua destilada. En la tabla III-2 se muestran las

cantidades utilizadas de cada reactivo químico para la preparación de 5 g de cada soporte. Los cálculos usados para esta preparación se muestran en el Apéndice A.

Tabla III-2. Cantidades necesarias de reactivos químicos precursores para la preparación de los soportes

Soporte	Reactivos Químicos		
	TCT (ml)	CZTH (g)	A IMP (g)
10TZ_A	0.3	0.64	4.52
20TZ_A	0.7	1.28	4.04
30TZ_A	1.0	1.92	3.55
40TZ_A	1.3	2.58	3.06
60TZ_A	2.0	3.90	2.06
80TZ_A	2.7	5.25	1.04
TZ	3.4	6.63	0.00

El método que se utilizó para la síntesis de los soportes de las alúminas modificadas se describe a continuación:

Parte I :

1. Se pulverizaron los extrudados de alúmina comercial en un mortero.
2. Se tamizaron los polvos en una malla metálica de 100 mesh.

Parte II:

3. En un vaso de precipitados se agregaron 80ml de agua destilada
4. En el vaso se agregó la cantidad de masa necesaria de $ZrOCl_2$ en el mismo vaso y se agitó por 2 minutos
5. Con una jeringa se extrajo el volumen necesario de $TiCl_4$ e inmediatamente se inyectó el $TiCl_4$ a la solución de $ZrOCl_2$ y se agitó por 2 minutos más.

Parte III:

6. En un matraz de 3 bocas como se muestra en la figura 3.1, se colocaron 30g de urea y se agregó 100ml de agua destilada, después se agitó hasta que la urea se disolvió completamente.
7. Después se vertió la solución obtenida en la parte II dentro del matraz y se recuperó lo que quedaba en el vaso con dos dosis de agua destilada de 35ml vertiéndose ambas también dentro del matraz.

8. Se colocó el medidor de pH en una boca del matraz y un termopar en la otra, se cerraron perfectamente las bocas del matraz para evitar la fuga de vapor.

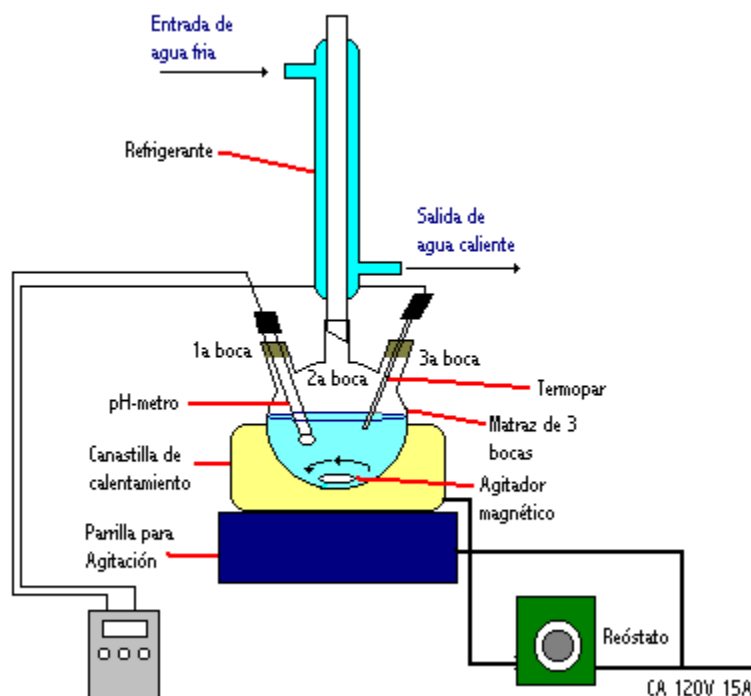


Figura 3.1. Sistema de síntesis para la deposición de titanio-circonio en la alúmina.

9. En la boca del matraz se colocó un refrigerante para asegurar la condensación del líquido que se vaporizó durante el calentamiento.
10. Se calentó el líquido con una rapidez de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los 94°C (Temperatura de ebullición del agua en la Cd. de México), manteniendo una agitación suficientemente fuerte para evitar que los sólidos estén depositados en el fondo del matraz.
11. Se dejó el sistema con agitación por 3 horas a la temperatura de ebullición, cuidando que el pH no rebase el valor de 7.0.

Parte IV:

12. Transcurridas las 3 horas se apagó el sistema de calentamiento y se dejó enfriar el sistema hasta la temperatura ambiente.
13. Se filtró todo el sólido, y al agua filtrada se le agregó nitrato de plata a 0.05N, AgNO_3 , para descartar la presencia de iones cloruro en el líquido.

14. El sólido se volvió a dispersar en 500ml de agua desionizada en un vaso de precipitados
15. Se repitieron los pasos 13 y 14 hasta que no se observaron precipitados en el agua filtrada por la adición de AgNO_3 .
16. El sólido filtrado se colocó en un recipiente de cerámica para su secado y calcinado.
17. El sólido filtrado se secó utilizando una Mufla programada con una rampa de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta los 120°C , y se mantiene esa temperatura por 10 hrs.
18. Para finalizar el sólido seco se calcinó en la Mufla programada con dos rampas de calentamiento de $3^\circ\text{C}/\text{min}$ ambas, la primera desde la temperatura ambiente hasta los 120°C , manteniéndose esa temperatura por 2 horas, y la segunda desde los 120°C hasta los 500°C , manteniéndose la temperatura por 5 horas (véase figura 3.2).

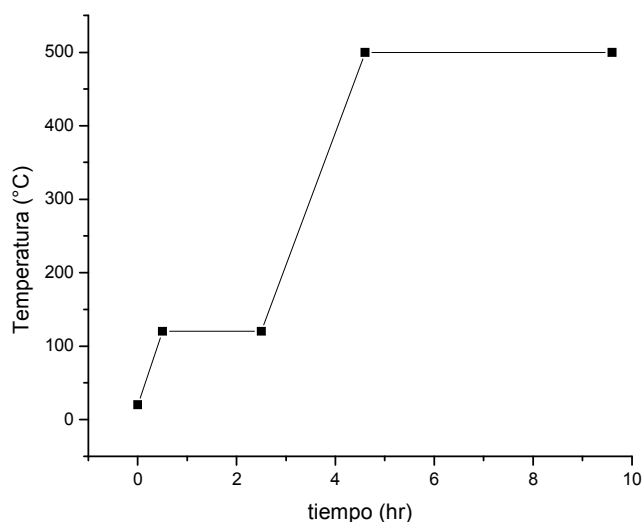


Figura 3.2. Rampa de calentamiento para la calcinación de los soportes sintetizados.

III.3. Caracterización Físicoquímica.

La caracterización físicoquímica es una parte fundamental para la evaluación de las propiedades texturales y estructurales de los sólidos (soportes y catalizadores), para poder

correlacionar éstas con la reactividad y la selectividad en las reacciones químicas. A continuación se detallan las técnicas utilizadas en este trabajo de investigación.

III.3.1. Fisisorción de Nitrógeno.

Esta técnica de caracterización permite determinar las siguientes propiedades texturales: el área superficial, distribución de tamaño de diámetro de poro, volumen total de poro y la forma geométrica del poro, presentes en los materiales sólidos. Las bases teóricas de esta técnica se anexan en el Apéndice B.

En este proyecto de investigación se utilizó un equipo Autosorb Quantachrome para la fisisorción de nitrógeno. Este instrumento se basa en el método volumétrico para realizar las medidas de fisisorción de nitrógeno. Antes de las mediciones de fisisorción, se desorben las moléculas presentes en 0.1 gramos de sólido, calentándolo a 120°C por 8 horas en condiciones de vacío. Se estima que este tratamiento permite eliminar todo tipo de impurezas presentes en la superficie del sólido. En el programa para la adquisición de puntos se pidieron 20 puntos de adsorción y 20 punto de desorción, y en algunos casos se pidieron de 6 a 8 puntos más.

III.3.2. Difracción de Rayos X (XRD).

Esta técnica de caracterización permite determinar la estructura cristalina de sólidos y por lo tanto su fase química. En este trabajo de investigación se utilizó un equipo Siemens D-500 Kristalloflex con radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$ con una longitud de onda $\lambda=0.15406$ nm, utilizando el método de polvos. Para la adquisición del difractograma se realizó un barrido de ángulo 2θ desde 4^{a} hasta 70^{a} con un incremento de ángulo de 0.03° , obteniéndose un total de 2200 puntos por difractograma. Para la asignación de las fases cristalinas encontradas se utilizaron las fichas JCPDS. Véase Apéndice C para leer un resumen de esta técnica.

III.3.3. Termogravimetría y Análisis Diferencial Térmico (TG-DTA).

Mediante esta técnica de caracterización es posible evaluar la estabilidad térmica de un sólido, siguiendo pérdidas de peso por cambios de fase, evaporación, etc. En este proyecto de investigación se utilizó como equipo una balanza termogravimétrica NETZCH modelo STA-409EP. Para la obtención de los termogramas se utilizaron 0.1 gramos por muestra, calentándose con una rapidez constante de 10°C/min desde los 20°C hasta 1000°C. Véase Apéndice D para leer un resumen de esta técnica.

III.3.4. Espectroscopia de Reflectancia Difusa Ultravioleta-Visible (UV-Vis DRS).

Esta técnica de caracterización permite determinar el grado de coordinación de los metales presentes. Se utilizó un equipo Varian Modelo Cary 5E. Para la adquisición del espectro se realizó un barrido de longitud de onda desde 200 nm hasta 1200 nm con un incremento de longitud de onda de 1nm, obteniéndose un total de 1000 puntos por espectro. Véase Apéndice E para leer un resumen de esta técnica.

III.3.5. Microscopía Electrónica de Transmisión.

La microscopía electrónica es una técnica que permite, en el caso de los catalizadores, determinar el tamaño y la forma de las partículas en un soporte. También puede revelar información sobre la composición de las partículas, detectando los rayos X que se producen por la interacción de los electrones con la materia, o analizando la forma en como los electrones son difractados. Véase Apéndice F para leer un resumen de esta técnica.

Se utilizó un equipo Carl Zeiss Modelo 58A. Se preparó la muestra para el microscopio poniendo de 10 a 25 mg de sólido en un frasco con 50 ml de etanol anhidro. Se agitó el frasco y se colocó en un baño con ultrasonido acoplado por 10 minutos. Posteriormente, se prepararon las rejillas de cobre dejando caer una gota de muestra preparada, y se dejaron secar por 10 horas a 40°C. La adquisición de micrografías se hicieron principalmente con un aumento de 100,000 veces, usando una energía de 100kV.

III.3.6. Reducción a Temperatura Programada (TPR)

Esta técnica provee información sobre el grado eventual de reducción en materiales sólidos, como catalizadores metálicos, soportes, cerámicas, etc. Véase Apéndice G para leer un resumen de esta técnica

La reducción de los catalizadores se llevó en un equipo ISRI modelo RIG-100 con detector de conductividad térmica acoplado, con un flujo de hidrógeno de $60\text{cm}^3/\text{min}$. Se empleó una cantidad de 0.1 gramos secos de los sólidos sintetizados. Además, se utilizó una rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde los 20°C hasta los 1000°C [34,58,61,68,73].

III.4. Síntesis de Catalizadores

Los catalizadores que se sintetizaron en este trabajo de investigación (véase tabla III-3), se impregnaron secuencialmente usando el método de impregnación incipiente. El precursor de molibdeno fue el heptamolibdato de amonio (HMA) y el precursor de cobalto fue el nitrato de cobalto.

Los cantidad de Mo a impregnar se calculó a partir de la relación de 2.8 átomos de Mo por cada nm^2 , cantidad estándar utilizada en muchos estudios[18,23,24,32,37,54,59,61]. Véase Apéndice H para ver los cálculos realizados.

Para la síntesis de los catalizadores de Mo, primero se disolvió las sales de HMA en la cantidad suficiente de agua desionizada, colocando después el sólido en la solución y mezclando hasta que todo el sólido estuviese húmedo. Se dejó en reposo durante 10 horas. Después se secó en una atmósfera inerte de nitrógeno a 120°C , con un flujo de $50\text{ cm}^3/\text{min}$ durante 6 horas y después se calcinó a 400°C bajo la misma atmósfera y el mismo flujo.

Soporte	MoS ₂	Co-Mo-S
A	⊕	⊕
TZ	⊕	⊕
10TZ_A	⊕	
20TZ_A	⊕	⊕

Tabla III-3. Catalizadores preparados para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.

De igual manera, se calculó la cantidad necesaria de Co a partir de la relación atómica $\frac{Co}{Co + Mo} = 0.3$ (véase Apéndice I). El nitrato de cobalto se diluyó en la cantidad de agua suficiente y se colocó el soporte impregnado con Mo sin calcinar. Se mezcló hasta que todo el sólido estuviese homogéneamente húmedo. Se dejó reposar por 10 horas. Después se secó el catalizador en atmósfera de nitrógeno a 120°C por 6 horas con un flujo de 50cm³/min y después se calcinó a 400°C, bajo la misma atmósfera y el mismo flujo que en el secado.

III.5. Evaluación Catalítica.

Para la evaluación catalítica se utilizó un reactor por lotes (véase figura 3.3) PARR modelo 4842 de 400 ml de capacidad. El reactor esta provisto de un controlador de agitación y de temperatura, el cual incluye un tacómetro donde se puede monitorear la velocidad de agitación y un transductor para el monitoreo de la presión de operación .

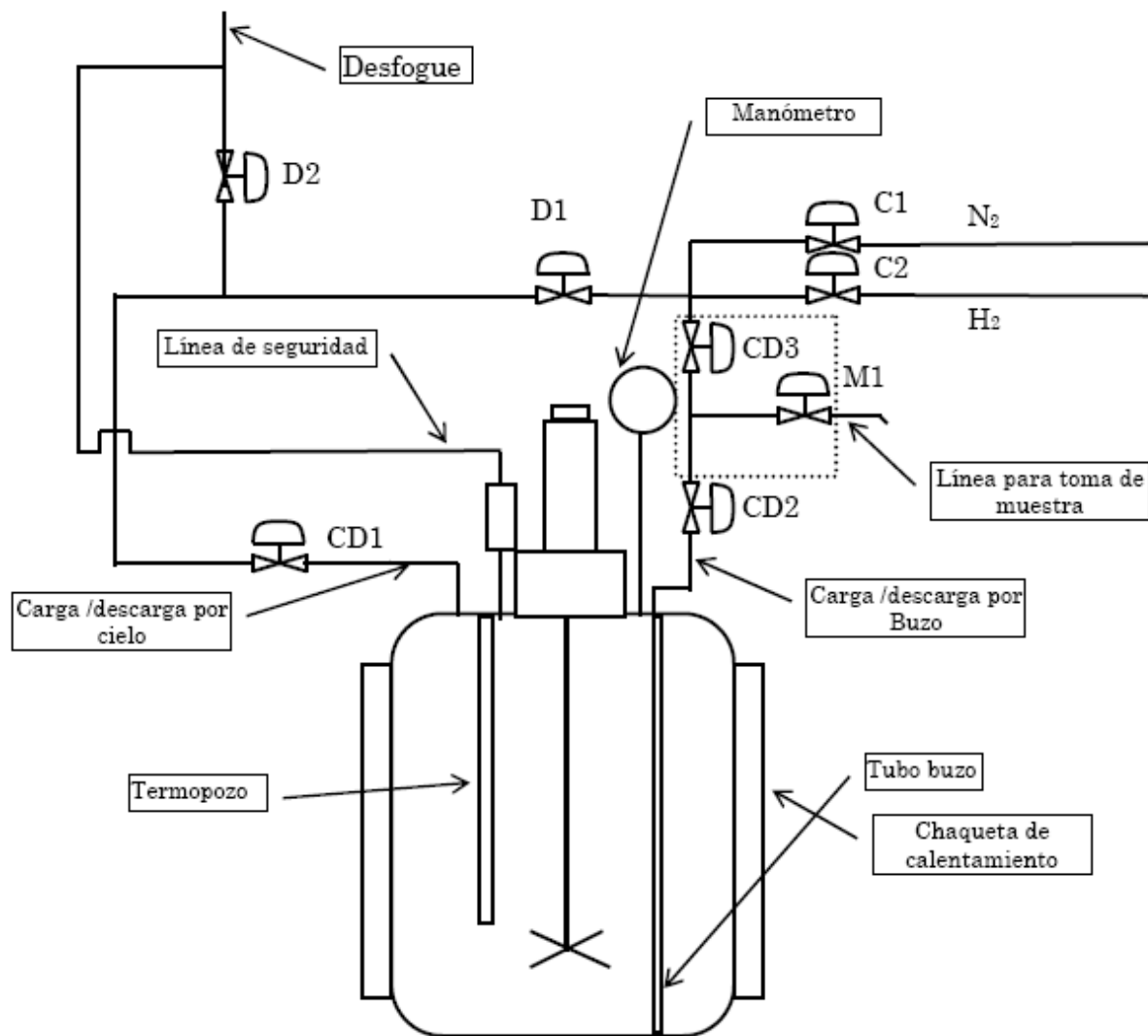


Figura 3.3. Reactor por lotes.

Las condiciones de reacción aseguran que la reacción superficial sea el paso controlante, evitando limitaciones por fenómenos de transporte de difusión externa o interna (Véase Apéndice J). Por lo tanto, se afirma que las velocidades de reacción que se estén observando son correspondientes a las velocidades de reacción en la superficie del catalizador.

Para la realización de una prueba de hidrodesulfuración se utilizaron:

1. 0.2 gr de catalizador previamente sulfurado (Co-Mo-S/xTZ._A)
2. 100 ml de n-dodecano.(Aldrich 99% pureza)

3. 0.22 gr de DBT (Aldrich 99% pureza)
4. Hidrógeno (Praxair Ultra alta pureza)

Para llevar a cabo la reacción se usó el siguiente procedimiento:

1. Se trataron 0.2 gramos de catalizador en fase oxidada, procedimiento conocido como activación, en un reactor de vidrio. Se puso en contacto con un flujo ($50 \text{ cm}^3/\text{min}$) de gas $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10% en volumen, con un sistema de calentamiento acoplado. El programa de calentamiento utilizado consistió en calentar (velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$) desde la temperatura ambiente hasta los 400°C y se mantuvo la temperatura final por 2 horas más.
2. Después se transportó el catalizador sulfurado hacia una solución de 0.22 gramos de DBT disueltos en 100 mL de dodecano. El transporte del catalizador se llevó a cabo en una atmósfera inerte (Argón) para evitar la oxidación del catalizador.
3. Se transfirió la solución al reactor y se terminó de instalar el reactor conectando los dispositivos de control de temperatura, agitación y presión.
4. Se presurizó el reactor inicialmente con nitrógeno a 400 PSI y se inició el programa de calentamiento y agitación del reactor. Se esperó hasta que se estabilice la temperatura final.
5. Se tomó de la primera muestra de líquido (Volumen < 1ml) y se despresurizó de forma lenta el reactor hasta 100 PSI y se volvió a presurizar con hidrógeno a 800 PSI.
6. Durante la reacción se tomaron muestras de la siguiente manera: 1 muestra cada 15 minutos en la primera hora, 1 muestra cada 30 minutos por 2 horas más y después 1 muestra cada hora hasta la octava hora. Esto da un total de 14 muestras tomadas en toda la reacción.

Después de terminada la reacción se realizó el análisis de muestras mediante la cromatografía de gases. Se utilizó un equipo Perkin Elmer Autosystem CL GC, equipado

con un detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Altech Econo-cap EC-5 de $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$.

Se utilizó el método de áreas corregidas para determinar las conversiones de DBT, los rendimientos de los productos en cada instante y constante de la velocidad de reacción. Véase Apéndice K para más detalle.

Capítulo IV

Resultados y Discusión de la Caracterización de los soportes

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SOPORTES.

IV. 1. Fisisorción de Nitrógeno.

Las propiedades texturales de los soportes sintetizados de titania-circonia depositada en alúmina comercial se determinaron por medio de la adsorción de nitrógeno. Las isotermas de adsorción de todos los soportes fueron de tipo IV, las cuales son características de los sólidos mesoporosos. Se observó que el fenómeno de histéresis existió entre las isotermas de adsorción y desorción en un dominio de presión relativa entre 0.5 a 0.95 aproximadamente. La alúmina comercial presentó una histéresis del tipo H1, característica de sólidos con poros cilíndricos[53]. Por el otro lado, la titania-circonia presentó una histéresis del tipo H2, característica de sólidos con poros “cuellos de botella” [54]. En las alúminas comerciales con contenidos menores al 40% molar de titania-circonia depositada se obtuvieron sólidos mesoporosos con poros cilíndricos, y a mayores concentraciones se obtuvieron sólidos mesoporosos con poros “cuello de botella” (véase figura 4.1). Por lo tanto, el tipo de histéresis demostró estar en función de la composición de titania-circonia depositada en la alúmina comercial.

Tabla IV-1. Propiedades texturales de la alúmina comercial modificada con titania-circonia.

Muestra	A_{BET} (m^2/g)	V_p (cm^3/g)
A	397±40	0.945±0.094
10TZ_A	377±38	0.785±0.078
20TZ_A	387±39	0.745±0.074
30TZ_A	363±36	0.523±0.052
40TZ_A	330±33	0.485±0.048
60TZ_A	327±33	0.461±0.046
80TZ_A	347±35	0.363±0.036
TZ	289±29	0.284±0.028

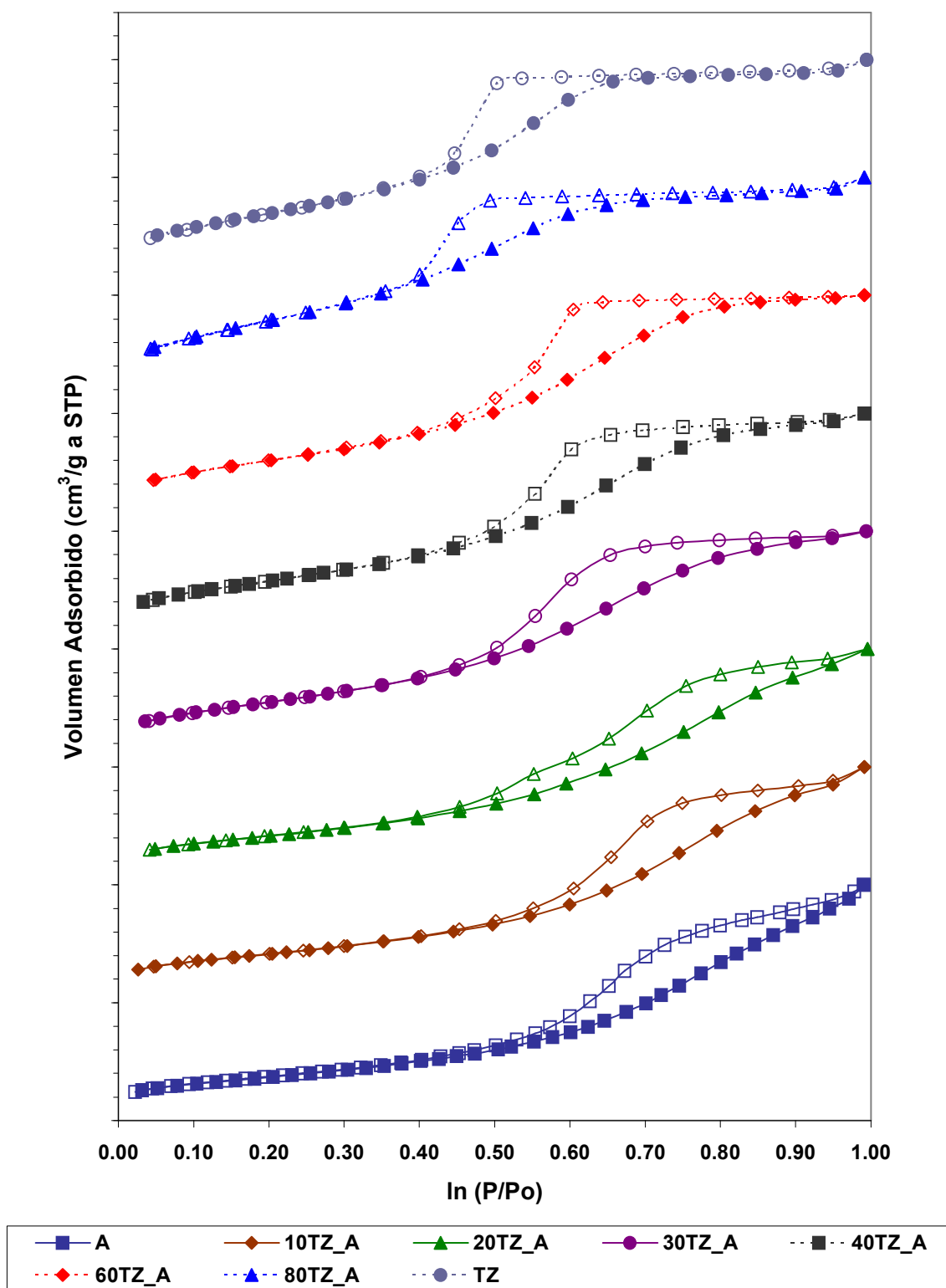


Figura 4.1. Isothermas de adsorción y desorción de los soportes de alúmina modificadas con titanio-zirconio.

Además, otras propiedades texturales también demostraron ser dependientes de la cantidad de titania-circonia depositada en la alúmina comercial (véase tabla IV-1). Se observó que todos los sólidos presentaron áreas superiores a los $320 \text{ m}^2/\text{g}$, lo que significó que se tuvieran áreas superficiales más altas que de la titania-circonia pura.

Aunado al decrecimiento del volumen de poro, las distribuciones de diámetros de poro también mostraron una tendencia a cerrar su rango de diámetros de poro desde $[30 \text{ \AA} - 200 \text{ \AA}]$ hasta $[30 \text{ \AA} - 40 \text{ \AA}]$, correspondientes a los soportes 10TZ_A y 80TZ_A respectivamente (véase figura 4.2).

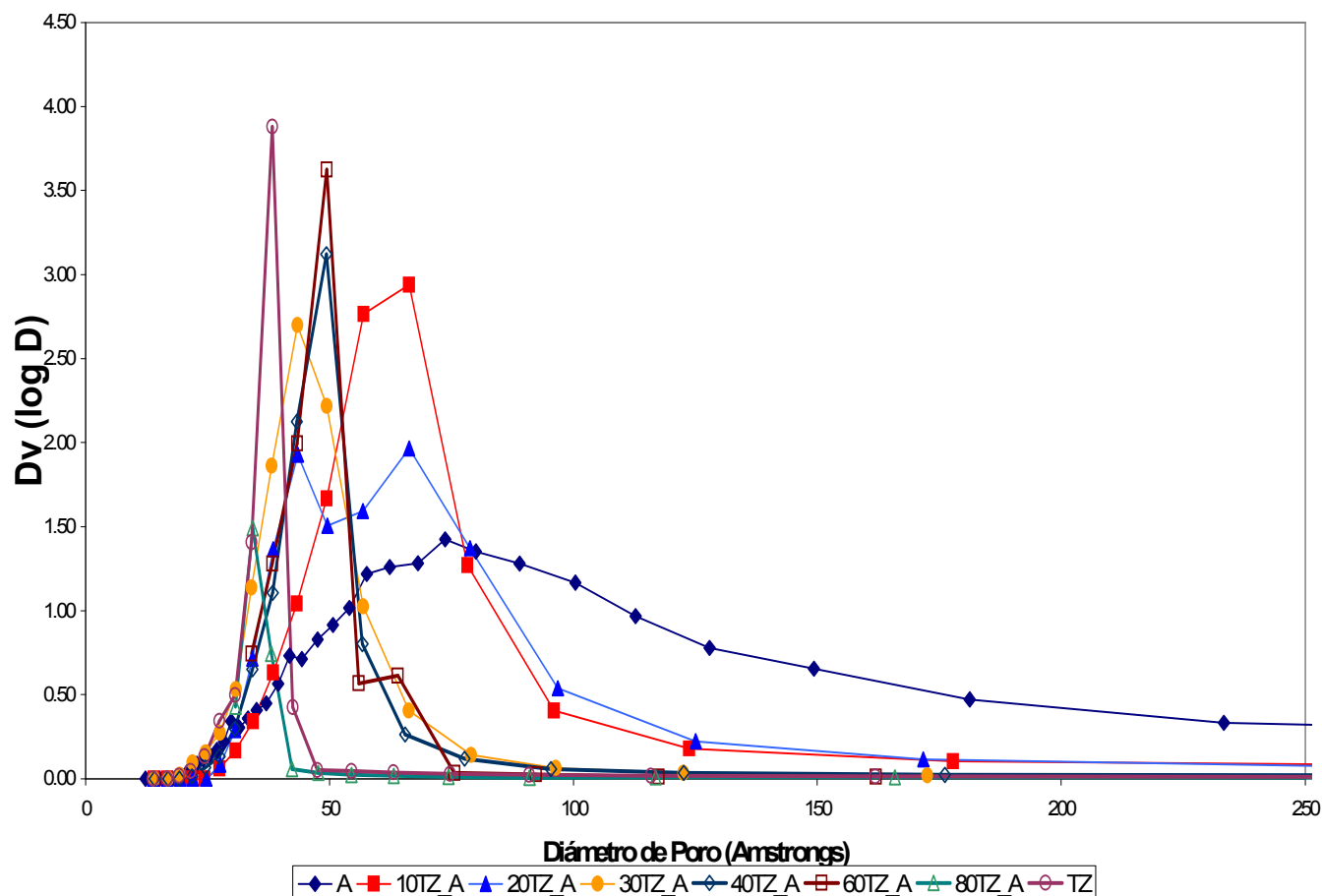


Figura 4.2. Distribuciones de tamaño de poro de las alúminas modificadas con titania-circonia.

Por último, se observó que todas las distribuciones de tamaño de poro fueron unimodales con excepción a la correspondiente al soporte 20TZ_A. En particular, esta distribución de tamaño de poro resulto ser bimodal, con diámetros de poro promedio de 44 y 66 Å, que corresponden a valores muy cercanos de los diámetros de poros promedios de la titania-circonia pura y de la alúmina comercial, respectivamente.

De los resultados anteriores, se puede concluir que al iniciar la deposición de titania-circonia en la superficie de la alúmina comercial, se va formando una pequeña capa de éste óxido mixto. Por lo tanto, en el soporte 10TZ_A se obtuvo una reducción en el volumen de poro, en el área superficial y en la distribución de diámetro de poros, debido a este revestimiento.

Al incrementarse el contenido de titania-circonia (20TZ_A), se observó un cambio significativo en la distribución de tamaño de poro, obteniéndose una curva bimodal, resultado de la existencia de diferentes espesores de titania-circonia sobre la superficie de la alúmina comercial. Además, el aumento en el área superficial de este soporte es causada por una ligera contribución del área superficial de los poros de la titania-circonia depositada.

En el caso de contenidos mayores a 30% de titania-circonia, se observó que los dominios de diámetro de poro se cerraron drásticamente debido probablemente al llenado total de los poros cilíndricos de la alúmina, dando lugar a soportes sobresaturadas de titania-circonia. Como consecuencia de dicha sobresaturación, se observaron propiedades texturales cercanas a las características de la titania-circonia pura, por ejemplo: poros de tipo “cuello de botella”.

De acuerdo con la literatura, se han reportado comportamientos similares en óxidos mixtos como titania-alúmina y circonia-alúmina, respecto a los observados en este trabajo de investigación[53,55,56], incluso usando diferentes métodos de síntesis, como sol-gel o deposición química de vapor. Por ejemplo, Domínguez y col[55] concluyeron que las isotermas de adsorción y desorción para el óxido mixto circonia-alúmina en los sólidos con

contenidos menores a 40% molar de circonia en alúmina, se comportan igual que la alúmina pura, presentando isothermas de tipo IV e histéresis de tipo H1. A contenido mayores a este, el comportamiento fue muy similar al de la circonia pura, esto es, curvas de adsorción de tipo IV y una histéresis casi nula. La distribución de diámetros de poro también tuvo un comportamiento similar al reportado en este trabajo de investigación.

IV.2. Difracción de rayos X (DRX).

Los difractogramas de rayos X (véase figura 4.3) muestran que los soportes puros de titania y circonia presentaron fases cristalinas correspondientes a la anatasa y a la fase tetragonal de la circonia, respectivamente, lo cual concuerda con los resultados de la literatura[57-59,61]. La alúmina comercial no presenta trazas de alguna fase cristalina conocida, como la γ - Al_2O_3 , cabe mencionar que este soporte contiene sílice (5 %wt) y esto podría evitar la formación de dicha fase cristalina. Al igual que la alúmina comercial, la titania-circonia tampoco presenta trazas de alguna fase cristalina, por lo que también se considera un sólido amorfo[54,58,59]. El grado de amorficidad demostró que existe una gran interacción entre las especies puras, TiO_2 y ZrO_2 , porque no se observaron señales de difracción de las estructuras cristalinas correspondientes a dichos óxidos[59].

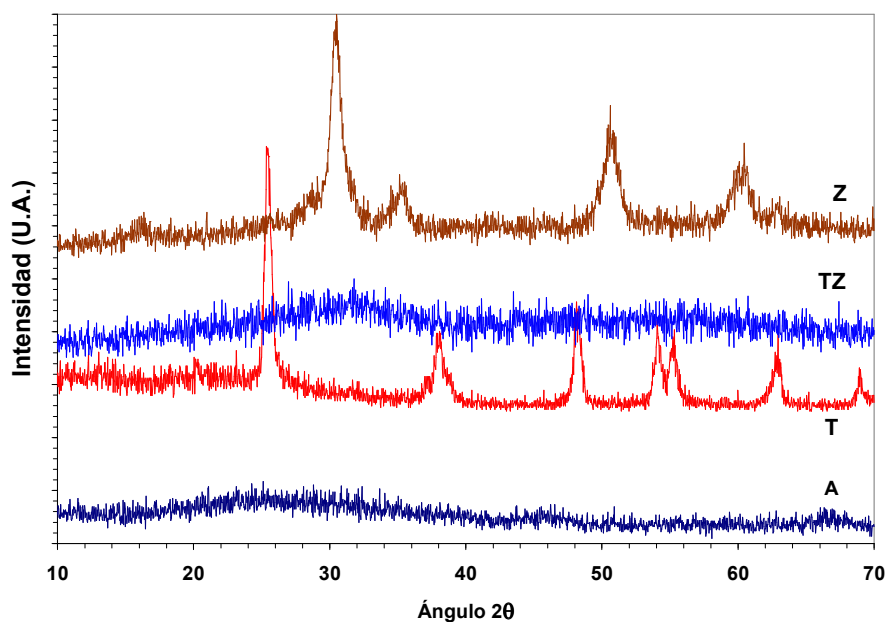


Figura 4.3. Patrones de DRX de los componentes puros.

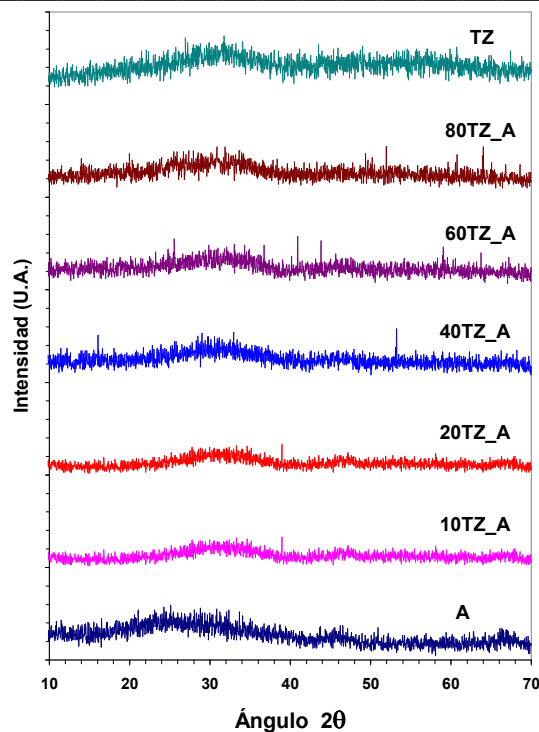


Figura 4.4. Patrones de DRX de las alúminas modificadas con titania-circonia.

Como se observa en la figura 4.4, todos los soportes de alúmina modificados con titania-circonia fueron amorfos, por lo que no hubo formación de fases cristalinas de TiO_2 y/o ZrO_2 lo suficientemente grandes o con altos contenidos para haber sido detectados por esta técnica, lo que sugiere que hubo una interacción química entre todas las especies individuales.

IV.3. Termogravimetría y Análisis diferencial térmico (TG-DTA).

Se realizaron análisis termogravimétricos y análisis diferenciales térmicos de los soportes sintetizados, los cuales se presentan en la figura 4.5 y la figura 4.6, respectivamente.

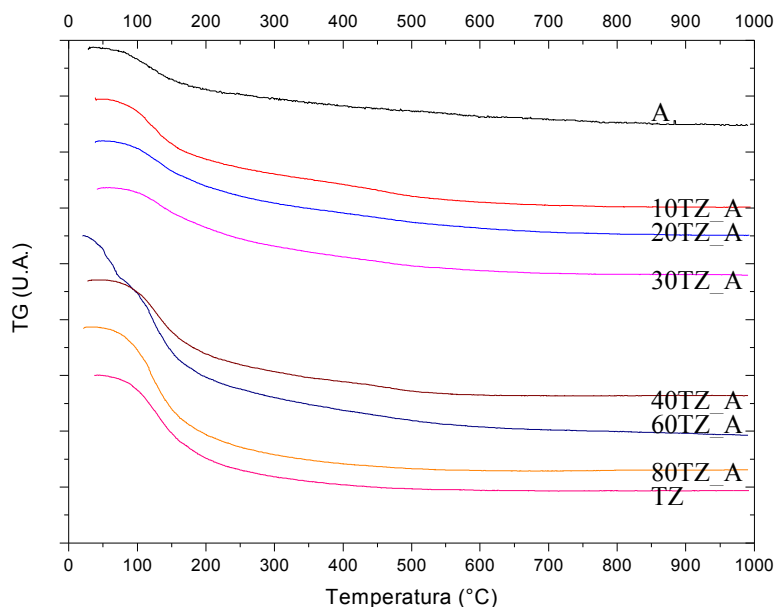


Figura 4.5. Termogravimetrías de los soportes sintetizados ($T_s=120^\circ\text{C}$).

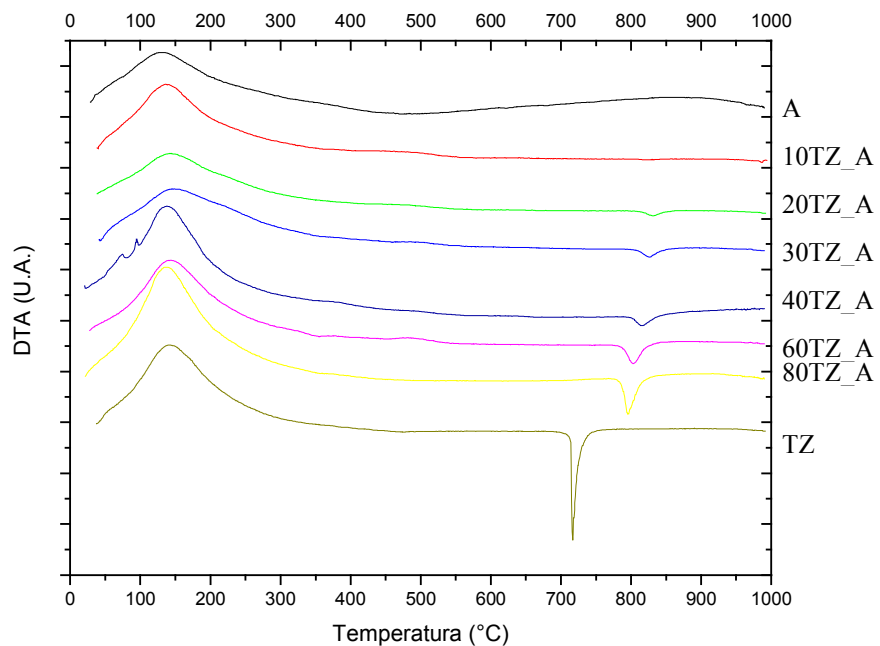


Figura 4.6. Análisis diferencial térmico de los soportes sintetizados ($T_s=120^\circ\text{C}$).

Se observó que los soportes con bajos contenidos de titania-circonia, perdieron en promedio 16% de su peso, mientras los de mayor contenido perdieron hasta el 35% de su peso. Esta variación en la pérdida de peso está asociada con la eliminación de agua existente en los sólidos. La mayor pérdida de peso se observó para todos los casos en un rango de temperatura de los 25 a los 150°C, la cuál se asignó a la evaporación de agua excedente en los sólidos. Después de esta temperatura se observan pérdidas de peso muy lentas, debido a la pérdida de agua estructural de los sólidos.

En los análisis diferenciales térmicos no se observaron picos exotérmicos para la alúmina comercial, lo cual indica que este soporte tuvo una gran estabilidad térmica. Para el caso de la titania-circonia el pico exotérmico se observó a los 710°C, atribuido a la formación de una nueva fase química conocida como titanato de zirconio, $ZrTiO_4$ [54,58]. Al aumentar el contenido de titania-circonia en la alúmina comercial se observó un corrimiento en el pico exotérmico desde los 820°C hasta los 790°C, para los soportes 10TZ_A y 80TZ_A, respectivamente. Para la asignación de los picos exotérmicos se sugirieron posibles segregaciones de fases en los sólidos, seguida de un cambio de fase de la fase segregada, debido a que el proceso se lleva a cabo a una mayor temperatura que la titania-circonia pura.

IV.4. Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

IV.4.1. Alúmina comercial, A.

Como se observa en la micrografía de la figura 4.7.A, la morfología de la alúmina comercial es de tipo filamentosa. En el patrón de difracción se observaron tres anillos difusos (véase Figura 4.7.B), lo cual nos indica que la fase de alúmina es amorfa, tal como se mostró en los estudios de difracción de rayos X.

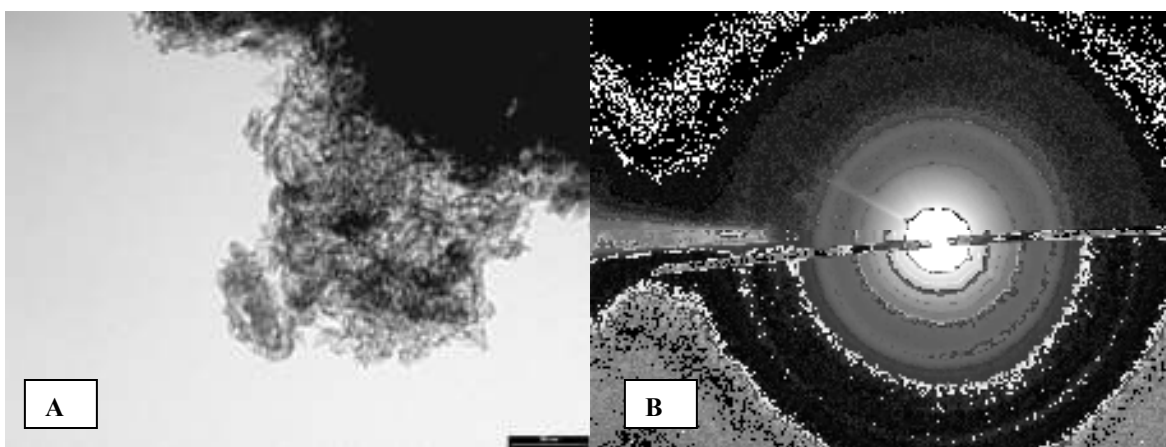


Figura 4.7. Alúmina comercial: a) Imagen de campo claro y b) Patrón difracción.

IV.4.2. Titania-Circonia, TZ.

A diferencia de la alúmina, en la muestra TZ se observó una morfología compuesta de una aglomeración de esferas de distintos tamaños, el intervalo de tamaño varía desde los 5nm hasta los 35nm de diámetro (véase figura 4.8). Se hizo un análisis estadístico de los tamaños de las partículas, del cual se concluyó que el diámetro promedio de estas partículas fue de 15.9 ± 3.7 nm.

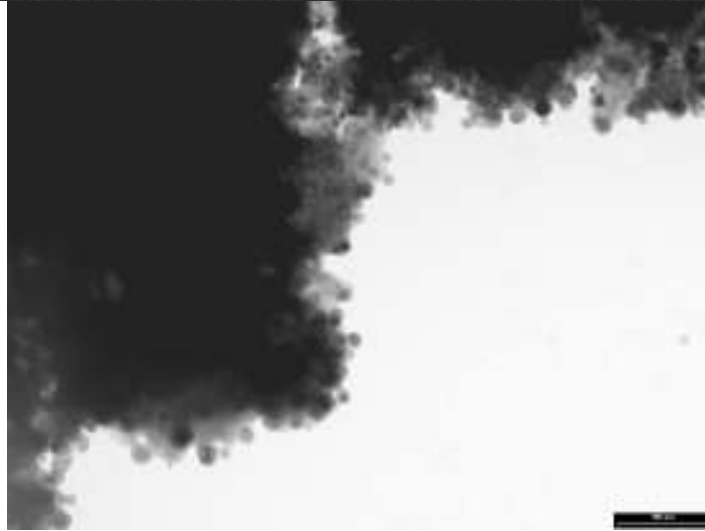


Figura 4.8. Imagen de campo claro del soporte TZ (100kV, 100000x)

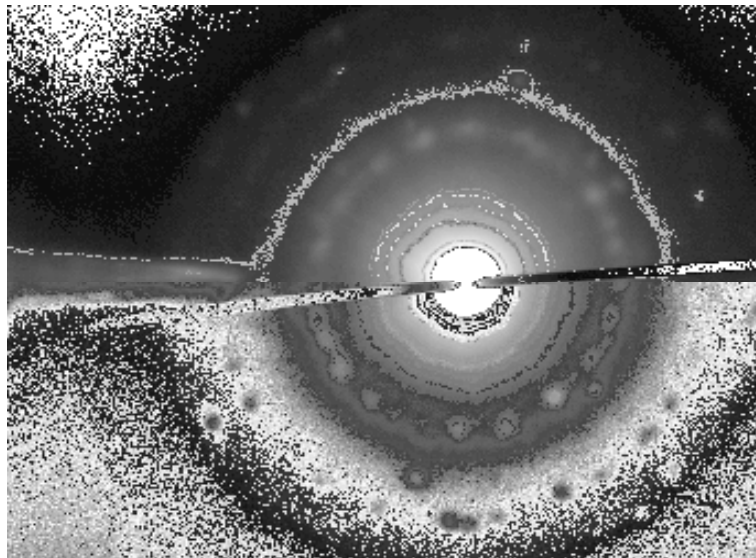


Figura 4.9. Patrón de Difracción del soporte TZ

Se obtuvieron patrones de difracción de electrones en pequeñas regiones microcristalinas situadas en granos de tamaño menores a los 100 nm. Se observó un amplio número de puntos de difracción (véase Figura 4.9), con los cuales se pudo identificar que la muestra TZ presentó características cristalinas de una mezcla de ZrO_2 tetragonal y cúbica, trazas de TiO_2 en fase anatasa y algunas trazas de titanato de zirconio, $ZrTiO_4$ (véase Tabla IV-2).

Tabla IV-2. Distancias interplanares obtenidas del patrón de difracción del soporte TZ.

d (Å)	d (Å)	Fase cristalina	Ficha JCPDS
2.949	2.9623 ± 0.1277	ZrO ₂ tetragonal	14-0534
2.920, 2.930	2.9371 ± 0.1266	ZrTiO ₄ ortorrómbico, ZrO ₂ cúbica	07-0290 , 27-0997
2.542, 2.550	2.5252 ± 0.1089	ZrO ₂ tetragonal, ZrO ₂ cúbica	14-0534, 27-0997
2.431, 2.378	2.4323 ± 0.1048	TiO ₂ Anatasa	21-1272
2.142	2.2387 ± 0.0965	ZrTiO ₄ ortorrómbico	07-0290
1.892	1.8927 ± 0.0816	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.804, (1.848,1.802), 1.801	1.8106 ± 0.0780	ZrO ₂ tetragonal, ZrTiO ₄ ortorrómbico, ZrO ₂ cúbica	14-0534, 07-0290, 27-0997
1.738	1.7359 ± 0.0748	ZrTiO ₄ ortorrómbico	07-0290
1.6999, 1.6665	1.7001 ± 0.0733	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.474	1.4924 ± 0.0644	ZrO ₂ tetragonal, TiO ₂ Anatasa	14-0534
1.3641, 1.3378	1.3580 ± 0.0586	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.291	1.2922 ± 0.5557	ZrO ₂ tetragonal, TiO ₂ Anatasa.	14-0534, 21-1272

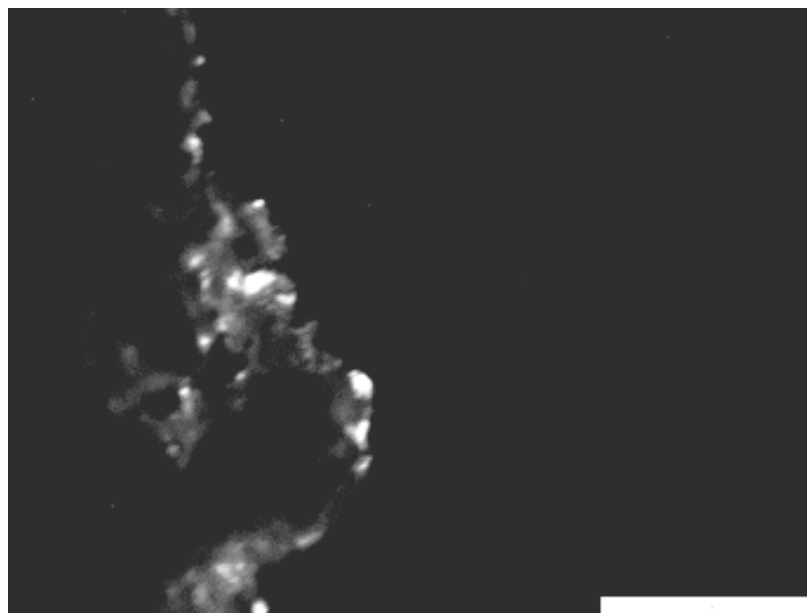


Figura 4.10. Imagen de Campo Oscuro de la TZ (100kV, 100000x).
 Haces difractados de la ZrO₂ tetragonal correspondiente al plano (1 1 1).

En la imagen de campo oscuro (véase figura 4.10) se observó que sólo hay algunas regiones microcristalinas, menores de 35 nm, que difractan el haz incidente de electrones que corresponde al plano cristalino (1 1 1) de la circonia tetragonal. No se encontraron muchas de estas regiones microcristalinas en los granos de la muestra estudiada. Por lo tanto, se concluyó que una gran parte del sólido es amorfo como se mostró en los estudios de difracción de rayos X. Es posible que la estructura de esas regiones corresponda al óxido mixto de titania-circonia, en acuerdo con trabajos previos [62,64].

IV.4.3. Alúminas modificadas con Titania-Circonia.

En la imagen de campo claro de la alúmina modificada 10TZ_A (véase Figura 4.11.A), se observaron regiones con morfología filamentosa característica de la alúmina comercial pura. Por lo tanto, esto sugiere que la deposición de la titania-circonia estuvo bien dispersa formando una capa muy fina sobre la superficie que no se logró observar en la imagen y que posiblemente no haya recubierto por completo la superficie de la alúmina comercial. En la alúmina modificada 20TZ_A (encerrada en la figura 4.11.B), se logró observar una región en donde sobre la superficie del grano aparece una región con una morfología nebulosa distinta respecto a la alúmina comercial pura. Esta región presentó una estructura homogénea y de grosor distinta a la titania-circonia pura, por lo tanto, se sugirió que dicha morfología nebulosa se debe a la posible deposición de titania o circonia o titania-circonia. Sin embargo, dicha morfología no se observó en toda la superficie de la alúmina por lo que se sugirió que quedan algunas zonas de la alúmina sin recubrimiento de TZ.

Para el caso de la imagen de campo claro de la alúmina modificada 30TZ_A, también se observó una región con morfología distinta respecto a la alúmina comercial pura. En esta región no se apreciaron filamentos y la estructura fue más homogénea debido a que la titania o circonia o titania-circonia recubrieron los filamentos. También se observó la heterogeneidad de la deposición de titania-circonia en el sólido (véase figura 4.11.C). Por último, se observó en la imagen del óxido 40TZ_A, que la región filamentosa presenta cambios de contraste en algunas regiones, debido a diferencias de espesor o a diferencias en

contenido másico. De este último, se sugiere que se debe a partículas de titania-circonia pura depositadas sobre la superficie de la alúmina comercial (véase Figura 4.11.D).

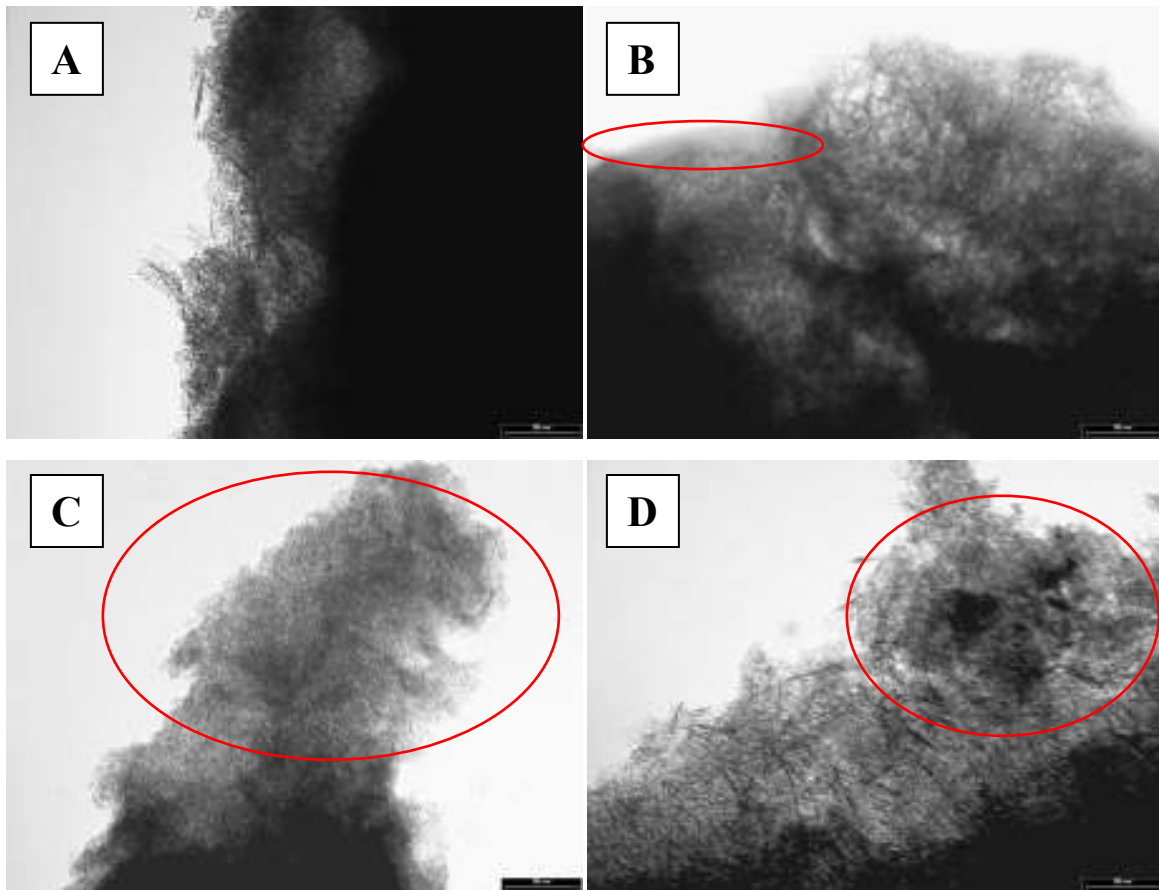


Figura 4.11. Micrografías de la alúmina comercial modificadas con titania-circonia con diferentes composiciones: a) 10TZ_A, b) 20TZ_A, c) 30TZ_A y d) 40TZ_A.

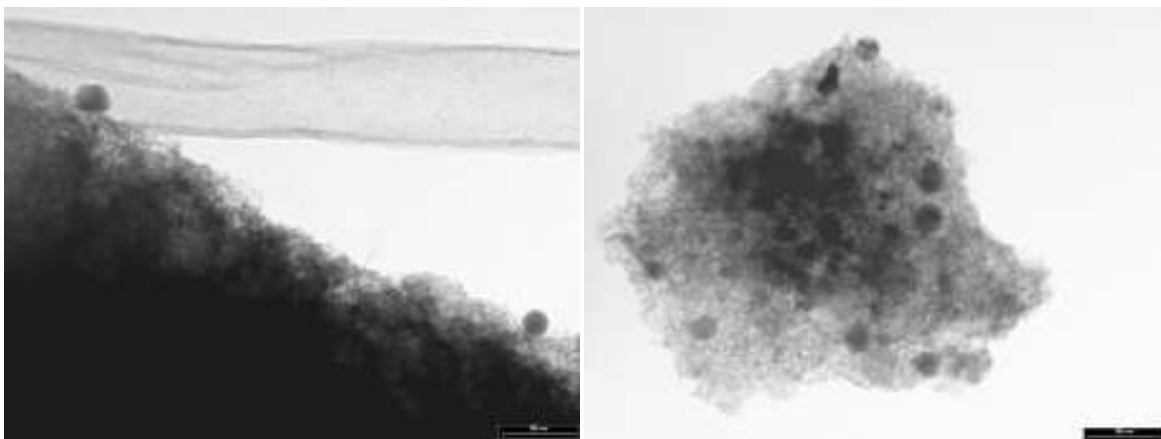


Figura 4.12. Micrografías del soporte 60TZ_A. (100kV, 100000x)

De lo anterior, se hizo la hipótesis de que a partir de contenidos de titania-circonia mayores o iguales al 40% mol, la titania-circonia se deposita en la superficie de la alúmina como estructuras de morfología esférica, y que a menores contenidos se deposita con estructuras con morfología diversa que no se pudo determinar.

Por último, en el soporte 60TZ_A (véase figura 4.12), se observaron partículas con morfología esférica características de la titania-circonia depositadas en grandes cantidades sobre la superficie de la alúmina, a tal grado que no se puede distinguir cuál es el soporte.

Por otro lado, en las imágenes de campo oscuro de las alúminas modificadas con diferentes contenidos de titania-circonia (véase figura 4.13) se observaron que sólo hay algunas regiones microcristalinas en algunos granos que difractan el haz de electrones correspondiente al plano cristalino (1 1 1) de la circonia tetragonal, al igual que en la muestra TZ. Tampoco se pudieron observar otras regiones microcristalinas correspondientes a otros planos, incluso en alúminas con un alto contenido de titania-circonia. Por lo tanto, también se concluyó que la mayor parte del sólido es amorfo, como se demostró con los estudios de difracción de rayos X.

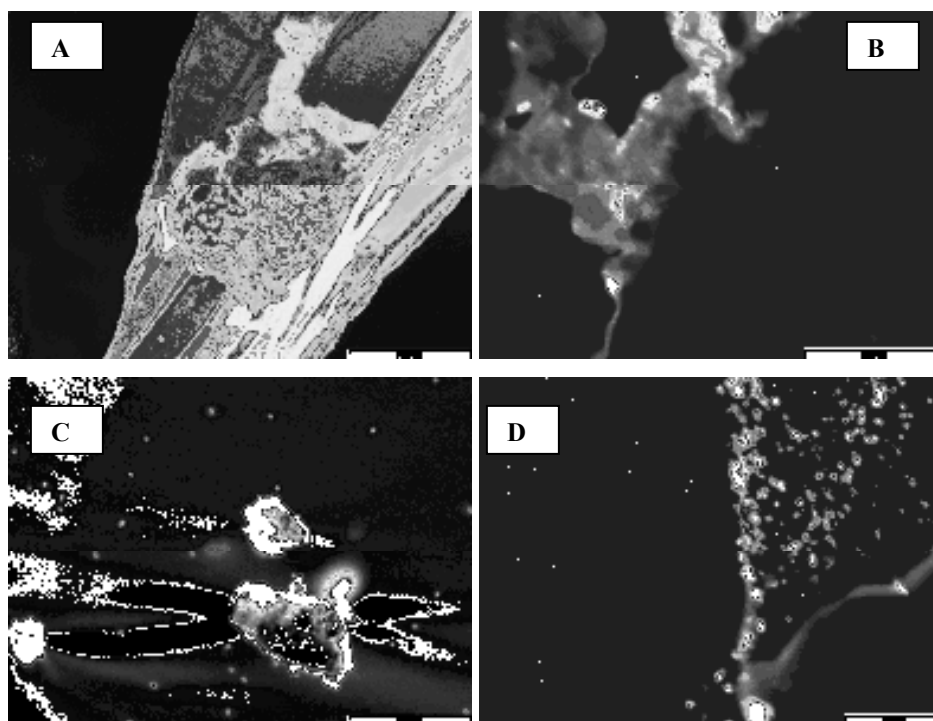


Figura 4.13. Micrografías de Campo oscuro de: a) 10TZ_A, b) 20TZ_A, c) 40TZ_A y d) 60TZ_A

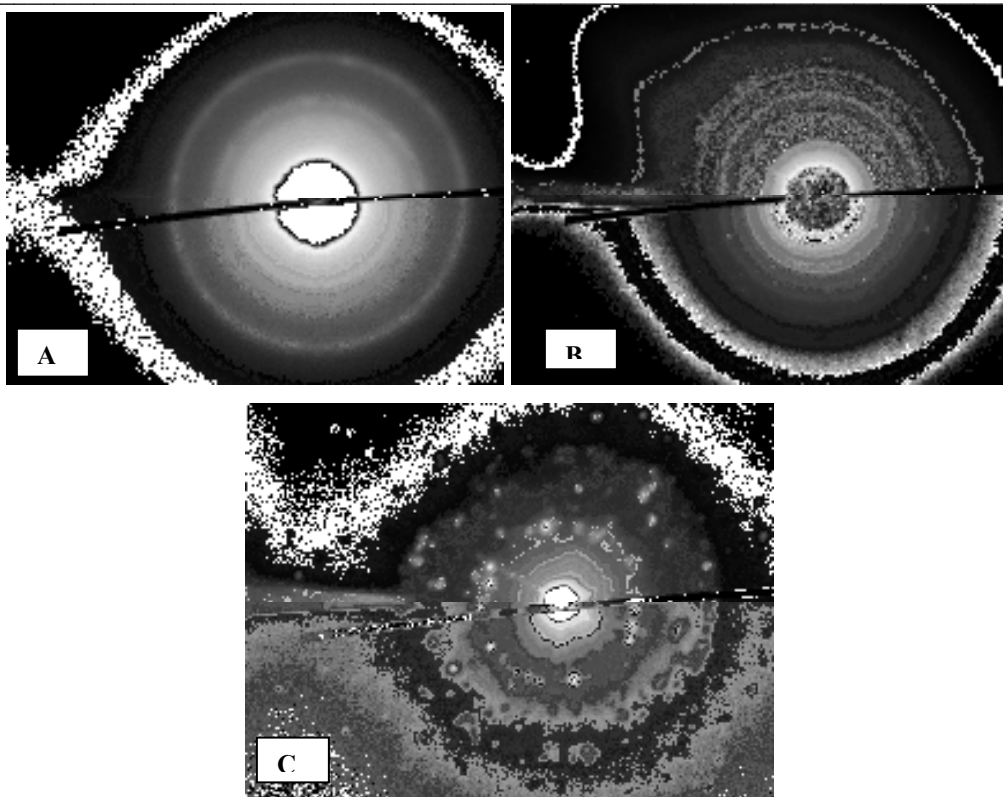


Figura 4.14. Patrones de difracción de las alúminas modificadas: A)10TZ_A, B)20TZ_A, y C)60TZ_A.

En el patrón de difracción de electrones de la alúmina comercial modificada con un 10% mol de titania-circonia 10TZ_A, se observaron dos anillos anchos y difusos, correspondientes a las distancias obtenidas por la alúmina comercial, por lo que el sólido presentó el mismo amorfismo que la alúmina comercial pura.

Para el caso de los soportes con mayores contenidos de titania-circonia (véase Tabla IV-3), 20TZ_A y 60TZ_A se observaron los puntos de difracción correspondientes a la mezcla de las fases cristalinas de la circonia tetragonal y cúbica, además del titanato de circonio. En el caso del soporte 60TZ_A, los puntos de difracción fueron más intensos que en otros soportes, debido a un mayor grado de cristalización. Por otra parte, los patrones de difracción mostraron la inexistencia de fases químicas entre la alúmina con la titania y/o circonia. La cantidad y tamaño de microcristales no fue suficiente para haber sido detectada

por difracción de rayos X, lo que implica que todas las alúminas modificadas con titania-circonia fueron amorfas.

Tabla IV-3. Distancias interplanares del patrón de difracción de la alúmina modificada 60TZ_A.

d (Å)	d (Å)	Fase cristalina	Ficha JCPDS
2.949	2.9597 ± 0.1276	ZrO ₂ tetragonal	14-0534
2.920, 2.930	2.9365 ± 0.1266	ZrTiO ₄ ortorrómbico, ZrO ₂ cúbica	07-0290 , 27-0997
2.542, 2.550	2.5257 ± 0.1089	ZrO ₂ tetragonal, ZrO ₂ cúbica	14-0534, 27-0997
2.431, 2.378	2.4354 ± 0.1050	TiO ₂ Anatasa	21-1272
2.142	2.2349 ± 0.0964	ZrTiO ₄ ortorrómbico	07-0290
1.892	1.8905 ± 0.0815	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.804, (1.848,1.802), 1.801	1.8133 ± 0.0782	ZrO ₂ tetragonal, ZrTiO ₄ ortorrómbico, ZrO ₂ cúbica	14-0534, 07-0290, 27-0997
1.738	1.7312 ± 0.0746	ZrTiO ₄ ortorrómbico	07-0290
1.6999, 1.6665	1.6984 ± 0.0732	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.474	1.4881 ± 0.0642	ZrO ₂ tetragonal, TiO ₂ Anatasa	14-0534
1.3641, 1.3378	1.3567 ± 0.0585	TiO ₂ Anatasa	21-1272
1.291	1.2934 ± 0.5558	ZrO ₂ tetragonal, TiO ₂ Anatasa.	14-0534, 21-1272

En resumen, mediante las técnicas de caracterización utilizadas hasta este punto, se encontró que se obtuvieron soportes de alúmina comercial recubiertos de titania-circonia con propiedades texturales adecuadas para las reacciones de HDS, las cuales fueron 10TZ_A, 20TZ_A y 30TZ_A. Se mostró que las propiedades texturales de las alúminas modificadas 40TZ_A, 60TZ_A y 80TZ_A se vieron afectadas negativamente por el aumento del contenido en titania-circonia, principalmente el volumen de poro y distribución de diámetro de poro. Además, se mostró que la deposición de titania-circonia en la superficie de la alúmina comercial para estos soportes resultó ser muy irregular e inadecuada para los propósitos de este proyecto. Por esta razón, se eligieron los soportes 10TZ_A, 20TZ_A y 30TZ_A para llevar a cabo los estudios de evaluación de los catalizadores sulfuros en las reacciones de HDS de DBT.

Capítulo V

Resultados y Discusión de las reacciones de HDS de los catalizadores MoS_2 y CoMoS soportados en las alúminas modificadas

V.1. HDS de DBT en catalizadores de sulfuro de Molibdeno (MoS₂).

V.1.1. Pruebas de Actividad para el catalizador de MoS₂/A.

La primera reacción realizada fue la HDS de DBT utilizando el catalizador sulfuro de molibdeno soportado en la alúmina comercial, MoS₂/A. La constante de velocidad de reacción obtenida fue de $3.7 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (véase Tabla V-1). En esta reacción se observó que el producto con mayor rendimiento fue el bifenil, BF; y los de menor rendimiento fueron el ciclohexilbenceno, CHB, y el tetrahidrodibenzotiofeno, THDBT. Las relaciones entre los productos fueron $\frac{BF}{CHB} = 6.7$ y $\frac{BF}{THDBT} = 13.5$, cuando la reacción alcanzó una conversión de 20%. Como se explicó en el capítulo I, el BF es un producto directo de la hidrodesulfuración directa, DDS. El THDBT proviene de la hidrogenación parcial de uno de los anillos de la molécula de DBT; y por último el CHB proviene de la hidrodesulfuración del THDBT[24]. Durante la reacción, no se observó la producción de dicalohexano, DCH, que es el producto de la hidrogenación del CHB. Este catalizador presento una selectividad del 20% hacia la HYD y el 80% hacia la DDS.

Tabla V-1. Constantes de velocidad de reacción de la HDS de DBT utilizando catalizadores de MoS₂.

Catalizador	$k (\text{m}^3 \text{ kg}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}) \times 10^{-6}$
MoS ₂ /A	3.7
MoS ₂ /TZ	6.8
MoS ₂ /10TZ_A	3.7
MoS ₂ /20TZ_A	10.5
MoS ₂ /30TZ_A	7.0

De acuerdo con la literatura, la reacción de HDS de DBT con el catalizador MoS₂ soportado en γ -alúmina realizada en un reactor continuo a 340°C con una presión total de 4MPa, tuvo una selectividad dominante hacia la ruta HYD y no hacia la HDS, $\frac{HYD}{DDS} = 3.3$ [24,50,60]. Sin embargo, en varios estudios se ha investigado el efecto de la orientación del MoS₂ en las actividades catalíticas. Por ejemplo, Nishijima y col[81] propusieron que las

estructuras de MoS₂ de multicapas soportadas en γ -alúmina son orientadas hacia la DDS (véase Figura 5.1). Sin embargo, este modelo fue corregido por Chianelli y col[82] y denominado el modelo “Esquina-Orilla”. El modelo propone que la reacción de HYD toma lugar exclusivamente en la parte superior e inferior de las orillas del plano (llamado sitio de esquina) y que la desulfuración directa es catalizada en todas las orillas del plano de MoS₂ entre la parte superior e inferior (llamado sitio de orilla) (véase Figura 5.2).

Por lo tanto, en acuerdo con lo anterior, se sugiere que la composición química de la alúmina comercial indujo la formación de especies de multicapas, lo que implicó que existiera una mayor concentración de sitios de orilla responsables de que el catalizador MoS₂ haya mostrado su alta selectividad hacia los productos hidrodesulfurados. Este comportamiento también fue observado previamente con el mismo catalizador por Montesinos[80].

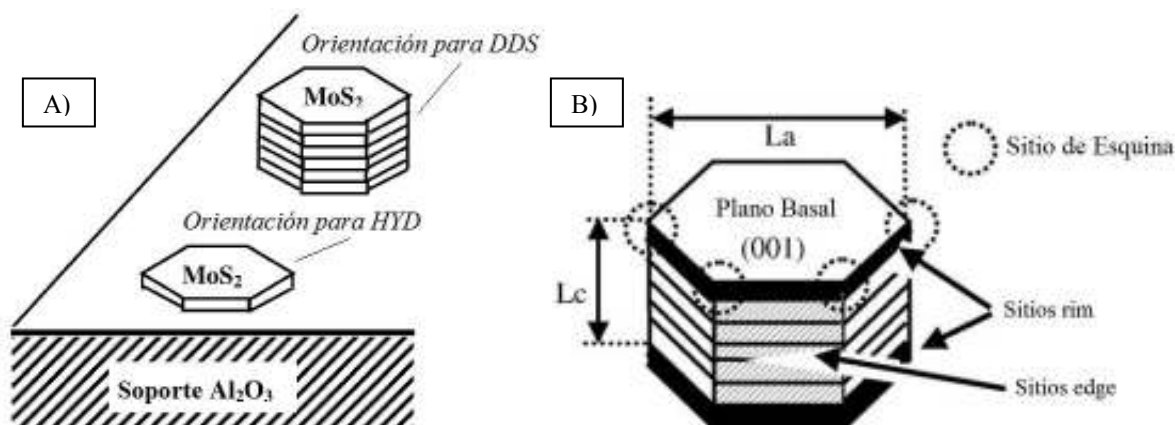


Figura 5.1. a) Orientaciones responsables de la selectividad en la HDS, b) Modelo Esquina-Orilla.

V.1.2. Pruebas de Actividad para el catalizador MoS₂/TZ.

La segunda reacción realizada fue la HDS de DBT usando el catalizador de sulfuro de molibdeno soportado en el óxido mixto titania-circonia, MoS₂/TZ. La constante de velocidad de reacción obtenida fue $6.8 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ kg}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}$, casi 2 veces más activo que el catalizador soportado en alúmina comercial, posiblemente debido a una menor interacción del molibdeno con la superficie del catalizador, lo cual está en acuerdo con lo reportado en la literatura[39,40,50,59,61]. En esta reacción se observó que los productos con mayor

concentración fueron el bifenil, BF; y el ciclohexilbenceno, CHB, y en menor concentración el tetrahidrodibenzotiofeno, THDBT. De igual manera que en la reacción anterior no se observó la producción de dicitclohexano, DCH.

Como se observa en la tabla V-2, la vía de reacción HYD se favoreció ligeramente por este catalizador debido a la naturaleza de este soporte. De acuerdo con Barrera y col [59,61] la selectividad de los catalizadores de MoS_2 soportados en $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se podría deber a que no hay un alto grado de apilamiento de MoS_2 , dando a origen a grandes cantidades de sitios de esquina los cuales son los responsables de la hidrogenación del DBT (véase Figura 5.2). Sin embargo, las relaciones HYD/DDS son muy cercanas respecto a las obtenidas con alúmina, lo cual sugiere que las estructuras de los sulfuros de Mo pudieran ser del mismo tamaño que las depositadas en la alúmina comercial o que tengan una orientación diferente sobre la superficie del soporte.

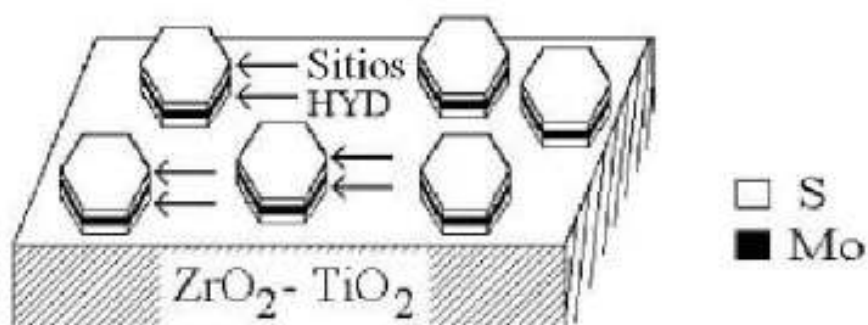


Figura 5.2. Estructuras de MoS_2 en la titania-circonia.

De acuerdo, con lo anterior se hizo la hipótesis de que al depositar la titania-circonia en la superficie de la alúmina comercial podría obtenerse al menos un catalizador igual de activo que el soportado en la titania-circonia pura. Por lo tanto, se procedió con la evaluación catalítica de las sulfuros de molibdeno soportados en las alúmina modificadas con titania-circonia.

V.1.3. Catalizadores MoS₂ soportados en Alúminas modificadas con TZ.

Las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores de MoS₂ en las alúminas modificadas 10TZA, 20TZA y 30TZA fueron $3.7 \times 10^{-6} m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}$, $10.5 \times 10^{-6} m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}$ y $7.0 \times 10^{-6} m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}$, respectivamente. La deposición de titanio-circonia en la alúmina comercial demostró que la actividad catalítica de los sulfuros de molibdeno fue dependiente de la composición de la titanio-circonia en el soporte.

Tabla V-2. Selectividades de las rutas de reacción de los catalizadores de MoS₂.(conversión 20%)

Catalizador	HYD/DDS
MoS ₂ /A	0.23
MoS ₂ /10TZA	0.26
MoS ₂ /20TZA	0.27
MoS ₂ /30TZA	0.33
MoS ₂ /TZ	0.30

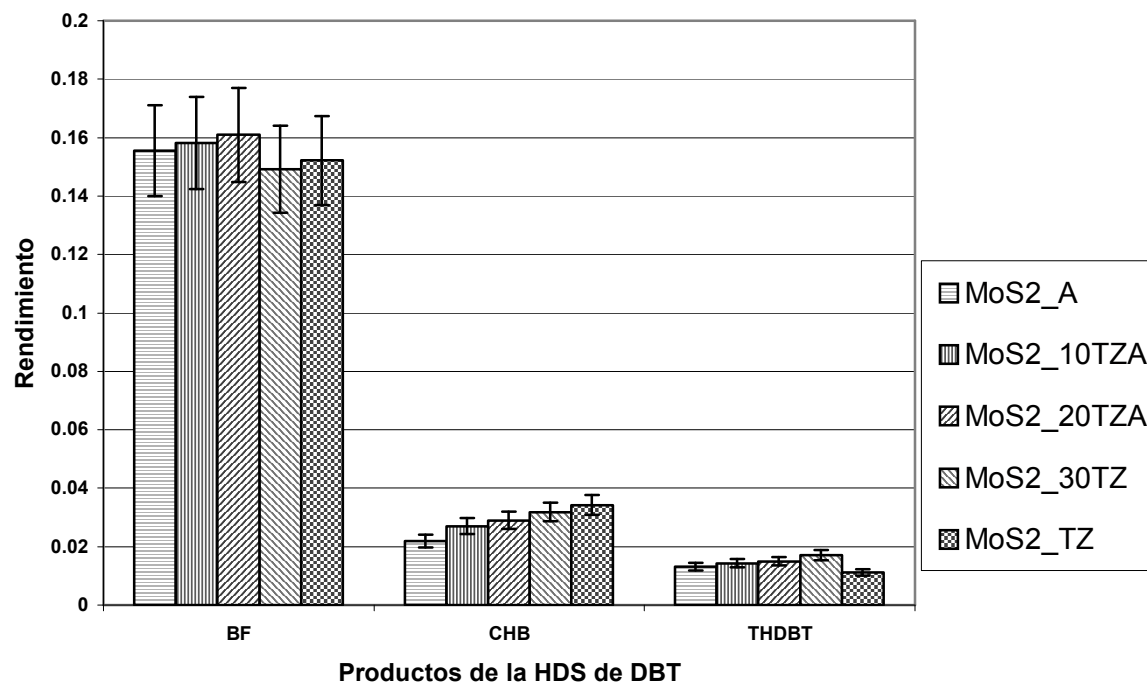


Figura 5.3. Rendimientos de los productos de la HDS de DBT usando catalizadores MoS₂.

De los resultados obtenidos se concluyó que en el catalizador de MoS₂ soportado en la alúmina comercial modificada 10TZ_A, la actividad catalítica fue muy similar a la del catalizador MoS₂ soportado en la alúmina comercial. Para explicar dicha actividad, se sugirió que la cantidad de titania-circonia no fue bien dispersada y por lo tanto no se logró recubrir gran parte de la superficie de la alúmina comercial. Esto implicó, que las estructuras en la superficie de este catalizador son semejantes a las existentes en la alúmina comercial, incluso puede ser que las estructuras de MoS₂ ancladas en la titania-circonia fueron tan pocas que no se reflejó su contribución en la actividad catalítica.

En el catalizador MoS₂ soportado en la alúmina comercial modificada con una composición molar de 20% de titania-circonia, se obtuvo una actividad catalítica destacada. Como se puede observar en la tabla V-1, la constante de velocidad de reacción más alta fue la de este catalizador, MoS₂/20TZ_A, la cual fue 4.2 veces mayor que la del catalizador soportado en la alúmina comercial y 2.3 veces más con respecto al soportado en la titania-circonia. Como se explicó anteriormente en el capítulo II, el efecto del soporte para los catalizadores de MoS₂ es muy importante, porque se ha demostrado que debido a la fuerte interacción entre el molibdeno con la alúmina en comparación con la titania, circonia o su óxido mixto, da origen a una menor actividad catalítica con respecto a los catalizadores soportados en estos óxidos. En este caso, en donde la superficie de la alúmina comercial fue recubierta por titania-circonia, se esperaría que la actividad catalítica del MoS₂ en esta superficie fuese similar a la actividad catalítica que en un catalizador soportado en titania-circonia. Pero en este caso, la actividad catalítica fue superior, lo que sugiere que la titania-circonia depositada en la alúmina comercial desempeñó un papel importante. Debido probablemente a que se promovió la disminución en las interacciones entre molibdeno y la superficie de la titania-circonia, dando origen a estructuras más activas para la HDS.

Por ejemplo, en catalizadores MoS₂ soportados en TiO₂-Al₂O₃ se ha reportado comportamientos similares en la actividad catalítica. En este tipo de catalizadores se ha concluido que las altas actividades se puede deber al alto número de sitios activos en la superficie como consecuencia de un aumento en el grado de reducibilidad de las especies de molibdeno del estado oxidado al estado sulfurado[38]. Por lo tanto, en este caso se

puede sugerir que el soporte promovió a las especies de molibdeno para que tengan un alto grado de reducibilidad, lo cual implica a su vez una menor interacción molibdeno-soporte.

Por último, el catalizador MoS_2 soportado en la alúmina comercial modificada, 30TZ_A, mostró una actividad catalítica similar al catalizador soportado en la titania-circonia pura. Esto mostró que la titania-circonia depositada probablemente cubrió por completo la superficie de la alúmina comercial permitiendo que se formaran las mismas especies de MoS_2 que en la superficie de la titania-circonia pura.

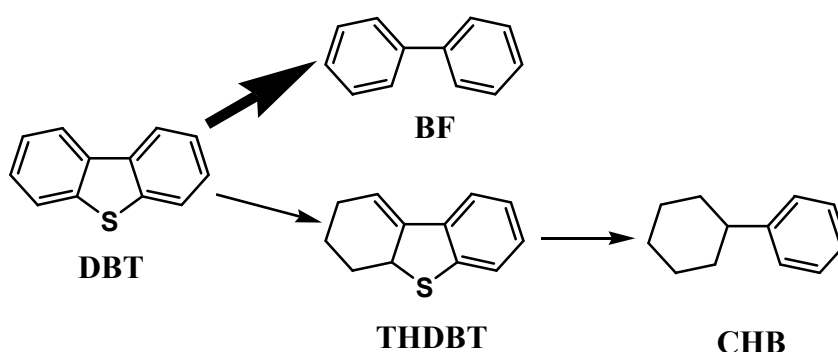


Figura 5.4. Vías de reacción de la HDS de DBT usando catalizadores MoS_2 .

Con respecto a las selectividades de los catalizadores MoS_2 soportados en las alúminas comerciales modificadas (véase figura 5.3), se observó un comportamiento similar, ya que mientras se aumentó la cantidad de titania-circonia en la matriz de la alúmina comercial, las selectividades hacia los diversos productos de HDS de DBT se mantuvieron muy selectivas hacia la DDS (véase figura 5.4), observándose tan solo un ligero aumento en la selectividad hacia la ruta HYD debido al aumento en concentración de la titania-circonia en el soporte[59].

En resumen, se mostró que la velocidad de reacción fue dependiente de la composición de titania-circonia en la alúmina comercial. Se obtuvo que el catalizador $\text{MoS}_2/20\text{TZ}_A$ tuvo la mayor actividad catalítica, incluso que la de sus contrapartes puras y con una selectividad dominante hacia la DDS. En este caso, se sugirió que dicha actividad se podría deberse a una mejor dispersión de la titania-circonia sobre la superficie de la

alúmina comercial, en donde la existencia de las especies de MoS_2 podrían ser semejantes a las depositadas en la titania-circonia pero con un menor grado de interacción con el soporte.

Con estos resultados terminados, se estudió el efecto del promotor cobalto en los catalizadores MoS_2 durante las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT usando como soportes: alúmina comercial, 20TZ_A y titania-circonia.

V. 2. HDS de DBT y 4,6-DMDBT en catalizadores Co-Mo-S.

V.2.1. Pruebas de Actividad de la HDS de DBT.

La adición de promotores a los catalizadores de MoS_2 soportados en alúmina, como son el Ni o el Co proporcionan un incremento significativo en la velocidad de reacción, debido a que estos átomos le proporcionan una mayor estabilidad a la estructura del MoS_2 [6]. Sin embargo, se ha demostrado que en este tipo de catalizadores en donde existe una menor interacción entre el molibdeno y el soporte, dicho efecto es muy pequeño en comparación con los soportados en alúmina[50], debido a que reduce considerablemente la formación de la fase Co-Mo-S[50,51].

En la tabla V-3, se muestran las constantes de velocidad de reacción obtenidas en la evaluación catalítica de los catalizadores Co-Mo-S en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno. Los resultados demuestran que la velocidad de reacción para el catalizador Co-Mo-S soportado en la alúmina comercial presenta una mayor actividad que el mismo catalizador soportado en la titania-circonia pura. Esto es, la constante de velocidad de reacción fue 1.8 veces mayor que el soportado en titania-circonia, lo cual es totalmente contrario al comportamiento en un catalizador MoS_2 . Esto se atribuye, según lo reportado, a una disminución en la formación de la fase activa Co-Mo-S, lo cual estaría directamente relacionado con la falta de promoción del cobalto en este tipo de soporte[6,50,51].

Tabla V-3. Constantes de velocidad de reacción de la HDS de DBT utilizando catalizadores de CoMoS.

Catalizador	$k (m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}) \times 10^5$	Efecto Promotor $\frac{k_{CoMo}}{k_{Mo}}$
CoMoS/A	3.7	10.0
CoMoS/TZ	2.0	2.9
CoMoS/20TZ_A	11.5	7.4

En el catalizador Co-Mo-S soportado en la alúmina modificada con titania-circonia, el efecto de promoción disminuye un 24% con respecto a la alúmina comercial, debido a la introducción de titania-circonia. Esto es un resultado favorable, debido a que se promovió la formación de la fase Co-Mo-S en una superficie de TiO_2-ZrO_2 , donde se tiene una clara interacción, posiblemente electrónica, de la alúmina comercial presente en el soporte. Por lo tanto, este efecto de promoción logró que la actividad catalítica fuera elevada con respecto a sus contrapartes puras, 5.8 veces mayor que el soportado en titania-circonia y 3 veces más con respecto al soportado en alúmina comercial.

Tabla V-4. Rendimientos de los catalizadores de CoMoS. (conversión 51%)

Catalizador	BF	CHB	HYD/DDS
CoMoS/A	0.49	0.02	0.03
CoMoS/TZ	0.46	0.05	0.11
CoMoS/20TZ_A	0.51	0.00	0.00

Por otro lado, se observó que durante la reacción de HDS de DBT, utilizando los catalizadores Co-Mo-S, hubo una gran selectividad hacia la ruta de la DDS (véase Tabla V-4). Por lo tanto, se concluye que el efecto del promotor indujo que la reacción fuese totalmente selectiva hacia la HDS y que el efecto del soporte no afectara significativamente la selectividad de la reacción. Lo que concuerda con la teoría de la promoción[24]. Estos resultados, confirmaron el potencial del catalizador CoMoS/20TZ_A.

V.2.2. Pruebas de Actividad de la HDS de 4,6-DMDBT.

Como se ha explicado anteriormente, las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT son más bajas que las reacciones de HDS de DBT. En la tabla V-5. se muestran las constantes

de velocidad de reacción obtenidas en la reacción HDS de 4,6-DMDBT utilizando los catalizadores Co-Mo-S. Se pudo apreciar claramente en los resultados obtenidos que la constante de velocidad de reacción fue influida notablemente por el tipo de soporte utilizado en el catalizador Co-Mo-S.

Tabla V-5. Constantes de velocidad de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT utilizando catalizadores de CoMoS.

Catalizador	$k (m^3 kg_{cat}^{-1} s^{-1}) \times 10^6$
CoMoS/A	4.2
CoMoS/TZ	4.7
CoMoS/20TZ_A	12.8

Por ejemplo, el catalizador Co-Mo-S soportado en la alúmina comercial y el soportado en la titania-circonia mostraron velocidades de reacción cercanas. Sin embargo, se notó que las reacciones de HDS del 4,6-DMDBT en ambos catalizadores se llevaron a cabo por diferentes vías de reacción, por DDS para el soportado en alúmina comercial y por HYD para el soportado en titania-circonia. Esto posiblemente se pudo deber principalmente a que el catalizador Co-Mo-S en la titania-circonia podría presentar una baja concentración de la fase Co-Mo-S debido a un efecto de promoción del cobalto muy bajo, lo que implica una alta concentración de estructuras de MoS₂ en la superficie del soporte, existiendo una mayor concentración de sitios hidrogenantes en este catalizador, y aunado a que la HDS de 4,6-DMDBT es favorable por la vía hidrogenante (véase Tabla V-6), se obtiene que este catalizador sea mas activo que el soportado en alúmina[60].

Tabla V-6. Selectividades de los catalizadores de CoMoS. (conversión 15%)

Catalizador	DMBF	MCHT	THDMDBT	HYD/HDS
CoMoS/A	0.089	0.055	0.006	0.68
CoMoS/TZ	0.065	0.065	0.020	1.31
CoMoS/20TZ_A	0.094	0.045	0.011	0.60

El catalizador Co-Mo-S soportado en la alúmina modificada con 20% mol de titania-circonia obtuvo la constante de velocidad de reacción más alta, 3 veces mayor que los soportados en alúmina comercial y en titania-circonia. Esta actividad puede deberse principalmente a que la fase del sulfuro de molibdeno ya era muy activa por si sola, como

se mostró anteriormente, sugiriendo que la presencia del cobalto no influyó negativamente en su actividad.

Además, este catalizador presentó la relación HYD/DDS más baja. Como se mostró en este caso, el efecto de promoción del cobalto no decayó significativamente, por lo tanto es coherente que el catalizador haya presentado una selección favorable para la DDS del 4,6-DMDBT y que la relación HYD/DDS haya sido menor debido a un posible efecto inducido por la titania-circonia.

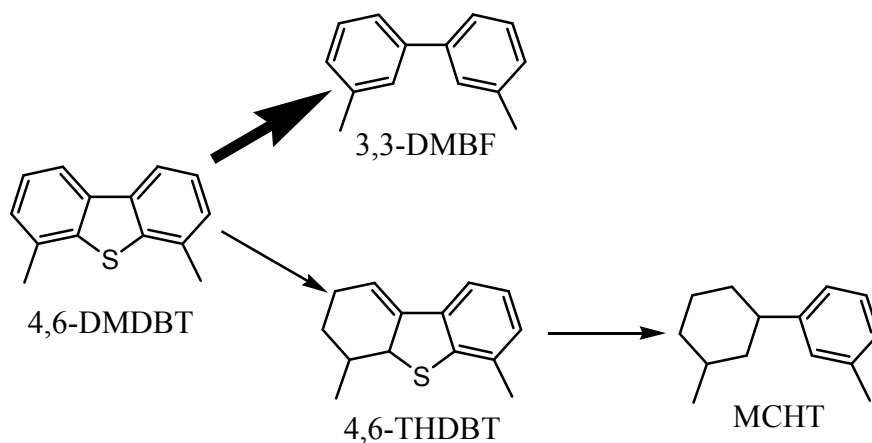


Figura 5.5. Via de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT usando catalizadores CoMoS/20TZ_A.

En resumen, el catalizador de MoS₂ promovido por cobalto soportado en la alúmina modificada 20TZ_A mostró incrementar de manera muy notable ($\approx 255\%$) el efecto de promoción con respecto al soportado a la titania-circonia, muy probablemente debido a una mayor concentración de la fase Co-Mo-S. En consecuencia, se observaron selectividades hacia la DDS mayores que sus contrapartes puras en ambas reacciones (véase Figura 5.5), lo cual es más notable en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Debido a esto, se realizó un estudio introductorio de caracterización de las especies de los óxidos de molibdeno soportados en las alúminas modificadas, a fin de tratar de relacionarlas con la actividad de las especies sulfuradas.



Capítulo VI

Resultados y Discusión de la caracterización de los catalizadores soportados en las alúminas modificadas

VI. CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES SOPORTADOS EN LAS ALÚMINAS MODIFICADAS

VI.1. Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis (DRS)

La técnica de espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis proporciona información sobre la coordinación y el grado de oxidación de los metales de transición a partir de las bandas de transferencia de electrones entre orbitales de tipo “d” o de transferencia de carga entre los ligandos y el metal de transición. En este proyecto, se analizaron los espectros de las muestras de óxidos de molibdeno depositados en los soportes de las alúminas modificadas y de los soportes puros para obtener información acerca de los precursores óxidos que dan origen a las especies sulfuradas en los catalizadores de HDS.

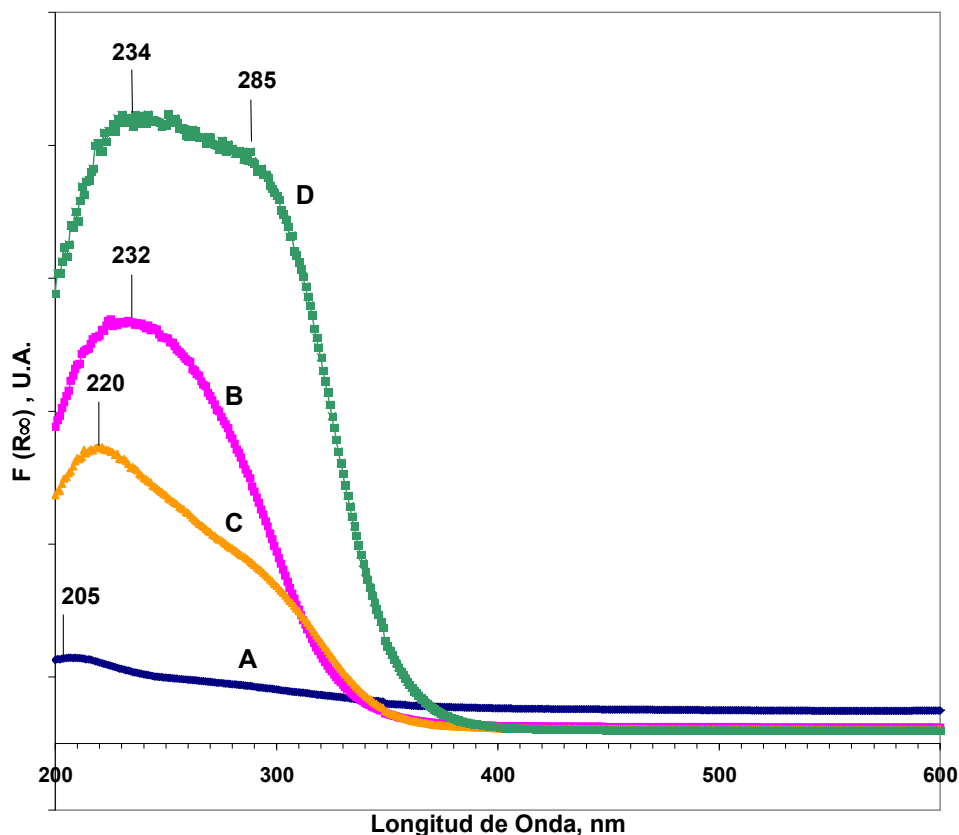


Figura 6.1. Espectros DRS de los soportes. A) Alúmina comercial, B) 10TZ_A, C) 20TZ_A y D) TZ.

En la figura 6.1 se muestran los espectros de reflectancia difusa de los soportes. Se observó que el espectro de la alúmina comercial (figura 6.1.A) tuvo una banda con un máximo en 205 nm, lo cual se atribuyó a una absorción de las impurezas (sílice y sales inorgánicas) presentes en el óxido[83], además de lo anterior, no se observaron absorciones fuertes, lo cual esta de acuerdo con el fuerte carácter aislante de los polimorfismos de la alúmina, incluso la γ -alúmina, la cual tiene una energía de brecha de 7.2 eV[83].

Tabla VI-1. Energías de Brecha de los soportes.

Muestra	Energía de Brecha, eV
Alúmina	7.2 [88]
10TZ_A, 20TZ_A	4.0
TZ	3.7

Por otra parte, el espectro de la titania-circonia (figura 6.1.D) presentó una señal ancha, intensa y casi plana en el rango de longitud de onda desde 230 nm hasta 330 nm, Esta señal se designó a la transferencia de carga de la transición $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ correspondiente a la transferencia de carga de la banda de valencia (orbital 2p del oxígeno) hacia la banda de conducción (orbital 3d del titanio), combinada con la transición $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$ correspondiente a la transferencia de carga de la banda de valencia (orbital 2p del oxígeno) hacia la banda de conducción (orbital 4d del circonio) [84]. La energía de brecha calculada de la titania-circonia fue de 3.7 eV (véase Tabla VI-1).

En los espectros de las alúminas modificadas con titania-circonia, se observó que los soportes presentaron máximos en la longitud de onda de 220 nm y 232 nm, para 10TZ_A y 20TZ_A respectivamente. Esto mostró que ambos soportes presentaron características semiconductoras similares pero respecto a la titania-circonia tuvieron un carácter más aislante, debido a que su energía de brecha fue de 4.0 eV.

Los espectros de reflectancia difusa de los óxidos de molibdeno soportados se muestran en la figura 6.2. En el caso del espectro del óxido de molibdeno soportado en la

alúmina se observó que hubo una fuerte absorción con su máximo valor cerca de los 240 nm, la cual no existía en la alúmina pura. Esta banda fue asociada a la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ [65,75]. Por otra parte, la incorporación de Mo en la titania-circonia, provocó que el sólido tuviera una absorción casi constante en el rango de longitud de onda de los 200 nm hasta los 330 nm. Esta incorporación disminuyó la energía de brecha a 2.8 eV, pero debido a la superposición de las bandas del soporte ($O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$) y del molibdeno ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) solo se sugirió que las propiedades semiconductoras de la titania-circonia mejoraron debido a la incorporación del molibdeno.

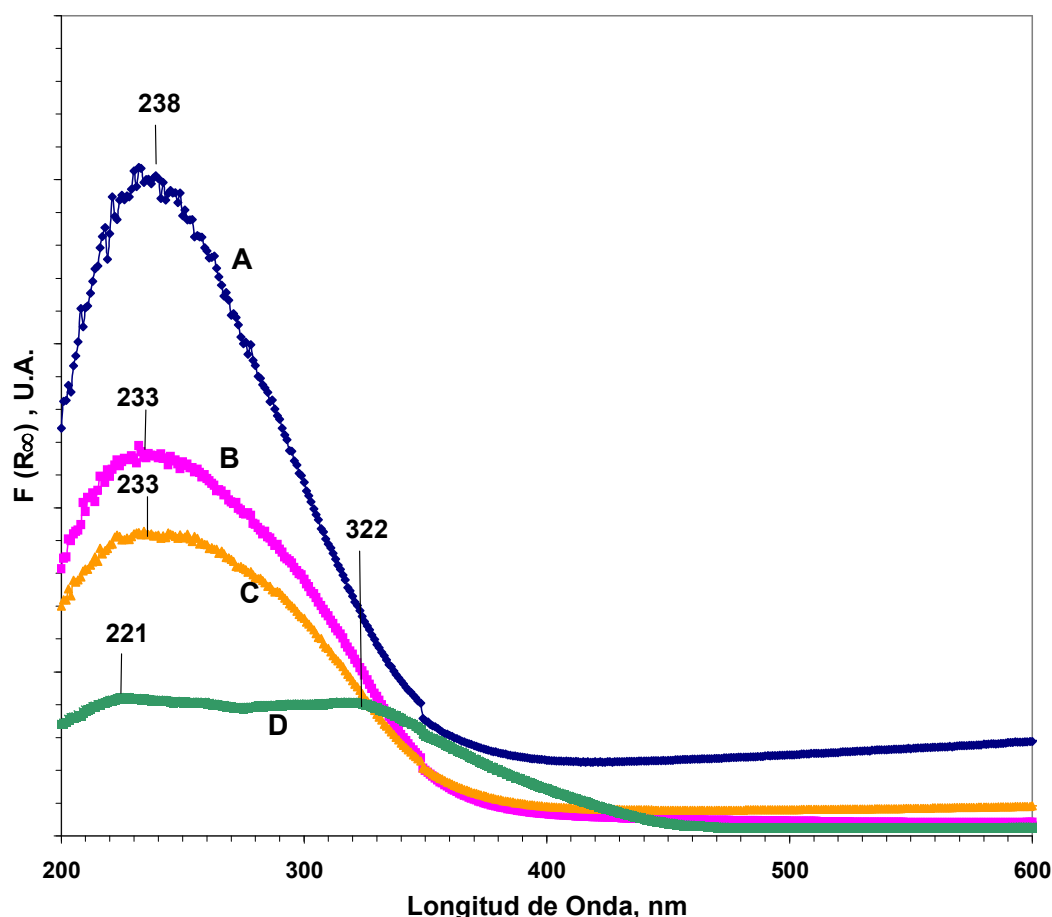


Figura 6.2. Espectros DRS de los óxidos de Molibdeno soportados. A) Mo/A, B) Mo/10TZ_A, C) Mo/20TZ_A y D) Mo/TZ.

En el caso de los espectros de los óxidos de molibdeno en los soportes 10TZ_A y 20TZ_A, la incorporación del molibdeno no modificó significativamente la posición de las

bandas de absorción respecto a los soportes puros. Esto implica que la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$ es como la transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$.

Cabe mencionar que se optó por realizar una sustracción de los espectros de los soportes de cada sólido a pesar de que esto puede inducir errores debido a que la incorporación del molibdeno modifica la química del soporte para la alúmina y la titania-circonia. Los espectros sustraídos se muestran en la figura 6.3.

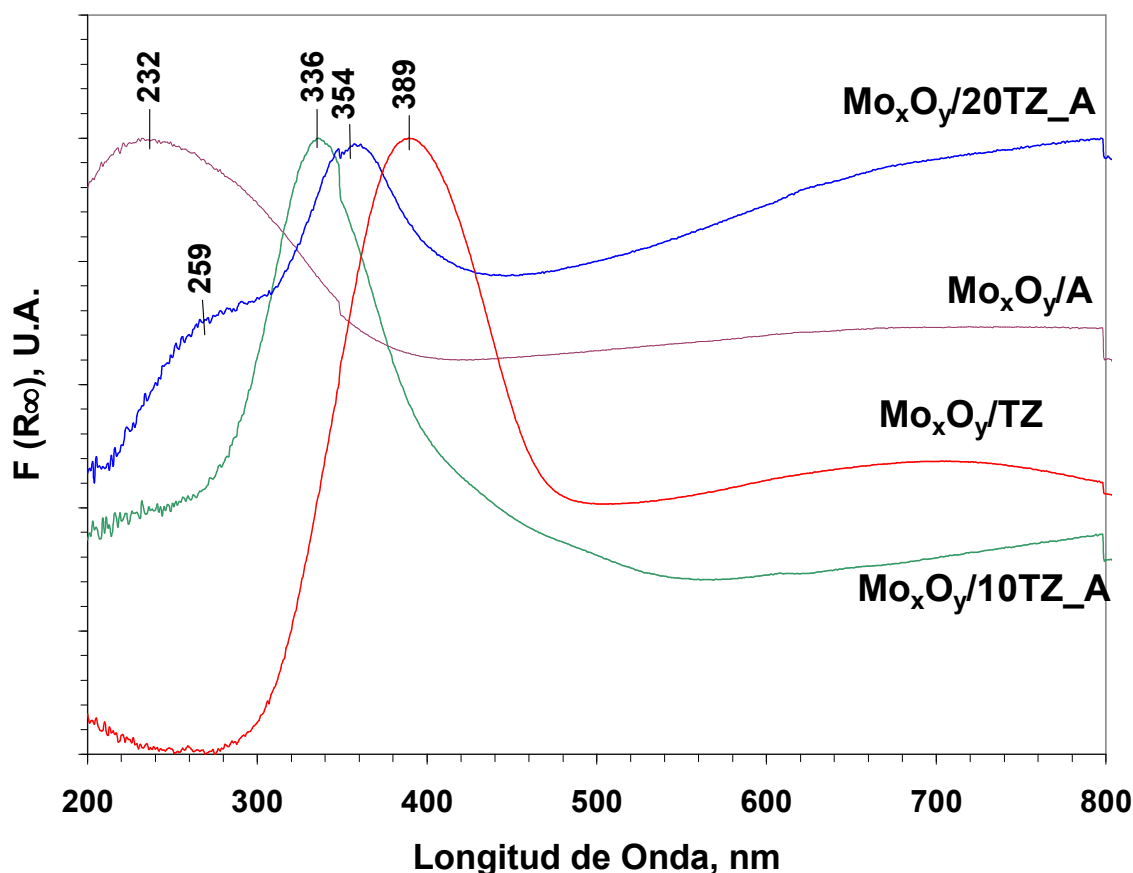


Figura 6.3. Espectros UV-Vis de los óxidos de Molibdeno soportados.

En el espectro de los óxidos de molibdeno, Mo_xO_y , soportado en la alúmina comercial se identificó una banda ancha en el rango de longitud de onda de los 200 a los 280 nm, con un máximo aparente en los 232 nm. De acuerdo con Fournier y col[65], este pico se debe a la presencia de especies $[MoO_4]^{2-}$ con coordinación tetraédrica. No obstante, las especies con coordinación octaédrica de tipo $[Mo_7O_{24}]^{6-}$ cuya banda aparece en el

dominio de los 280-320 nm [65,75], no puede descartarse y eso daría el origen al ensanchamiento de ésta. Debido a la ubicación del máximo aparente en 232 nm se sugiere que existe una mayor concentración de especies $[\text{MoO}_4]^{2-}$ respecto a las especies octaédricas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, en acuerdo con la literatura sobre el tema[6,59,62].

El espectro de los óxidos de molibdeno soportados en la titania-circonia mostró una banda ancha en la región de longitud de onda de los 300 hasta los 390 nm, que de acuerdo con la literatura [59,62,73,74] se asignó a la existencia de especies tridimensionales de simetría octaédrica, del tipo MoO_3 . Como no se observó alguna señal en la región de longitud de onda de los 200 nm a 280 nm se sugirió la inexistencia de especies tetraédricas del tipo $[\text{MoO}_4]^{2-}$ en este catalizador.

En el espectro de los óxidos de molibdeno soportados en 10TZ_A, se observó una banda ancha de los 280 nm a los 400 nm, con un máximo aparente en la longitud de onda de 336 nm. De acuerdo con la literatura [59,62,72-74], en el rango de longitud de onda de 280-320 nm se asignó a la presencia de especies de simetría con coordinación octaédrica del tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, y por otra parte el ancho de banda de los 320 nm a los 400 nm se asignó a la presencia de especies octaédricas tridimensionales del tipo MoO_3 . De acuerdo con el máximo aparente se sugiere una mayor concentración de las especies tridimensionales MoO_3 que de las especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Pero, el máximo aparente está muy cercano a la región de las especies del tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, por lo tanto en este caso esta información tendría que ser corroborada mediante otra técnica de caracterización, como RAMAN.

El espectro de los óxidos de molibdeno depositados en el soporte 20TZ_A se observó una banda ancha desde los 200 nm hasta los 420 nm. De acuerdo con lo anterior, la región de longitud de onda de 200 a 280 nm se asignó a la presencia de iones $[\text{MoO}_4]^{2-}$ con simetría tetraédrica, en la región de longitud de onda de 280-320 nm se asignó a la existencia de especies con simetría octaédrica del tipo $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y por último en la región de los 320-420 nm se asignó a la presencia de especies tridimensionales de simetría octaédrica del tipo MoO_3 . De acuerdo al máximo aparente en 354 nm, se sugiere una mayor

concentración de las especies MoO_3 . Además en este soporte la presencia de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{MoO}_4]^{2-}$ se puede deber a la existencia de superficie de alúmina comercial sin recubrimiento de titania-circonia, debido a la deposición aleatoria de titania-circonia sobre ésta, lo cual esta en acuerdo con lo observado en fisisorción de nitrógeno y microscopía electrónica de transmisión.

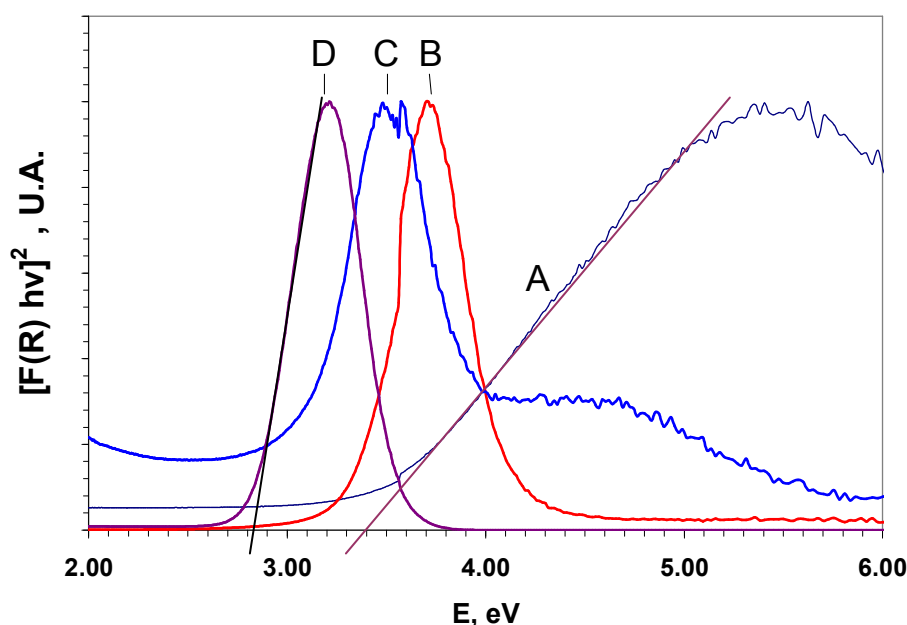


Figura 6.4. Espectros de Reflectancia Difusa de los óxidos de Molibdeno soportados en las alúminas modificadas : A) Mo/A, B) Mo/10TZ_A, C) Mo/20TZ_A y d) Mo/TZ

Para confirmar la presencia de dichas especies en los catalizadores en fase óxido se utilizó el método de energías de brecha a partir de la reflectancia difusa [63]. Mediante este método, se considera que las especies depositadas en los soportes dependen fuertemente de la composición de este (véase Tabla VI-2). En la alúmina comercial se obtuvo una energía de brecha 3.6 eV, por lo tanto se mostró que la especie presente en la superficie es el anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, lo cual esta en acuerdo con lo reportado[64,65] y con el análisis de los espectros restados de UV-Vis. Sin embargo, al utilizar este método matemático no se pudo observar en la gráfica la energía de brecha correspondiente a la especie $[\text{MoO}_4]^{2-}$, por lo que se sugiere un estudio más profundo utilizando un método de decomposición para confirmar la presencia de esta especie. Por lo tanto, no se descarta la presencia de estas especies en la superficie de la alúmina.

Para el caso de la titania-circonia pura se observó que en la grafica $[f(R_{\infty}) \cdot h\nu]^2$ versus energía se obtuvo una energía de brecha de 2.8 eV. De acuerdo con la literatura este valor corresponde a la presencia de las especies tridimensionales oxidadas del molibdeno de simetría octaédrica del tipo MoO_3 , lo cual esta de acuerdo con lo reportado[64,65].

Tabla VI-2. Energías de Brecha y Número de Vecinos Cercanos de las especies oxidadas de Molibdeno en las superficies de los sólidos.

Muestra	Energía de Brecha, eV	NVC [63]	Especie Existente
$\text{Mo}_x\text{O}_y/\text{A}$	3.6	3.0	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$
$\text{Mo}_x\text{O}_y/10\text{TZ_A}$	3.3	4.1	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} > [\text{MoO}_3]$
$\text{Mo}_x\text{O}_y/20\text{TZ_A}$	3.5, 3.0	3.5, 5.2	$[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-} < [\text{MoO}_3]$
$\text{Mo}_x\text{O}_y/\text{TZ}$	2.8	6.2	$[\text{MoO}_3]$

En el caso del soporte 10TZ_A, se obtuvo una energía de brecha de 3.3 eV. Como el valor obtenido estuvo entre dos valores exactos reportados, Weber y col[63] sugieren que se debe a una combinación de especies. De acuerdo con esto, se concluyó la existencia de una mezcla de especies $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y MoO_3 , de las cuales el anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ fue la especie con mayor concentración.

Respecto al soporte 20TZ_A, las especies que se depositaron fueron diversas. Como se comentó anteriormente, se observaron dos bandas de longitud de onda en el espectro de ultravioleta. De acuerdo con el método de energía de brecha, la banda correspondiente a la longitud de onda de 259 nm, dio como resultado una energía de brecha de 3.5 eV, con lo que se concluyó la presencia de una cantidad de especies aniónicas $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Por el otro lado, la energía de brecha correspondiente a la banda de longitud de onda de 354 nm fue de 3.0 eV, concluyéndose la existencia de la especie oxidada MoO_3 , la cual es característica en la titania-circonia.

En resumen, primeramente se concluyó que la alúmina comercial al ser modificada químicamente con la incorporación de titania-circonia se logro incrementar su capacidad semiconductor al aumentar la cantidad de titania-circonia en la superficie. Por otro lado, las especies oxidadas de molibdeno depositadas en la superficie de las alúminas modificadas con titania-circonia también tuvieron una fuerte dependencia de la composición química del soporte. En este caso, se mostró que los óxidos de molibdeno fueron de mayor tamaño conforme se aumentaba el contenido de titania-circonia, probablemente debido al aumento de la semiconducción del soporte, la cual podría inhibir la dispersión del molibdeno en la superficie del sólido.

VI.2. Reducción con Temperatura Programada (TPR).

En el perfil de reducción del óxido de molibdeno soportado en la alúmina comercial se pudieron apreciar tres picos definidos a 512, 740 y 812°C (véase figura 6.5). De acuerdo con la literatura, el TPR de este catalizador presenta 3 señales principales, la primera en el intervalo de 400 a 500°C, la cual se asigna al primer paso de reducción de las especies de molibdeno octaédricamente coordinadas débilmente ancladas a la superficie de la alúmina, predominantemente polimolibdatos dispersados en la superficie de la alúmina, que en este soporte es el anión $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$, y las otras dos señales existen en el rango de temperatura de los 700 a los 800°C, las cuales se atribuyen a una segunda etapa de reducción de las especies monoméricas Mo^{6+} del tipo MoO_4^{2-} [66,67,83,84]. Esto es consistente, con los resultados de espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis.

Por otro lado, el perfil de reducción de las especies óxido de molibdeno en la titania-circonia presenta dos picos definidos a 488 y 817°C. El primer pico del TPR se asignó a la reducción de las especies como el MoO_3 tridimensional, de acuerdo con estudios publicados [61,68,70]. Se ha planteado, por ejemplo que en los perfiles de TPR para catalizadores de molibdeno soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (15% en peso de titania), demostraron que el pico correspondiente a la reducción de MoO_3 fue 30°C menos que el pico correspondiente al soportado en alúmina, lo que demostró que la incorporación de la titania promueve la reducibilidad de las especies de molibdeno. También concuerda con

que el incremento de la reducibilidad de las especies de molibdeno en presencia de titania-alúmina es el resultado de un pequeño efecto de polarización inducida por los iones Al^{3+} [68,69,73], por lo tanto se sugiere que la titania-circonia puede promover la reducibilidad de las especies oxidadas de molibdeno soportadas en su superficie. Por último, el segundo pico de TPR se asignó a la segunda reducción de las especies de Mo^{6+} [67,71,72], que se encontrarán en menor proporción, en concordancia con lo hallado por UV-Vis.

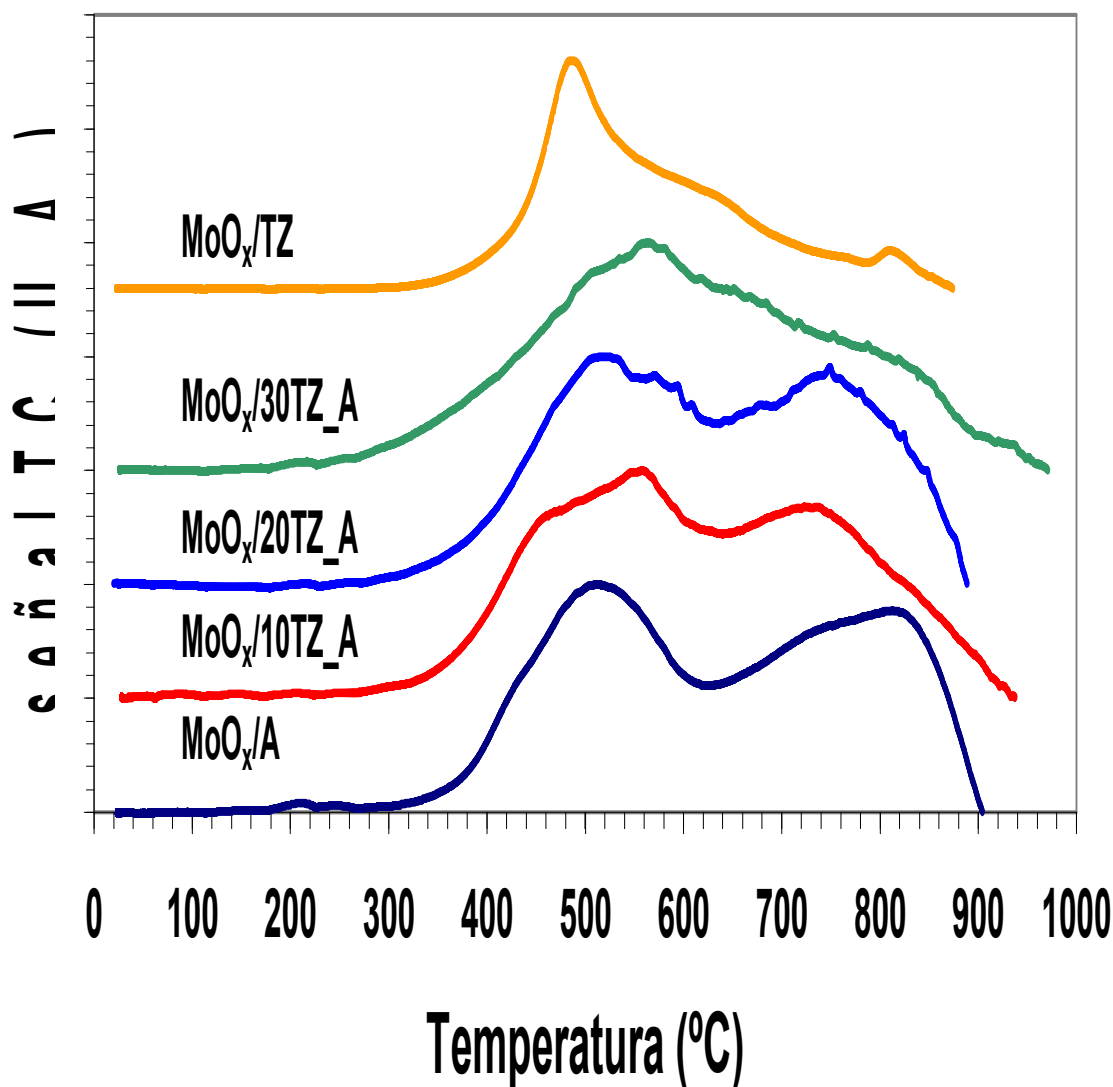


Figura 6.5. Perfiles de TPR de los óxidos de Molibdeno soportados en la alúmina comercial modificada con titania-circonia.

En el perfil de TPR correspondiente al óxido de molibdeno soportado en la alúmina comercial modificada 10TZ_A, se observaron tres picos definidos a 468, 557 y 733°C. El primer pico de TPR sugiere la reducción de las especies MoO₃, las cuales fueron más fáciles de reducir, debido probablemente a una polarización inducida por los iones Al³⁺ de la superficie[68,69,73]. El segundo pico de TPR se asignó a la reducción de los polimolibdatos [Mo₇O₂₄]⁶⁻. Sin embargo, esta especie fue más difícil de reducir a comparación de las especies soportadas en la alúmina comercial. De acuerdo con la literatura, no se ha reportado algún comportamiento similar, por lo que se sugirió que este aumento de la reducibilidad pudo ser inducida por la presencia de la titania-circonia. El tercer pico de TPR, se asignó a la reducción de las especies monoméricas Mo⁶⁺ del tipo [MoO₄]²⁻.

En el caso del óxido de molibdeno en el soporte de la alúmina comercial modificada 20TZ_A, en el perfil de reducción se observaron dos picos a 512 y 743°C. El primer pico se asignó a la reducción de MoO₃ y [Mo₇O₂₄]⁶⁻. Se sugirió que ambos tipos de especies se reducen debido al ancho de la señal. El segundo pico de TPR, se asignó a la reducción de las especies monoméricas Mo⁶⁺, favorecida por la presencia de titania-circonia en la superficie.

Por último, el perfil de TPR de los óxidos de molibdeno soportados en la alúmina modificada 30TZ_A, presenta un pico muy ancho desde los 300°C hasta los 1000°C, con una señal máxima a los 561°C. El pico máximo sugirió que la reducción de las especies existentes en la superficie, MoO₃. Debido a la amplitud de la señal, en la región de los 720°C a los 750°C se sugirió la segunda reducción de las especies Mo⁶⁺ del tipo [MoO₄]²⁻.

En resumen, el estudio de TPR mostró que los óxidos de molibdeno en la titania-circonia, MoO₃, se reducen a una menor temperatura respecto a los óxidos soportados en la alúmina comercial, [Mo₇O₂₄]⁶⁻ y [MoO₄]²⁻, que de acuerdo con la literatura se puede deber a una baja interacción de las especies con la superficie del soporte. En el caso de los óxidos de molibdeno soportados en la alúmina modificada 10TZ_A, se sugirió una posible menor

interacción del MoO_3 y una mayor interacción del $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y $[\text{MoO}_4]^{2-}$ con el soporte, probablemente inducidas por el contenido de alúmina. Sin embargo, con los soportes restantes no se pudo interpretar nada debido a lo ancho de las señales, por lo tanto, se sugirió que estos estudios deben ser complementados mediante otra técnica de caracterización más precisa.

VI.3. Discusión General.

Mediante la técnica de fisisorción de nitrógeno se pudo mostrar que a bajas composiciones de titania-circonia, menores al 30% mol, las propiedades texturales de la titania-circonia depositada en la alúmina comercial mejoraron significativamente con respecto a la titania-circonia. Mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se logró ilustrar que la deposición de la titania-circonia en la alúmina comercial fue heterogénea, con morfología distinta respecto a la de la alúmina comercial, con contenidos menores al 40% de titania-circonia. A contenidos mayores al 40% mol de TZ, se mostró que la deposición de partículas esféricas de gran tamaño fue en grandes cantidades, al grado que no se pudo distinguir quien era el soporte. Por otro lado, mediante la difracción de rayos X se mostró que las alúminas modificadas tuvieron un carácter amorfo, lo cual sugiere, de acuerdo con la literatura, que hay cierta interacción química entre la titania-circonia y la alúmina comercial, o que no hay segregación de fases con cristales mayores a 5nm. Por otro lado, mediante un estudio de difracción de electrones, se mostró la existencia de algunas regiones microcristalinas, que presentaron una mezcla de cristales de circonia tetragonal y cúbica, titania en fase anatasa y pequeñas cantidades de titanato de zirconio, pero estas regiones fueron pequeñas y muy raras, por lo que no se pudieron detectar mediante rayos X. Lo cual confirma el carácter amorfo de los soportes.

Por otro lado, la técnica de DTA mostró el aumento en la estabilidad térmica de la titania-circonia incorporada en la alúmina comercial, lo que sugirió una posible interacción entre la titania-circonia y la alúmina comercial. Debido a las condiciones de síntesis se descartó la formación de especies entre titania y/o circonia con la alúmina comercial. De acuerdo con lo anterior, se encontró un soporte con composición idónea, él cual tuvo una

composición molar de 20% titania-circonia y 80% alúmina comercial, denominado 20TZ_A, teniendo éste las mejores propiedades texturales.

El catalizador MoS_2 soportado en titania-circonia mostró una actividad superior al soportado en alúmina comercial. De acuerdo con los estudios de espectroscopia de Reflectancia Difusa de la fase óxido, se mostró que las estructuras predominantes en el catalizador soportado en titania-circonia fueron las especies tridimensionales de coordinación octaédrica del tipo MoO_3 , mientras que las especies oxidadas presentes en la superficie del catalizador soportado en la alúmina fueron los iones $[\text{MoO}_4]^{2-}$ y $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$. Las especies del tipo MoO_3 probablemente fueron favorecidas por el carácter semiconductor del soporte, como se mostró con Reflectancia Difusa. Por otro lado, la técnica TPR mostró que estas especies tuvieron mejor reducibilidad que las soportadas en la alúmina, lo cual está de acuerdo con la literatura y DRS UV-Vis, debido a que las estructuras oxidadas presentaron una menor interacción con el soporte. Al sulfurar estas especies, muy probablemente se conservaron las estructuras con menor interacción dando origen a una mayor actividad de este catalizador que el soportado en alúmina comercial.

El catalizador de MoS_2 soportado en la alúmina modificada 10TZ_A mostró una constante de velocidad de reacción muy cercana a la obtenida con el soportado en alúmina comercial. De acuerdo con los estudios de la fase óxido, las estructuras oxidadas del molibdeno fueron mezclas de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y MoO_3 , donde la primera especie mencionada tuvo una mayor concentración. Por lo tanto, al sulfurar estas especies se obtienen estructuras cristalinas de MoS_2 similares a los catalizadores soportados en alúmina comercial. Aunque el estudio de TPR, mostró que las especies de MoO_3 fueron más fáciles de reducir que las especies en la titania-circonia, estas especies no fueron suficientes como para incrementar la velocidad de reacción de manera significativa.

El catalizador de MoS_2 con mayor actividad resultó ser el soportado en la alúmina modificada, 20TZ_A. La velocidad de reacción de este catalizador en la HDS de DBT resultó ser 4 y 2 veces superior a las velocidades de reacción registradas por los catalizadores soportados en la alúmina comercial y la titania-circonia, respectivamente.

También, se mostró que las selectividades de los catalizadores fueron dominantes hacia la ruta de reacción DDS. Mediante los estudios de espectroscopía de la fase óxido, se mostró que las especies responsables de dicha actividad es una mezcla de $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y MoO_3 , donde el MoO_3 tiene mayor concentración. El estudio de TPR, nos dio un indicativo de las especies molibdeno probablemente sean más fáciles de reducir, de acuerdo con esto, se sugirió que las especies de MoO_3 tuvieron menor interacción en el soporte 20TZ_A. Por lo tanto, se podría explicar que esta especie al ser sulfurada dio origen a una fase MoS_2 con menor interacción con el soporte 20TZ_A, dando como resultado una velocidad de reacción superior a los catalizadores soportados en alúmina y titania-circonia.

Se mostró que el efecto de promoción del cobalto en los catalizadores de MoS_2 fue dependiente del soporte utilizado. En primer lugar en la evaluación de la HDS de DBT, el efecto de promoción en el catalizador soportado en titania-circonia resultó ser el mas bajo, según la literatura esto se debió a que el cobalto no se pudo enlazar en grandes cantidades en las orillas de los sulfuros de molibdeno, dando lugar probablemente a sulfuros de cobalto por separado sobre la superficie, lo cual es totalmente contrario a lo que sucede en el catalizador soportado en la alúmina comercial. Además, se mostró que el efecto del promotor Co en el catalizador $\text{MoS}_2/20\text{TZ}_A$ se incrementó casi 3 veces con respecto al catalizador soportado en la titania-circonia, debido a que probablemente se favoreció la formación de la fase CoMoS en las estructuras activas de MoS_2 , dando como resultado un catalizador muy activo. Durante la HDS de 4,6-DMDBT, el efecto de promoción del Co en el catalizador MoS_2 soportado en la alúmina comercial fue inhibido por el impedimento estérico del 4,6-DMDBT, ya que dicho impedimento es minimizado si la reacción se lleva a cabo por la vía de hidrogenación. Sin embargo, el efecto de promoción del Co fue favorable para el catalizador soportado en la titania-circonia, debido a la baja concentración de la fase CoMoS lo que implica una mayor concentración de sulfuros de molibdeno, los cuales con capaces de hidrogenar mejor que la fase CoMoS. Por otro lado, el catalizador CoMoS soportado en 20TZ_A, mostró ser 3 veces más activo que los soportados en alúmina comercial y titania-circonia, esto debido a que existen estructuras de MoS_2 muy activas en su superficie.

Capítulo VII

Conclusiones del proyecto

VII. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvo un método de síntesis para llevar a cabo la incorporación de titania-circonia en una alúmina comercial como una alternativa para mejorar las propiedades textuales, mecánicas y químicas de la titania-circonia como soporte industrial para catalizadores de Co-Mo y Mo. El soporte con mejores propiedades textuales que la titanita-circonia pura resultó ser el denominado 20TZ_A, el cuál mostró potencial para su aplicación en la síntesis de catalizadores.

Se mostró durante la evaluación catalítica de los catalizadores de Mo y CoMo soportados en 20TZ_A que resultaron ser superiores a los soportados en alúmina comercial y titania-circonia en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT, debido a que la incorporación de la titania-circonia en la alúmina comercial promovería la formación de fases MoS_2 con menor interacción con el soporte dando lugar a una fase más activa.

Por último, el efecto de promoción del cobalto en los catalizadores Co-Mo fue superior respecto al catalizador soportado en la titania-circonia, mostrando que la incorporación de la titania-circonia en la alúmina comercial ayudo a la formación una mayor cantidad de la fase CoMoS.

APÉNDICES

Apéndice A

Cálculos utilizados para la preparación del óxido mixto Titania–Circonia–Alúmina Comercial.

Primero, se explicará la preparación del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ para entender los cálculos usados. Posteriormente, se extiende este procedimiento al cálculo del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_{\text{IMP}}$.

A.1. Cálculos para la preparación del óxido mixto Titania-Circonia, $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$.

Para la preparación de óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, se utilizó el concepto de Peso Molecular Promedio, el cual se define como :

$$\overline{PM} = \sum y_i PM_i$$

donde

y_i = fracción molar de cada componente puro

PM_i = Peso Molecular de cada componente puro

Entonces, para la preparación de un óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ con una relación molar constante de $\text{TiO}_2\text{:ZrO}_2 = 60\text{:}40$. se tiene que el peso molecular promedio es :

$$\overline{PM} = 0.6 \left(79.87 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) + 0.4 \left(123.22 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right)$$

$$\overline{PM} = 47.922 \frac{\text{g}}{\text{mol}} + 49.288 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

$$\overline{PM} = 97.21 \frac{\text{g}}{\text{mol}}$$

Esto significa que en un mol de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60:40) hay 47.922 g de TiO_2 y 49.288 g de ZrO_2 . Por lo tanto, con esta información se calcularon las fracciones máxicas de los componentes del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ (60:40). Esto es,

$$x_{TiO_2} = \frac{47.922 \frac{g}{mol}}{97.21 \frac{g}{mol}} \quad x_{ZrO_2} = \frac{49.288 \frac{g}{mol}}{97.21 \frac{g}{mol}}$$

$$x_{TiO_2} = 0.493 \quad x_{ZrO_2} = 0.507$$

Para la preparación de 1 gramo de TiO_2 - ZrO_2 (60:40) se necesitó :

1. Calcular la cantidad necesaria de Tetracloruro de Titanio.

La masa de TiO_2 necesaria para preparar 1 gramo de óxido TiO_2 - ZrO_2 (60:40), fue:

$$m_{TiO_2} = 0.493(1.0g) = 0.493gr TiO_2$$

Se calculó la masa de Titanio contenida en la TiO_2 , esto es :

$$m_{Ti} = 0.493gr TiO_2 \left(\frac{47.87 gr Ti}{79.87 gr TiO_2} \right)$$

$$m_{Ti} = 0.2955 gr Ti$$

Como la fuente de titanio, Ti, usada en este proyecto fue el Tetracloruro de Titanio, $TiCl_4$ (Aldrich 97% de pureza, densidad = 1.726 g/ml), fue necesario hacer un balance de materia.

De dicho balance de masa, se concluyó que la masa de Ti en el TiO_2 debe ser igual a la masa de Ti en el $TiCl_4$, por lo tanto:

$$m_{Ti|TiO_2} = m_{Ti|TiCl_4} = 0.2955 gr Ti$$

$$m_{TiCl_4} = 0.2955gr Ti \left(\frac{189.71 gr TiCl_4}{47.87 gr Ti} \right)$$

$$m_{TiCl_4} = 1.171 gr TiCl_4$$

De acuerdo con las características del reactivo usado:

$$m_{TiCl_4} = \frac{1.171 \text{ gr } TiCl_4}{0.97}$$

$$m_{TiCl_4} = 1.207 \text{ g } TiCl_4 \text{ con } 97\% \text{ de pureza}$$

$$V_{TiCl_4} = \frac{1.207 \text{ g } TiCl_4}{1.726 \frac{\text{g } TiCl_4}{\text{ml } TiCl_4}}$$

$$V_{TiCl_4} = 0.7 \text{ ml } TiCl_4$$

Se concluye que se requirieron de 0.7 ml de reactivo $TiCl_4$ para preparar 1 gramo del óxido mixto TiO_2-ZrO_2 (60:40).

2. Calcular la cantidad necesaria de Cloruro de Circonilo.

Tenemos que la masa de ZrO_2 correspondiente fue:

$$m_{ZrO_2} = 0.507 (1.0 \text{ g}) = 0.507 \text{ gr } ZrO_2$$

Se calculó la masa de Circonio contenida en la ZrO_2 , esto es :

$$m_{Zr} = 0.507 \text{ gr } ZrO_2 \left(\frac{91.22 \text{ gr } Zr}{123.22 \text{ gr } ZrO_2} \right)$$

$$m_{Zr} = 0.3753 \text{ gr } Zr$$

La fuente de circonio, Zr, en este proyecto fue Cloruro de Circonilo Octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Aldrich 99% de pureza). De un balance de masa, se concluyó que la masa de Zr en el ZrO_2 debe ser igual a la masa de Zr en el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, por lo tanto:

$$m_{Zr}|_{ZrO_2} = m_{Zr}|_{ZrOCl_2} = 0.3753 \text{ gr } Zr$$

$$m_{ZrOCl_2} = 0.3753 \text{ gr } Zr \left(\frac{322.25 \text{ gr } ZrOCl_2}{91.22 \text{ gr } Zr} \right)$$

$$m_{ZrOCl_2} = 1.3258 \text{ gr } ZrOCl_2$$

De acuerdo con las características del reactivo usado

$$m_{ZrOCl_2} = \frac{1.3258 \text{ gr } ZrOCl_2}{0.99}$$

$$m_{ZrOCl_2} = 1.339 \text{ g } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \text{ con } 99\% \text{ de pureza}$$

Se concluye que se requiere de 1.339 gramos de reactivo $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ para preparar 1 gramo del óxido mixto TiO_2-ZrO_2 (60:40).

A.2. Cálculos para la preparación del óxido mixto Titania-Circonia-Alúmina Comercial, $TiO_2-ZrO_2-A_{IMP}$.

De igual manera, que se hicieron los procedimientos matemáticos para calcular la cantidad necesaria de Tetracloruro de Titanio y Cloruro de Circonilo para preparar el óxido mixto TiO_2-ZrO_2 (60:40), se pueden usar para calcular los materiales para la preparación del óxido $TiO_2-ZrO_2-A_{IMP}$.

Es importante mencionar que en todos los cálculos se consideró al óxido mixto TiO_2-ZrO_2 como una entidad de composición constante. Para demostrar el cálculo usado, se usó una composición $A_{IMP} : TiO_2-ZrO_2 = 90:10$.

Partiendo del concepto de peso molecular promedio, tenemos que:

$$\overline{PM} = 0.9 \left(101.96 \frac{g}{mol} \right) + 0.1 \left[0.6 \left(79.87 \frac{g}{mol} \right) + 0.4 \left(123.22 \frac{g}{mol} \right) \right]$$

$$\overline{PM} = 91.764 \frac{g}{mol} + 4.7922 \frac{g}{mol} + 4.9288 \frac{g}{mol}$$

$$\overline{PM} = 101.485 \frac{g}{mol}$$

Entonces calculando las fracciones másicas se obtuvo que:

$$x_{A_{IMP}} = \frac{91.764 \frac{g}{mol}}{101.485 \frac{g}{mol}} \quad x_{TiO_2} = \frac{4.7922 \frac{g}{mol}}{101.485 \frac{g}{mol}} \quad x_{ZrO_2} = \frac{4.9288 \frac{g}{mol}}{101.485 \frac{g}{mol}}$$

$$x_{A_{IMP}} = 0.904 \quad x_{TiO_2} = 0.047 \quad x_{ZrO_2} = 0.049$$

Para preparar 1 gramo de óxido mixto $[TiO_2-ZrO_2]-A_{IMP}$ (10:90) se necesitó:

1. *Calcular la cantidad necesaria de Alúmina Comercial.*

La masa de A_{IMP} fué de:

$$m_{A_{IMP}} = 0.904(1.0g) = 0.904gr A_{IMP}$$

2. *Calcular la cantidad necesaria de Tetracloruro de Titanio.*

La masa de TiO_2 fué de:

$$m_{TiO_2} = 0.047(1.0g) = 0.047gr TiO_2$$

Calculando la masa de Titanio contenida en la TiO_2 , esto es :

$$m_{Ti} = 0.047gr TiO_2 \left(\frac{47.87gr Ti}{79.87gr TiO_2} \right)$$

$$m_{Ti} = 0.0282gr Ti$$

La fuente de titanio, Ti, usada en este proyecto fue el Tetracloruro de Titanio, $TiCl_4$ (Aldrich 97% de pureza, densidad = 1.726 g/ml). De un balance de masa por especies, se concluyó que la masa de Ti en el TiO_2 debe ser igual a la masa de Ti en el $TiCl_4$, por lo tanto:

$$m_{Ti}|_{TiO_2} = m_{Ti}|_{TiCl_4} = 0.0282gr Ti$$

$$m_{TiCl_4} = 0.0282gr Ti \left(\frac{189.71gr TiCl_4}{47.87gr Ti} \right)$$

$$m_{TiCl_4} = 0.1116gr TiCl_4$$

De acuerdo con las características del reactivo, se tiene que :

$$m_{TiCl_4} = \frac{0.1116gr TiCl_4}{0.97}$$

$$m_{TiCl_4} = 0.1151g TiCl_4 \text{ con } 97\% \text{ de pureza}$$

$$V_{TiCl_4} = \frac{0.1151g TiCl_4}{1.726 \frac{g TiCl_4}{ml TiCl_4}}$$

$$V_{TiCl_4} = 0.066ml TiCl_4 \approx 0.1ml TiCl_4$$

Por lo tanto, se requirieron de 0.1 ml de reactivo $TiCl_4$ para preparar 1 gramo del óxido mixto $[TiO_2-ZrO_2]-A_{IMP}$ (10:90).

3. Calcular la cantidad necesaria de Cloruro de Circonilo

Tenemos que la masa de ZrO_2 correspondiente es:

$$m_{ZrO_2} = 0.049(1.0g) = 0.049gr ZrO_2$$

Se calcula la masa de Circonio contenida en la ZrO_2 , esto es :

$$m_{Zr} = 0.049gr ZrO_2 \left(\frac{91.22 gr Zr}{123.22 gr ZrO_2} \right)$$

$$m_{Zr} = 0.0363 gr Zr$$

La fuente de circonio, Zr, en este proyecto fue Cloruro de Circonilo Octahidratado, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Aldrich 99% de pureza). De un balance de masa por especies, se concluye que la masa de Zr en el ZrO_2 debe ser igual a la masa de Zr en el $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, por lo tanto:

$$m_{Zr}|_{ZrO_2} = m_{Zr}|_{ZrOCl_2} = 0.0363 gr Zr$$

$$m_{ZrOCl_2} = 0.0363gr Zr \left(\frac{322.25 gr ZrOCl_2}{91.22 gr Zr} \right)$$

$$m_{ZrOCl_2} = 0.1281 gr ZrOCl_2$$

De acuerdo con las características del reactivo, se tiene que :

$$m_{ZrOCl_2} = \frac{0.1281 gr ZrOCl_2}{0.99}$$

$$m_{ZrOCl_2} = 0.1294g ZrOCl_2 \cdot 8H_2O \text{ con } 99\% \text{ de pureza}$$

Por lo tanto, se requiere de 0.1294 gramos de reactivo $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$.

Apéndice B

Fisisorción de Nitrógeno.

La adsorción es el proceso resultante de la atracción de las moléculas de la fase gas con las moléculas de la fase sólida presentes en la superficie. Estas fuerzas de atracción son de 2 naturalezas: la física y la química. En esta técnica de caracterización se utiliza la adsorción de naturaleza física, la cual se caracteriza por ser un proceso reversible.

La cantidad de gas adsorbido por gramo de sólido es una función de la presión de equilibrio, P , de la temperatura, T , de la naturaleza del gas y del sólido. Cuando este proceso se lleva a cabo de manera isotérmica, entonces el volumen de gas adsorbido solo depende de la presión de equilibrio, por lo tanto esto se representa en la ecuación B-1:

$$v = f\left(\frac{P}{P_o}\right)_T \quad \text{Ecuación B-1.}$$

donde P_o es la presión de vapor del adsorbato a la temperatura de referencia.

La ecuación B-1 representa una isoterma de adsorción. De tal manera, que la isoterma de adsorción es una relación entre la cantidad de un gas adsorbido en un sólido y la presión de equilibrio a una temperatura de referencia.

Esta isoterma se obtiene experimentalmente midiendo la cantidad de gas adsorbido al ir incrementando la presión relativa, P/P_o . Las isotermas de adsorción tienen diferentes comportamientos, los cuales dependen de los tamaños de los poros del sólido y de la naturaleza de la interacción adsorbato-adsorbente. Estos comportamientos son de 5 tipos (véase figura B.1), las cuales se describen a continuación:

- **Tipo I.** Este tipo de isoterma es conocida como la isoterma de Langmuir, es cóncava respecto al eje de presión relativa, y la cantidad de adsorbato tiende a la cantidad límite conforme la presión relativa tiende a uno.

- **Tipo II.** Este tipo de isoterma es característica del comportamiento obtenido por sólidos no porosos o sólidos macroporosos, también representa la adsorción no restringida monocapa-multicapa.

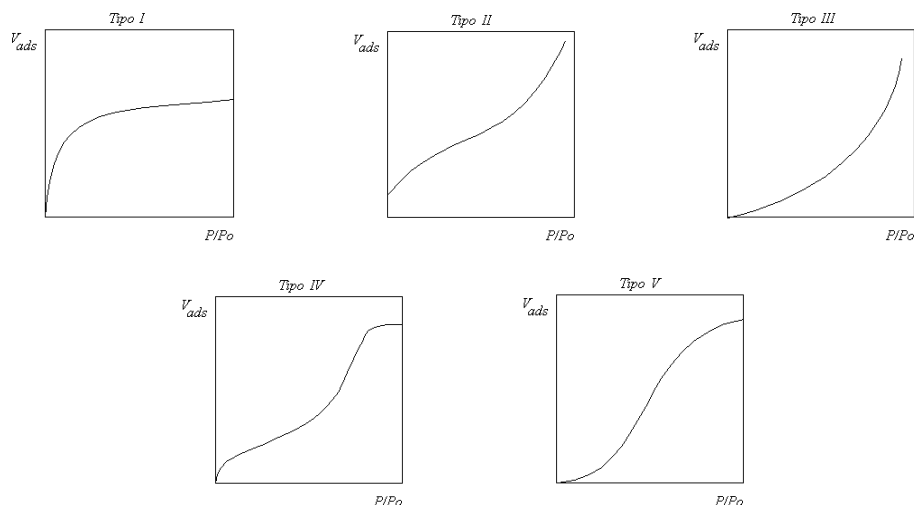


Figura B.1. Clasificación de las isothermas de adsorción.

- **Tipo III.** Esta isoterma es convexa en todo el intervalo de presión relativa y está regida por fuertes interacciones adsorbato-adsorbato.
- **Tipo IV.** Esta isoterma está asociada con la condensación capilar en sólidos mesoporosos.
- **Tipo V.** Es un caso particular de la isoterma de tipo III, característica de materiales mesoporosos.

Además, cuando se obtiene la cantidad de gas que permanece adsorbida en el sólido para valores decrecientes de la presión relativa, se obtiene la isoterma de desorción a la temperatura de referencia.

Uno podría suponer que las isothermas de adsorción y desorción siempre serán iguales, pero el hecho es que son muy raros los casos cuando esto sucede. Cuando ambas isothermas no coinciden en un intervalo de presiones relativas, se lleva a cabo un fenómeno conocido como histéresis. Este fenómeno está estrechamente relacionado con la geometría de los poros presentes en el sólido. De Boer desarrolló una clasificación de los tipos de

histéresis y las geometrías de los poros, dicha clasificación se muestra a continuación (véase Figura B.2).

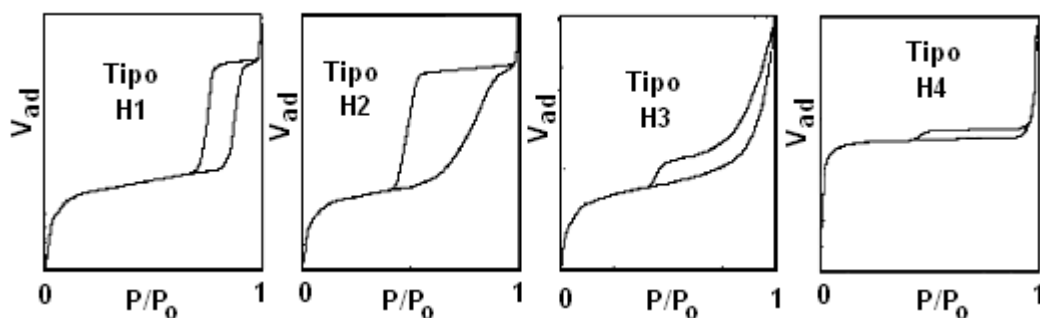


Figura B.2. Tipos de histéresis. Clasificación de De Boer.

El tipo H1 se presenta en los poros cilíndricos, el tipo H2 aparece en los poros tipo cuellos de botella, el tipo H3 es característico de poros de forma de rendija, el tipo H4 aparece en poros cuneiformes.

Para obtener el área superficial del sólido, se utilizan los primeros puntos obtenidos de la isoterma de adsorción dentro del rango de presiones relativas entre 0.025 y 0.3, donde es posible aplicar la ecuación de Brunnauer-Emmet-Teller (abreviado BET), véase ecuación B-2, para estimar el área superficial por gramo de sólido.

$$\frac{P}{v(P_o - P)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \frac{P}{P_o} \quad \text{Ecuación B-2.}$$

donde v [≡] volumen de gas adsorbido

P [≡] presión del gas inyectado

P_o [≡] presión de vapor del gas inyectado

v_m [≡] volumen de gas necesario para recubrir completamente la superficie del sólido con una capa monomolecular del gas

Para poder calcular c y v_m es necesario llevar a cabo una regresión lineal en el intervalo antes dicho. Ya con el valor de v_m calculado, se procede a calcular el valor del área superficial mediante la siguiente ecuación (véase ecuación B-3):

$$S_t = \frac{v_m N A_{cs}}{M} \quad \text{Ecuación B-3.}$$

donde S_t [≡] superficie total del sólido

N [≡] número de Avogadro (6.023×10^{23} moléculas/mol)

A_{cs} [≡] área seccional de la molécula de adsorbato (16.2 \AA^2 para el N_2 a 77K)

M [≡] peso molecular del adsorbato

Para calcular el volumen de poro total se utiliza el punto de presión relativa más cercano a 1. Para este proyecto de investigación este punto fue 0.95. En este punto se asume que los poros están llenos de adsorbato líquido, y que se puede relacionar el volumen de nitrógeno adsorbido con el volumen de nitrógeno líquido mediante la ecuación B-4:

$$V_{poro} = V_{N,liq} = \frac{PV_{ads}V_m}{RT} \quad \text{Ecuación B-4.}$$

donde V_{poro} [≡] volumen total de poro del sólido

$V_{N,liq}$ [≡] volumen del poro lleno de nitrógeno líquido

V_{ads} [≡] volumen del nitrógeno adsorbido

V_m [≡] volumen molar del adsorbato líquido ($34.7 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para el N_2)

P [≡] presión del sistema ($P/P_o=0.95$)

T [≡] temperatura del sistema (77K)

Para la determinación de la distribución de tamaño de poro se utilizó la ecuación BJH, la cual permite saber la relación entre la presión relativa y el radio de la superficie cóncava del menisco del líquido.

La ecuación de Barret-Joyner-Halenda (véase Ec. B-5) para calcular la distribución de mesoporos a partir de datos de adsorción de nitrógeno, se resume en:

$$v_{ads}(x_k) = \sum_{i=1}^k \Delta V_i (r_i \leq r_c(x_k)) + \sum_{i=k+1}^N \Delta S_i t_i (r_i > r_c(x_k)) \quad \text{Ecuación B-5}$$

donde $v_{ads}(x_k)$ es el volumen del adsorbato (líquido) a una presión relativa, x_k calculada a partir del valor de adsorción; V es el volumen de poro, S es el área superficial y t es el espesor de la capa adsorbida.

Esta fórmula dice, que la cantidad adsorbida en el k -ésimo punto de la isoterma de adsorción puede ser dividida en dos diferentes partes.

1. En un volumen en donde todos los poros más pequeños que los de tamaño característico están llenos con líquido condensado
2. En un volumen de película adsorbida sobre todos los poros más grandes que los poros de tamaño característico, calculado como una suma de términos del producto Área superficial por espesor de película en el poro

En este caso, el radio geométrico del poro y el espesor de película se estiman por la ecuación de Kelvin.

Apéndice C

Difracción de Rayos X (XRD)

Todos los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones. Puesto que aun los cristales más pequeños contienen un gran número de átomos, la probabilidad de que las ondas dispersas se interfieran constructivamente sería muy pequeña, si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados en forma regular y repetitiva. La condición para la difracción de un haz de rayos X en un cristal esta dada por la ecuación de Bragg (véase ecuación C-1).

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{Ecuación C-1.}$$

Los átomos situados exactamente en los planos del cristal contribuyen en forma máxima a la intensidad del haz difractado: los átomos que están a la mitad de la distancia entre planos causan una interferencia destructiva máxima y los de posición intermedia interfieren e manera positiva o negativa, dependiendo de su posición exacta, pero sin llegar a producir un efecto máximo. Además, el poder de dispersión de un átomo con respecto a los rayos X depende de su número de electrones. Por lo tanto, la posición de los haces difractados por un cristal sólo depende del tamaño y de la forma de la unidad repetitiva de un cristal y de la longitud de onda del haz de rayos X incidente, mientras que las intensidades de los haces difractados dependen también del tipo de átomos en el cristal y de la posición de estos en la unidad repetitiva. Por consiguiente, no existen 2 sustancias que tengan exactamente el mismo modelo de difracción, si se toma en cuenta tanto la dirección y la intensidad de todos los haces difractados.

A continuación se describirá de manera general, el funcionamiento de un instrumento de rayos X.

Los componentes del instrumento de Rayos X incluyen una fuente, filtros de rayos X, monocromador, detectores de rayos X y procesadores de señal (véase figura C-1).

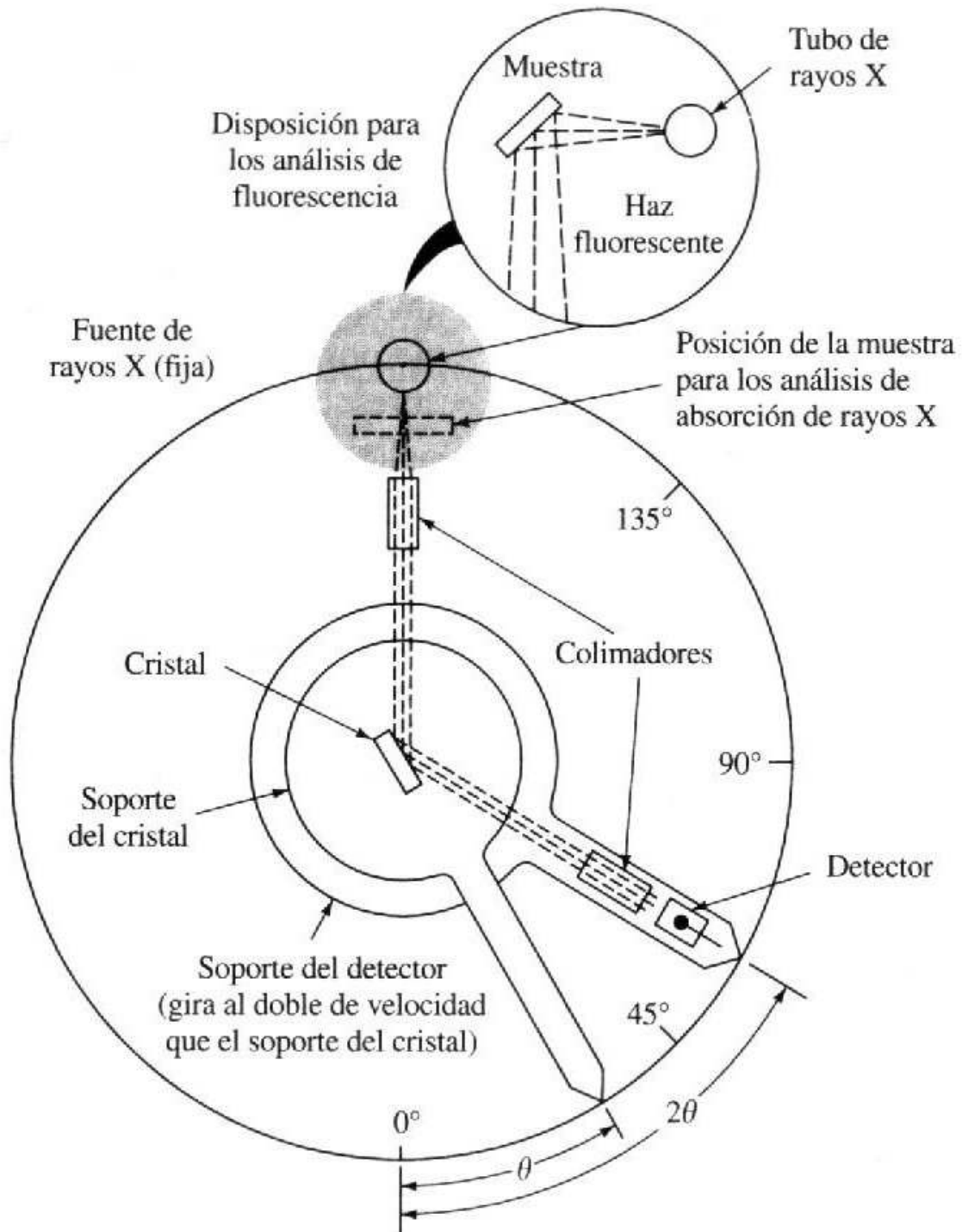


Figura C-1. Esquema generalizado de un instrumento de Rayos X.

La fuente más común es el tubo de rayos X, el cual puede tener una variedad de formas. Éste consiste de un tubo al alto vacío en el que se instala un cátodo de Wolframio y un ánodo sólido. El ánodo consta normalmente de un bloque pesado de cobre con un blanco de metal dispuesto sobre o empotrado en la superficie de cobre. Se utilizan circuitos separados para el calentamiento del filamento y para acelerar los electrones hacia el blanco. El circuito de calentamiento permite controlar la intensidad de los Rayos X emitidos, mientras que el circuito de aceleración controla la energía o la longitud de onda de la radiación. El filtro de Rayos X tiene como función dejar pasar un haz relativamente monocromático.

Una de las partes de mayor importancia en este instrumento es el monocromador. El monocromador consta de un elemento dispersante y de un par de colimadores del haz. El elemento dispersante es un monocristal instalado sobre un goniómetro o placa rotatoria que permite variar y determinar de forma precisa el ángulo θ , formado por la cara del cristal y el haz incidente colimado. Para obtener un espectro, es necesario que el colimador del haz de salida y el detector estén colocados sobre un segundo soporte que gire al doble de velocidad que el primero. Esto es, cuando el cristal gira un ángulo θ , el detector debe desplazarse simultáneamente un ángulo 2θ . Los colimadores de los monocromadores de rayos X constan, generalmente, de una serie de placas metálicas poco espaciadas que absorben todos los haces de radiación excepto los paralelos.

Para terminar, los detectores de rayos X operan generalmente como contadores de fotones. Esto es, cuando un cuanto de radiación es absorbido por un transductor se produce impulsos eléctricos, que se cuentan; la potencia del haz se registra entonces digitalmente en términos de número de cuentas por unidad de tiempo. El recuento de fotones requiere de tiempos de respuesta del transductor y del procesador de señal rápidos para que la llegada de fotones individuales se puedan registrar con exactitud y se pueda registrar.

Apéndice D

Termogravimetría (TG) y Análisis Térmico Diferencial (DTA)

La definición generalmente aceptada de análisis térmico abarca al grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado. Se pueden distinguir más de una docena de métodos térmicos, que difieren en las propiedades medidas y en los programas de temperatura. Los métodos de termogravimetría (TG), el análisis térmico diferencial (DTA) y la calorimetría de barrido diferencial (DSC) proporcionan información química básica de las muestras de materiales.

En un análisis TG continuamente se registra la masa de una muestra colocada en una atmósfera controlada. La representación de la masa o del porcentaje de masa en función del tiempo se denomina termograma o curva de descomposición térmica. La información que proporciona este método es más limitada que los otros 2 métodos mencionados. Ya que en este método una variación de temperatura puede provenir de cualquier cambio en la masa del analito. Por tanto, los métodos termogravimétricos están limitados por las reacciones de descomposición y de oxidación y por procesos tales como la vaporización, la sublimación y la desorción.

El análisis térmico diferencial es una técnica en la que se mide la diferencia de temperatura entre una sustancia y un material de referencia en función de la temperatura cuando la sustancia y el patrón se someten a un programa de temperatura controlado. Normalmente, el programa de temperatura implica el calentamiento de la muestra y del material de referencia de tal manera que la temperatura de la muestra aumente linealmente con el tiempo. Se controla la diferencia de temperatura de la muestra y la temperatura de la referencia y se representa frente a la temperatura para dar un termograma diferencial. Estas medidas térmicas diferenciales se utilizan en estudios sobre el comportamiento térmico de compuestos inorgánicos, tales como silicatos, ferritas, arcillas, óxidos, cerámicas,

catalizadores y vidrios. La información la proporcionan procesos como la desolvatación por fusión, la deshidratación, la oxidación, la reducción, la adsorción, y las reacciones en estado sólido.

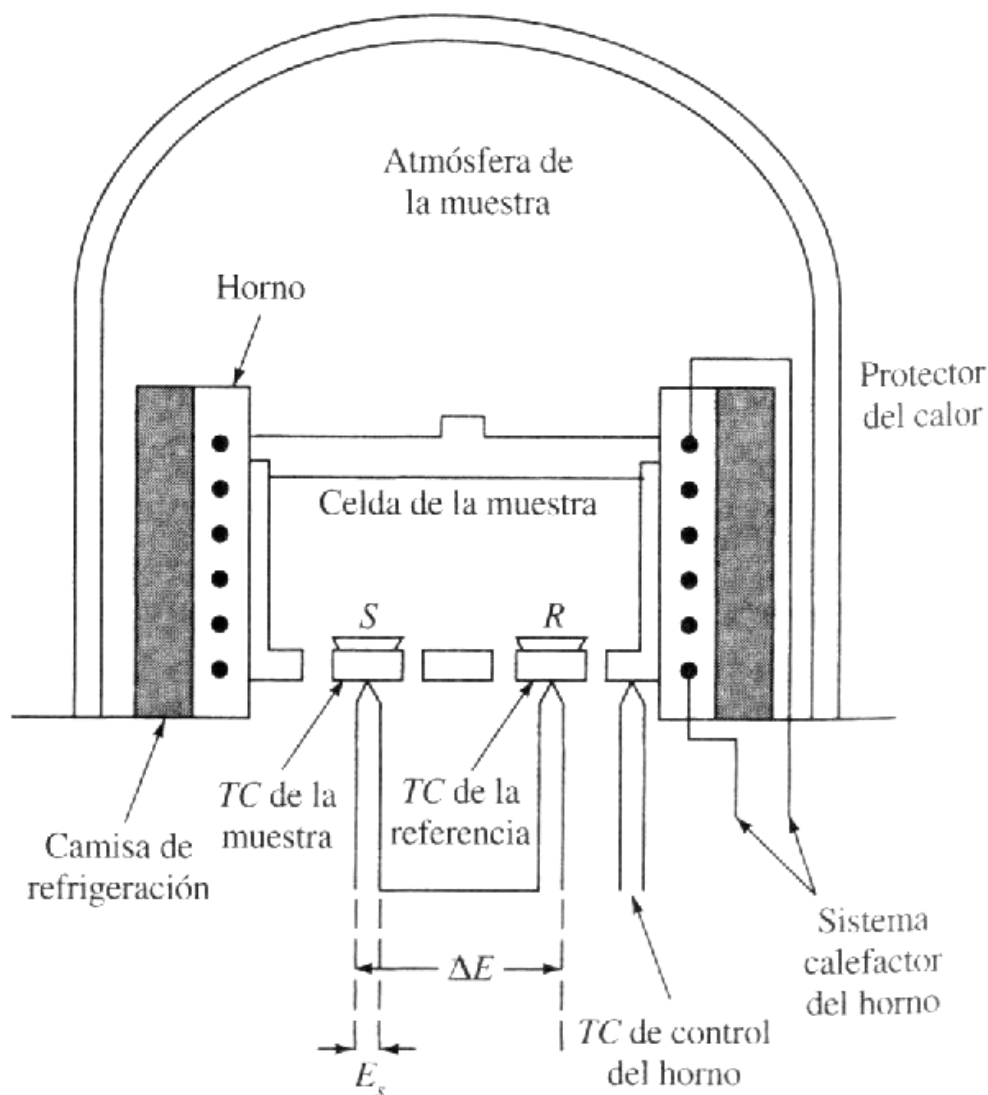


Figura D-1. Esquema de un instrumento típico para análisis térmico.

A continuación se describirá de manera general, el funcionamiento de un instrumento de rayos X.

La figura D-1 muestra un esquema de un horno termogravimétrico acoplado con un analizador térmico diferencial. El instrumento consta de una balanza sensible, un horno, un sistema de gas de purga para proporcionar una atmósfera inerte, y un microordenador para el control del instrumento, adquisición y visualización de datos.

Durante la adquisición de datos, un cambio de masa de la muestra provoca una desviación del brazo, que cierra el paso de la luz entre una lámpara y uno de los fotodiodos que se encuentran dentro del microordenador. El desequilibrio resultante en la corriente fotodiodica se amplifica y alimenta una bobina que esta situada entre los polos de un imán permanente. El campo magnético generado por la corriente en la bobina devuelve al brazo a su posición original. La corriente amplificada del fotodiodo se recoge y transforma en información sobre la pérdida de masa en el sistema de adquisición de datos.

Apéndice E

Espectroscopia Ultravioleta-Visible y Reflectancia Difusa, (UV-Vis , DR)

Cuando una onda electromagnética de longitud de onda definida incide sobre una sustancia, la fracción de la radiación absorbida, ignorando las pérdidas por reflexión y disipación, es una función de la concentración de la sustancia en la trayectoria de la luz y del espesor de la muestra. La complicación de la reflexión y de la absorción en la ventana puede evitarse definiendo I_o como el poder de radiación que pasa a través de una muestra testigo contenida en el mismo recipiente de la muestra. Por lo tanto, la absorbancia se define como

$$A = -\log\left(\frac{I_o}{I}\right) \quad \text{Ecuación E-1.}$$

donde I [=] es la intensidad de la radiación incidente

I_o [=] es la intensidad de la radiación transmitida.

La aplicación de esta técnica se enfoca principalmente en la identificación y determinación de una gran cantidad de especies inorgánicas y orgánicas.

La absorción de radiación ultravioleta o visible resulta, generalmente, de la excitación de los electrones de enlace; como consecuencia, los picos de absorción pueden correlacionarse con los tipos de enlaces de las especies presentes en la muestra. Por lo tanto, esta técnica es válida para identificar grupos funcionales en una molécula. Sin embargo, es más importante aún para la determinación cuantitativa de grupos absorbentes en la muestra.

La mayoría de los iones de los metales de transición absorben radiación en la región del ultravioleta o del visible. Para la serie de lantánidos y actínidos, los procesos de absorción son el resultado de transiciones electrónicas de los electrones ubicados en los niveles $4f$ y $5f$; para los elementos de la primera y segunda serie de los metales de transición, los electrones responsables son los ubicados en los orbitales $3d$ y $4d$.

Las bandas de absorción de estas 2 series de metales de transición se caracterizan por ser bastantes anchas en comparación con los actínidos y lantánidos, debido a que estos compuestos son altamente influenciados por el entorno que los rodea. Las características espectrales de estos metales suponen transiciones entre los distintos niveles de energía de los orbitales *d*.

Se han propuesto dos teorías para explicar los colores de los iones de los metales de transición y la profunda influencia del entorno químico sobre estos colores. Estas teorías son: la teoría del campo cristalino y la teoría de los orbitales moleculares.

Ambas teorías se basan en la premisa de que las energías de los orbitales *d* de los iones metálicos no son iguales en disolución y que la absorción supone la transición de los electrones de un orbital *d* de menor energía a otro de mayor energía. En ausencia de un campo eléctrico o magnético externo, las energías de los cinco orbitales son idénticas y por lo tanto un electrón no necesita absorber energía para pasar de un orbital a otro. Por otra parte, cuando tiene lugar la formación de un complejo en disolución entre el ión metálico y el agua o algún otro ligando, surge el desdoblamiento de las energías de los orbitales *d*. Este efecto se debe a las diferentes fuerzas de repulsión electrostáticas entre el par de electrones del donador y los electrones en los distintos orbitales del ión metálico central.

Por otra parte, la reflexión difusa es un proceso complejo que tiene lugar cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran aleatoriamente orientadas, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión. Se han desarrollado varios modelos para describir la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos.

El más utilizado de estos modelos lo desarrollaron Kubelka y Munk. Fuller y Griffiths, en su discusión sobre este modelo, demostraron que la intensidad de la reflectancia relativa para una potencia de $f(R'_\infty)$ viene dada por:

$$f(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \frac{k}{s} \quad \text{Ecuación E-2.}$$

donde R'_∞ es el cociente entre la intensidad reflejada por la muestra y la de un patrón no absorbente como el cloruro de potasio finamente pulverizado.

A continuación se describirá de manera general, el funcionamiento de un espectrofotómetro ultravioleta-Visible con infrarrojo cercano.

Los instrumentos para medir la absorción de radiación ultravioleta, visible y en el infrarrojo cercano están compuestos por uno o más de los siguientes componentes: fuentes, selectores de longitud de onda, recipientes para la muestra, detectores de radiación, procesadores de señal y dispositivos de lectura. Además, estos pueden ser de varios tipos: a) instrumento de haz sencillo, b) de doble haz espacial, c) de doble haz temporal y d) multicanal.

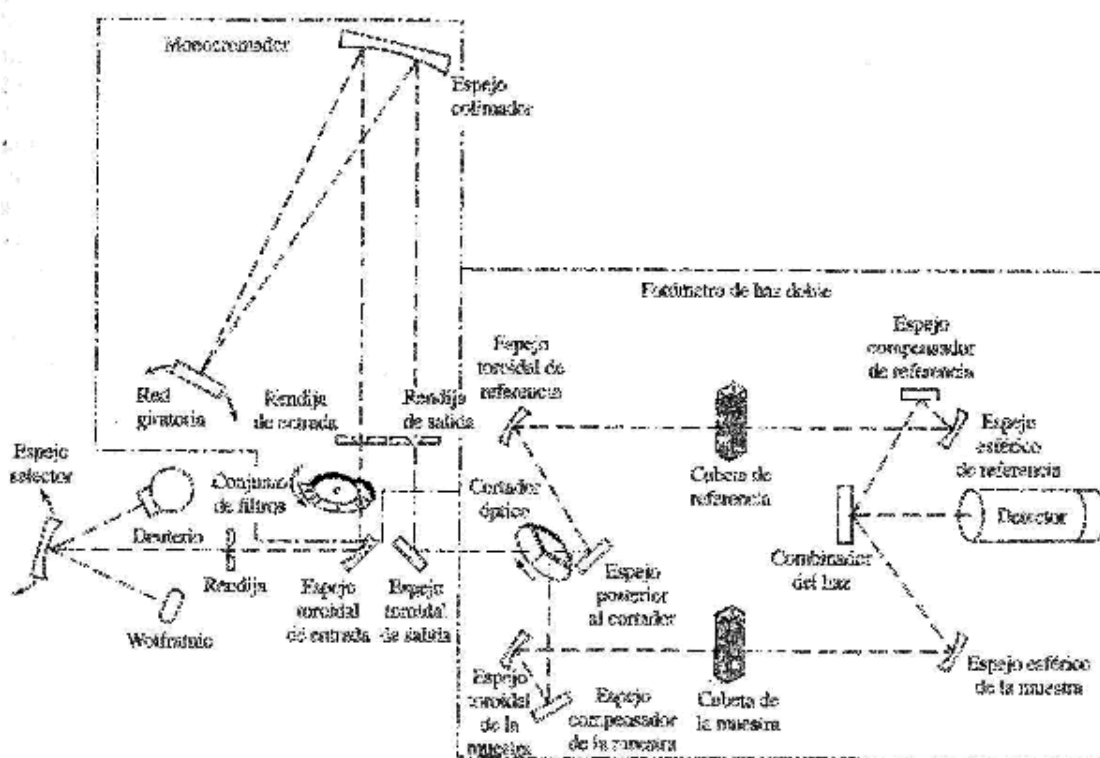


Figura E-1. Esquema de un instrumento de doble haz temporal.

Para llevar a cabo lecturas de absorción continuas es necesario que la potencia de la fuente no cambie bruscamente en el intervalo de longitud de onda que comprende la técnica. Las fuentes más comunes son: 1) la lámpara de deuterio e hidrógeno, 2) lámpara de filamento de wolframio y 3) lámpara de arco de Xenón.

La fuente más común en los instrumentos que llegan a leer el infrarrojo cercano es la lámpara con filamento de Wolframio. La distribución de energía de esta fuente se aproxima a la del cuerpo negro, y por ello depende de la temperatura. La temperatura de trabajo del filamento generalmente es de 2870 K, por lo tanto la mayor parte de la energía emitida corresponde a la región del infrarrojo cercano. Ésta fuente es útil para la región de longitud de onda comprendida entre 350 y 2500 nm.

Muchos espectrofotómetros modernos presentan diseños de doble haz. En la figura D-1 se muestran detalles de la construcción de un instrumento de doble haz temporal. En este instrumento la radiación, que emerge del monocromador, se dispersa en una red cóncava que enfoca el haz sobre un espejo en sectores rotatorio, separándolos en el tiempo. Los haces pasan primero a través de la cubeta de referencia y luego a través de la cubeta de la muestra. Los impulsos de radiación se recombinan mediante otro espejo en sectores que transmite un impulso y refleja el otro hacia el detector.

Apéndice F

Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).

Un microscopio electrónico de transmisión es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Debido a que los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz pueden mostrar estructuras mucho más pequeñas. Las partes principales de un microscopio electrónico son (véase figura F-1):

- **Cañón de electrones**, que emite los electrones que chocan contra el espécimen, creando una imagen aumentada.
- **Lentes magnéticas** para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones.
- **Sistema de vacío** es una parte muy importante del microscopio electrónico. Debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.
- **Placa fotográfica o pantalla fluorescente** que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.
- **Sistema de registro** que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

La microscopía electrónica de transmisión se basa en un haz de electrones que manejado a través de lentes electromagnéticas se proyecta sobre una muestra muy delgada situada en una columna de alto vacío. El haz de electrones atraviesa la muestra, que ha sido contrastada con átomos pesados, y se pueden dar dos situaciones básicas: que los electrones del haz atraviesen la muestra o que choquen con un átomo de la muestra y terminen su viaje. De este modo se obtiene información estructural específica de la muestra según las pérdidas específicas de los diferentes electrones del haz.

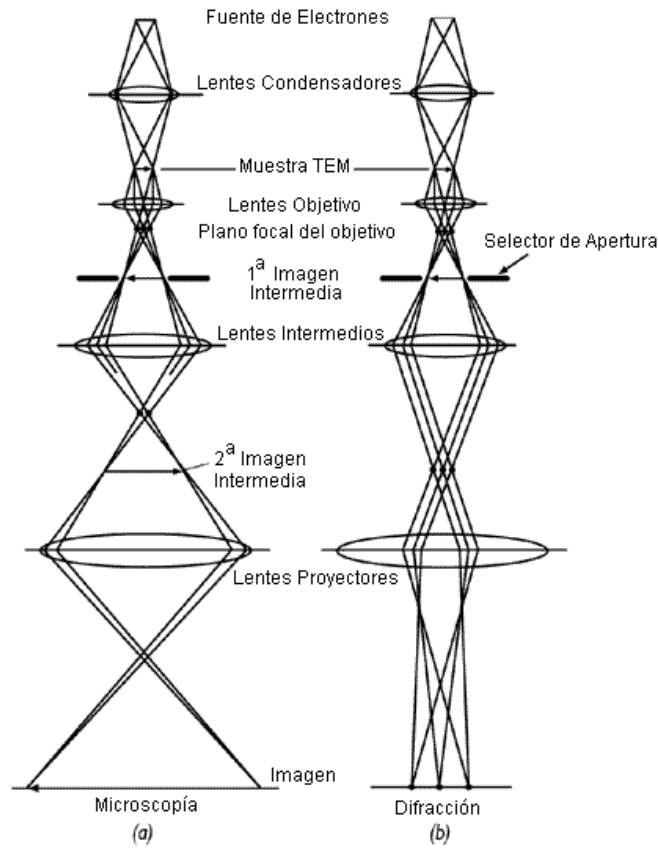


Figura F-1. Esquema de la formación de imágenes de: (a) Transmisión y (b) Patrones de difracción.

En la figura F-2. se puede observar que sucede cuando el haz primario de electrones golpea la muestra.

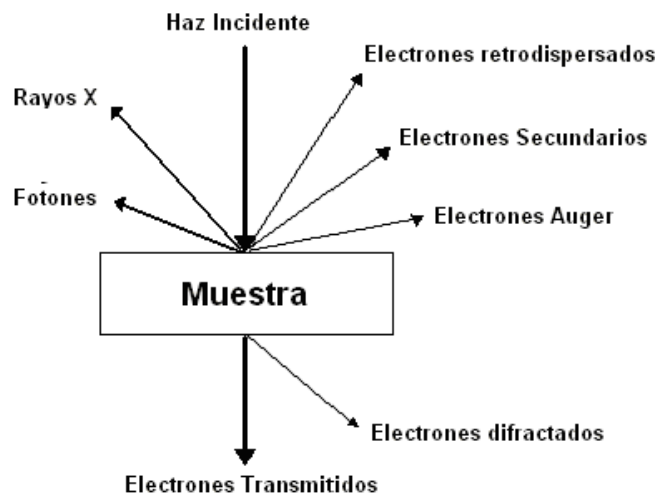


Figura F-1. La interacción del haz primario de electrones con la muestra en un microscopio electrónico.

Los electrones se dispersan a través de la muestra de diferentes maneras, dando origen a varios fenómenos físicos como:

- *Electrones transmitidos.*
- *Electrones difractados.*
- *Electrones retrodispersados.*
- *Electrones Auger.*
- *Electrones secundarios.*
- *Emisión de Rayos X.*
- *Emisión de Fotones.*

El conjunto de electrones que atraviesan la muestra son proyectados sobre una pantalla fluorescente formando una imagen visible o sobre una placa fotográfica registrando una imagen latente. Este equipo permite evaluar detalladamente las estructuras físicas y biológicas proporcionando unos 120.0000 aumentos sobre la muestra.

Las muestras a estudiar requieren una preparación compleja específica y la obtención de secciones ultrafinas mediante ultramicrotomía. La idoneidad de estas técnicas de preparación son decisivas en la calidad final de la imagen observada. En el caso de determinadas muestras biológicas tales como bacterias, macromoléculas y otras pequeñas partículas se requieren técnicas especiales de preparación. Para estos casos se han desarrollado técnicas específicas tales como obtención de réplicas, sombreado, tinción negativa, etc.

Imagen.

Las imágenes formadas por los electrones del haz transmitido son bidimensionales. Estas imágenes presentan cambios de contraste debido a dos factores: a) diferencias en el espesor de la muestra, y 2) diferencias en la masa atómica de las muestras. El contraste, C , es definido como la relación entre un cambio en la intensidad del haz incidente, I , respecto con el haz transmitido I_0 ; y la intensidad del haz incidente, esto es,

$$C = \frac{\Delta I}{I_o} = \frac{I - I_o}{I_o} \quad \text{Ecuación F-1.}$$

El contraste en una imagen de TEM no es como el contraste en una imagen del microscopio óptico. Un material cristalino interactúa con el haz de electrones principalmente por difracción en lugar de la absorción, aunque la intensidad del haz transmitido todavía es afectado por el volumen y densidad del material a través del que pasa. La intensidad de la difracción depende de la orientación de los planos de los átomos en un cristal relativo al haz de electrones —en ciertos ángulos el haz de electrones es difractado fuertemente del eje del haz incidente, mientras en otros ángulos el haz es principalmente transmitida.

Los microscopios electrónicos modernos están a menudo provistos con portamuestras que le permiten al usuario inclinar la muestra en un rango de ángulos para obtener condiciones específicas de difracción, y las aberturas puestas debajo de la muestra le permiten al usuario seleccionar los electrones difractados en una dirección particular.

Hay dos tipos de imágenes en la microscopía electrónica: 1) imagen de campo claro, la cual se forma colocando la apertura en el haz transmitido en línea con el eje óptico, y 2) imagen de campo oscuro, la se forma colocando la apertura en el haz difractado en línea con el eje óptico.

Apéndice G

Reducción con Temperatura Programada.

Esta técnica es aplicable a catalizadores reales y cristales simples y tienen la ventaja de que los experimentos son relativamente simples y baratos en comparación con otras técnicas espectroscópicas. El equipo básico para el TPR consiste en un reactor y un detector térmico de conductividad para medir el contenido de hidrógeno antes y después de la reacción. El área bajo la curva del TPR representa el total de hidrógeno consumido y es expresado comúnmente en moles de H_2 consumidos por mol de átomos de metal.

Durante un experimento de TPR, el catalizador bajo investigación se coloca en un reactor y se expone a una mezcla de gases reductora, mientras que la temperatura se incrementa de forma lineal. La diferencia de concentración entre la entrada y la salida de la mezcla de gas se mide en función del tiempo usando un detector térmico de conductividad. Se recomienda usar un detector de ionización de flama, ya que los catalizadores porosos casi siempre contienen material carbonáceo adsorbido, el cual provoca consumo de hidrógeno adicional.

Apéndice H

Cálculos para la impregnación de Molibdeno

Para la impregnación de Molibdeno en los soportes, fue necesario utilizar como precursor el Heptamolibdato de Amonio [HMA], $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 97% pureza). La impregnación se realizó mediante la técnica de humectación incipiente.

Los cálculos utilizados se ejemplificarán para el caso de la impregnación del óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. De los datos de fisisorción (véase Capítulo V) sabemos que el área superficial fue de $289 \text{ m}^2/\text{g}$ y el Volumen de poro total fue de $0.28 \text{ cm}^3/\text{g}$. Por lo tanto, para 1 gramo de soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ se necesitarán :

$$n_{\text{Mo}} = (1 \text{ g soporte}) \left(289 \frac{\text{m}^2}{\text{g soporte}} \right) \left(2.8 \frac{\text{atomos Mo}}{\text{nm}^2} \right) \left(\frac{1 \times 10^9 \text{ nm}}{1 \text{ m}} \right)^2 \left(\frac{1 \text{ mol Mo}}{6.02 \times 10^{23} \text{ atomos Mo}} \right)$$

$$n_{\text{Mo}} = 1.344 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}$$

De acuerdo a la fórmula del Heptamolibdato de Amonio, tenemos 7 átomos de Molibdeno, por cada átomo de Mo que se requiere, por lo tanto, mediante un balance de materia, tenemos que:

$$n_{\text{HMA}} = (1.344 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}) \left(\frac{1 \text{ mol HMA}}{7 \text{ moles Mo}} \right)$$

$$n_{\text{HMA}} = 1.92 \times 10^{-4} \text{ mol HMA}$$

Por lo tanto, en términos másicos tenemos que:

$$m_{\text{HMA}} = (1.92 \times 10^{-4} \text{ mol HMA}) \left(1307.9 \frac{\text{g}}{\text{mol HMA}} \right)$$

$$m_{\text{HMA}} = 0.2512 \text{ g}$$

De acuerdo con las características del reactivo, la masa de heptamolibdato de amonio necesaria para impregnar un gramo de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, fue de:

$$m_{\text{HMA}} = \left(\frac{0.2512 \text{ g}}{0.98} \right)$$

$$m_{\text{HMA}} = 0.2563 \text{ g}$$

El HMA se disuelve en 0.28 cm^3 de agua, y se vierte el sólido en la solución para obtener un sólido húmedo.

NOTA: Como el HMA no es muy soluble en agua solo se agrega la cantidad necesaria para que se disuelva el HMA completamente, en caso de ser necesario. Después se vierte el sólido en la solución y se agita manualmente hasta quedar húmedo, esto es, el sólido no debe presentar exceso de agua.

Apéndice I

Cálculos para la impregnación de Cobalto.

Para la impregnación de Cobalto en los soportes, fue necesario utilizar como precursor el Nitrato de Cobalto Hexahidratado [NCH], $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99% pureza). La impregnación se realizó mediante la técnica de humectación incipiente.

Los cálculos utilizados se ejemplificarán para el caso de la impregnación de cobalto en el molibdeno previamente depositado en el óxido mixto $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$. Para llevar a cabo la impregnación de Cobalto, es necesario recordar que la relación atómica o molar $\frac{\text{Co}}{\text{Co} + \text{Mo}} = 0.3$ se debe cumplir. Además, necesitaremos los datos del Apéndice H. Por lo tanto, para el mismo gramo de soporte $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ ya impregnado de Mo se necesitarán :

$$\frac{n_{\text{Co}}}{n_{\text{Co}} + n_{\text{Mo}}} = 0.3 \Rightarrow n_{\text{Co}} = \frac{0.3}{0.7} n_{\text{Mo}}$$

$$n_{\text{Co}} = \frac{0.3}{0.7} (1.344 \times 10^{-3} \text{ mol Mo}) \left(\frac{\text{mol Co}}{\text{mol Mo}} \right)$$

$$n_{\text{Co}} = 5.76 \times 10^{-4} \text{ mol Co}$$

De un balance de materia, se concluye que:

$$n_{\text{Co}} = 5.76 \times 10^{-4} \text{ mol Co} \left(\frac{1 \text{ mol NCH}}{1 \text{ mol Co}} \right)$$

$$n_{\text{Co}} = 5.76 \times 10^{-4} \text{ mol NCH}$$

Por lo tanto, en términos másicos tenemos que:

$$m_{\text{HMA}} = (5.76 \times 10^{-4} \text{ mol NCH}) \left(291.03 \frac{\text{g}}{\text{mol NCH}} \right)$$

$$m_{\text{HMA}} = 0.1676 \text{ g}$$

De acuerdo con las características del reactivo, la masa de NCH necesaria para impregnar el Molibdeno depositado en 1 gramo de $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$, fue de:

$$m_{\text{HMA}} = \left(\frac{0.1676 \text{ g}}{0.99} \right)$$

$$m_{\text{HMA}} = 0.1693 \text{ g}$$

El NCH se disuelve en 0.28 cm^3 de agua y se vierte el sólido en la solución para obtener un sólido húmedo.

APÉNDICE J

Justificación de las condiciones de Reacción.

La ecuación de diseño para el reactor por lotes es:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \quad \text{Ecuación J-1.}$$

donde:

$-r_A$ = velocidad de reacción observada del componente A

V = volumen total del sistema reaccionante

C_A = Concentración del componente A en el sistema

t = tiempo.

El muestreo en el reactor batch mediante un tubo buzo, representa una pequeñísima cantidad del volumen inicial del sistema reaccionante, por lo que podemos considerar que durante la reacción, el volumen del sistema reaccionante en el reactor es constante, por tanto, la ecuación anterior se puede reducir a :

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \quad \text{Ecuación J-2.}$$

Para todas reacciones que se evaluaron en este proyecto, el sistema de reacción está constituido por tres fases: a) una fase gaseosa de donde se alimenta de hidrógeno a la reacción, b) una fase líquida donde se disuelven los reactivos; y c) una fase sólida donde se lleva a cabo la reacción. Este sistema de tres fases se ilustra en la figura V.6 del Capítulo V.

En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte suelen ser muy importantes y las velocidades observadas pueden estar determinadas por velocidades de transporte de materia. Los procesos de transferencia involucrados en este sistema trifásico son:

- a) Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido.

$$r_A = k_g a_g (C_g - C_{i,g}) \quad \text{Ecuación J-3.}$$

- b) Transporte del hidrógeno de la interfase gas-líquido al seno del líquido

$$r_A = k_L a_g (C_{i,L} - C_L) \quad \text{Ecuación J-4.}$$

- c) Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido

$$r_A = k_c a_c (C_L - C_s) \quad \text{Ecuación J-5.}$$

- d) Transporte de la superficie del sólidos hacia el interior de los poros.

$$r_A = k \eta a_c C_s \quad \text{Ecuación J-6.}$$

Si igualamos todas las ecuaciones de transporte y hacemos un poco de álgebra, obtendríamos la siguiente ecuación en donde todos los fenómenos de transporte están incluidos [85] :

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = \frac{a_c}{a_g} \frac{1}{k_g} + \frac{a_c}{a_g} \frac{H}{k_L} + H \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{\eta k} \right) \quad \text{Ecuación J-7.}$$

Para reducir la ecuación anterior y saber que tipo de fenómenos vamos a observar durante la evaluación catalítica fue necesario investigar si estos fenómenos de transporte son despreciables bajo las condiciones de operación del reactor de suspensión trifásico.

Primeramente, en un estudio realizado por Alvarado-Perea y col [86] se llevó a cabo la estimación de la resistencia de la transferencia de masa del gas hacia el seno del líquido, utilizando decalina como solvente en un reactor de suspensión. En dicho trabajo, se concluye que bajo las condiciones de operación de HDS la resistencia obtenida por la transferencia de H₂ hacia el seno del líquido es un 18% de la resistencia total. Por lo tanto, se aseguró que al utilizar n-hexadecano, mejor solvente que la decalina, en las reacciones de HDS la transferencia de masa de la fase gas a la fase líquida debe ser mucho menor que el 18%. Por lo tanto, se concluye que los efectos de transferencia por transporte de masa de la fase gas hasta el seno del líquido son despreciables. Con esto la ecuación J-7 se reduce a:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = H \left(\frac{1}{k_c} + \frac{1}{\eta k} \right) \quad \text{Ecuación J-8.}$$

Para asegurarnos de que la transferencia de hidrógeno del seno del fluido hacia la superficie catalítica también es despreciable, tomamos los datos obtenidos por Pitault y col. [87]. En este trabajo, se obtiene que el producto k_{ca} es mucho mayor que el orden de las velocidades de reacción reportadas, k , por lo tanto se concluye que la velocidad de reacción es mucho más lenta que la difusión externa, por lo tanto, el régimen cinético es el paso controlante. Esto reduce la ecuación J-8 a:

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = H \left(\frac{1}{\eta k} \right) \quad \text{Ecuación J-9.}$$

Sólo falta demostrar que la transferencia de masa hacia el interior del catalizador es despreciable. En las reacciones de HDS se utilizaron catalizadores de polvos tamizados con un tamaño menor o igual a 100 mallas. De acuerdo con el trabajo de Marroquin y col [88] el factor de eficiencia para los catalizadores de CoMoS/Al₂O₃, bajo condiciones de reacción de la HDS, es de 1 si los tamaños del polvo son mayores a 60 mallas.

Esto asegura que las velocidades de reacción que se estén observando son las velocidades correspondientes a las velocidades de reacción en la superficie. Lo que reduce la ecuación J-9 a :

$$\frac{1}{k_{\text{exp}}} = H \left(\frac{1}{k} \right) \quad \text{Ecuación J-9.}$$

El modelo cinético para la HDS de DBT se presenta en la literatura mediante una expresión del tipo Langmuir-Hinshelwood [18]:

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}} \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}} \quad \text{Ecuación J-10.}$$

donde

K_{DBT} = Constante de equilibrio de adsorción-desorción del DBT.

K_{H_2S} = Constante de equilibrio de adsorción-desorción del H₂S.

K_{H_2} = Constante de equilibrio de adsorción-desorción del H₂.

C_{DBT} = Concentración del DBT.

C_{H_2S} = Concentración del H₂S.

C_{H_2} = Concentración del H_2 .

k = Constante de velocidad de reacción.

La ecuación J-10 se puede simplificar si la reacción se realiza a altas presiones, como es el caso del proyecto. Esto implica que $K_{H_2} C_{H_2} \gg 1$.

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}} \quad \text{Ecuación J-11.}$$

Considerando que la concentración de DBT es baja, entonces $K_{DBT}C_{DBT} \ll 1$. Como el H_2S es un producto directo de la HDS del DBT, podemos considerar que el efecto de inhibición es despreciable, debido a que la concentración de H_2S es baja, esto es, $K_{H_2S}C_{H_2S} \ll 1$. Por lo tanto la ecuación J-11, se reduce a:

$$r_{HDS} = kC_{DBT} \quad \text{Ecuación J-12.}$$

Con lo expuesto anteriormente se puede concluir que bajo las condiciones de operación del reactor y el tamaño de partícula usado se pueden reducir los fenómenos de transporte y que en los experimentos realizados la velocidad de reacción observada será prácticamente la velocidad de reacción intrínseca.

Sustituyendo la ecuación J-12 en la ecuación J-2, tenemos que:

$$-\frac{d(C_{DBT})}{dt} = kC_{DBT} \quad \text{Ecuación J-13}$$

resolviendo la ecuación diferencial ordinaria con las condiciones iniciales

$$\begin{aligned} t = 0 & \quad X_{DBT} = 0 \\ t = t & \quad X_{DBT} = X_{DBT} \end{aligned}$$

tenemos que la solución es:

$$-\ln(1 - X_{DBT}) = kt \quad \text{Ecuación J-14}$$

Al graficar $-\ln(1 - X_{DBT})$ vs t de los puntos experimentales se observará una tendencia lineal. Por lo que, el valor de la constante de velocidad de reacción, k , se obtiene del valor de la pendiente calculada mediante una regresión lineal.

Apéndice K

Análisis de datos experimentales usando Cromatografía de Gas

Por medio de un balance de materia para los compuestos y para evitar la dificultad del cambio de volumen en las inyecciones en el cromatógrafo, se utilizó la siguiente fórmula para calcular las conversiones de DBT y de 4,6-DMDBT:

$$X_{DBT} = \frac{\sum a_i A_i}{\sum a_i A_i + A_{DBT}} \quad \text{Ecuación K-1.}$$

donde

X_{DBT} [=] Conversión de DBT o 4,6-DMDBT

A_i [=] Área bajo la curva de la señal del cromatógrafo para el producto i

A_{DBT} [=] Área bajo la curva de la señal del cromatógrafo para el DBT o el 4,6-DMDBT.

a_i [=] Factor de Corrección de área para el producto i

En la Tabla K-1, se muestran los valores de los factores de corrección para los productos de la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT.

Tabla K-1. Factores de corrección de área para los productos de la HDS de DBT y 4,6-DMDBT

DBT		4,6-DMDBT	
Producto	Factor de Corrección, a	Producto	Factor de Corrección, a
THDBT	0.97	DMTHDBT	0.99
BF	0.98	DMBF	0.97
CHB	0.96	MCHT	0.96
BCH	0.96	DMDCH	0.98

Para el cálculo de rendimientos se utilizó el mismo procedimiento, de donde se obtiene la fórmula siguiente:

$$R_i = \frac{a_i A_i}{\sum a_i A_i + A_{DBT}} \quad \text{Ecuación K-2.}$$

donde R_i [=] es el rendimiento del producto i .

REFERENCIAS

- [1] IIE. Boletín informativo. **“Los crudos mexicanos y sus características”**. México. Mayo-Junio (1998). 8 pp.
- [2] www.cenamec.org.ve. **“Petróleo: Características y Clasificación”**.
- [3] PEMEX. **Plan tecnológico de PEMEX–Refinación**. México (2002).
- [4] Girgis, M.S., Gates, B.C. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 30. Año 1991. pp. 2021.
- [5] PEMEX. **Salamanca. Boletín informativo**. Año. 1980. pp. 15.
- [6] Topsoe, H., Clausen, B.S., Massoth, F.E. **“Hydrotreating catalysis”**. Ed. Springer-Verlag. Berlín, Alemania (1996).
- [7] Chunshan Song, Xiaoliang Ma, Lu Sun. **Catalysis Today**. Vol 77 (2002) pp. 107.
- [8] Kohichi Segawa, Kazushige Takahashi, Shinobu Satoh. **Catalysis Today**. Vol 63 (2000) pp 123.
- [9] Knudsen, Kim., Topsoe, H., Cooper, B. **Applied Catalysis A: General**. Vol. 189 (1999) pp. 205.
- [10] Reichmuth, D.S., Hittle, J.L., Blanch, H.W., Keasling, J. D. **Biotechnology and bioengineering**. Vol. 67. Número 1. Año 2000. pp. 72.
- [11] Vrinat, M. L. **Applied Catalysis**. Vol. 6, .Año 1983. pp. 137.
- [12] Nag, N. K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C. **Journal of Catalysis**. Vol. 57. Año 1979. pp 510.
- [13] Houalla, M., Nag, N.K., Sapre, A.V., Broderick, D.H., Gates, B.C. **AIChE Journal**. Vol 24. No. 6. Año 1978. pp. 1015.
- [14] Kabe, T, Ishihara, A., Qian, W. **“Hidrodesulfurization and hydrodenitrogenation”**. Ed. Kodansha and Wiley-VCH. Tokyo, Japón (1999).
- [15] Ihm, S. K., Moon, S. J., Choi, H. J. **Industrial & Engineering Chemistry Research**. Vol. 29. Año 1990. pp. 1147.
- [16] Kilakowski, D. R., Gates, B. C.. **Journal of Catalysis**. Vol.62. Año 1980 pp.70.
- [17] Bröderick, D. H., Gates, B. C. **AIChE Journal**. Vol. 27. Año 1981. pp.663.
- [18] Vrinat, M., de Mourgues, L. **J. Chem. Phys.** Vol. 79. No. 1. Año 1982. pp.45.

REFERENCIAS

- [19] O'Brien, W.S., Chen, J. W., Nayak, R.V., Carr, G.S. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* Vol. 25. Año 1986. pp. 221-229.
- [20] Kwart, H., Schuit, G.C.A., Gates, B.C. *Journal of Catalysis*. Vol. 61. Año 1980. pp. 128-134.
- [21] Nagai, M., Kabe, T. *Journal of Catalysis*. Vol. 81. Año 1983. pp 440-449.
- [22] Nagai, M., Sato, T., Aiba, A. *Journal of Catalysis*. Vol. 97. Año 1986. pp. 52-58.
- [23] Meille, V., Schulz, E., Lemaire, M., Vrinat, M. *Journal of Catalysis*. Vol. 170. Año 1997. pp. 29-36.
- [24] Bataille, F., Lemberon, j.L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breysse, M., Kasztelan, S. *Journal of Catalysis*. Vol. 191. Año 2000. pp. 409.
- [25] Kabe, T. Ishihara, A., Zhang, Q. *Applied Catalysis A: General*. Vol 97. Año 1993. pp. L1-L9.
- [26] Mochida, I., Sakanishi, K., Ma, X., Nagao, S., Isoda, T. *Catalysis Today*. Vol 29. Año 1996. pp 185
- [27] Ma, X., Sakanishi, K., Mochida, I., Isoda, T. *Energy Fuels*. Vol. 9. Año 1995. pp 33-37.
- [28] Ma, X., Schobert, H.H. *Journal of Molecular Catalysis*. Vol. 160. Año 2000. pp. 409-427.
- [29] Lemberon, j.L., Michaud, P., Pérot, G., Vrinat, M., Lemaire, M., Schulz, E., Breysse, M., Kasztelan, S. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 220 (2001) pp. 191.
- [30] Lim, T., Weller, S.W. *Journal of Catalysis*. Vol. 108. Año 1987. pp.175.
- [31] Parham, T.G., Merrill, R.P. *Journal of Catalysis*. Vol. 85. Año 1984. pp.295.
- [32] Dzwigaj, S., Louis, C., Breysse, M., Cattenot, M., Bellière, V., Geantet, C., Vrinat, M., Blanchard, P., Payen, E., Inoue, S., Kudo, H, Yoshimura, Y. *Applied Catalysis B: Environmental*. Vol. 41. Año 2003. pp. 181.

REFERENCIAS

- [33] Murali D., Srinivas, B.N., Rana, M.S., Kumas, M., Maity, S.K. *Catalysis Today*. Vol. 86. Año 2003. pp 45.
- [34] Damyanova, S., Petrov, L., Centeno, M.A., Grange, P. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 224. Año. 2002. pp. 271.
- [35] Zhaobin, W., Qin, X., Xiexian, G., Sham, E.L., Grange, P., Delmon, V. *Applied Catalysis*. Vol 75. Año 1991. pp. 171.
- [36] Zhaobin, W., Xin, Q., Xiong, G. *Catalysis Letters*. Vol. 15. Año 1992. pp. 255.
- [37] Ramírez D., J., Fuentes, G., Vrinat, M., Breysse, M., Lacroix, M. *Applied Catalysis*. Vol. 52. Año. 1989. pp 211.
- [38] Segawa, K., Yoshinaka, S. *Catalysis Today*. Vol. 45. Año 1998. pp. 293
- [39] Daly, F.P., Ando, H., Schmitt, J.L., Strum, E.A. *Journal of Catalysis*. Vol 108. Año 1987. pp 401-408.
- [40] Weissman, J.G., Ko, E.I., Kaytal, S. *Applied Catalysis A: General*. Vol 94. Año 1993. pp. 45-59.
- [41] Miciukiewiez, J., Mang, T., Knozinger, H. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 94. Año 1993. pp. 45
- [42] Reddy, B., Chowdhury, B., Smirniotis, P. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 211. Año 2001. pp 19.
- [43] Sakashita, Y., Araki, Y., Honna, K., Shimada, H. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 197. Año 2000. pp. 247
- [44] Louwers, S.P.A., Prins, R. *Journal of Catalysis*. Vol. 139. Año 1993. pp.139
- [45] Candia, R., Clausen, B.S, Topsoe, H. *Journal of Catalysis*. Vol. 77. Año 1982. pp.564
- [46] Candia, R., Clausen, B.S, Topsoe, H. *Bulletin Soc Chim Belg*. Vol. 93. Año 1984. pp.783
- [47] Candia, R., Clausen, B.S, Topsoe, H., Wivel, C., Morup, S. *Bulletin Soc Chim Belg*. Vol. 90. Año 1981. pp.1189

REFERENCIAS

- [48] Cid, R., Villaseñor, J., Orellana, F., Fierro, J. L. G., López, A. *Applied Catalysis*. Vol. 18. Año 1985. pp. 357.
- [49] Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M. Overview of support effects in hydrotreating catalysts. *Catalysis Today*. Vol 86. Año 2003. pp. 5-16.
- [50] Ji, Y., Afanasiev, P., Vrinat, M., Wenzhao, L., Can, L. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 257. Año 2004. pp. 157.
- [51] van Veen, J.A.R., Gerkema, E., van der Kran, A.M., Hendricks, P.A.J.M., Beens, H. *Journal of Catalysis*. Vol 133. Año 1992. pp. 112
- [52] Flego, C., Arrigoni, V., Ferrari, M., Riva, R., Zambelli, L. *Catalysis Today*. Vol. 65. Año 2001. pp. 265
- [53] Galindo-Esquivel, G. R. *Tesis de Maestría*. Universidad Autónoma Metropolitana. México. Año. 1999 .pp.120.
- [54] Barrera, M. C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, V., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., Garcia, J. *Catálisis Today*. Vol. 98. año. 2004. pp. 131.
- [55] Domínguez, J.M., Hernández, J.L., Sandoval, G. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 197. Año 2000. pp. 119.
- [56] Xingwang, Z., Minghua, Z., Lecheng, L. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 282. Año 2005. pp. 285.
- [57] Zou, H., Lin, Y., S. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 265. Año. 2004. pp. 35
- [58] Viveros, T., Guzmán, J., Perez, H., Trejo, J. *Revista Mexicana de Ingeniería Química*. Vol. 1. Año 2002. pp. 29-36.
- [59] Barrera, M. C., Escobar, J., Marín, C., Viniegra, M., de los Reyes, J. A., Murrieta, F., Pacheco, J. G. *Petroleum Science and Technology*. Vol. 22. Año. 2004. pp. 87.
- [60] Egorova, M., Prins, R. *Journal of Catalysis*. Vol. 225. Año 2004. pp.417
- [61] De los Reyes, J.A., Barrera, C., Escobar, J. *Rev. Soc. Quim. Mex*. Vol. 46. Año 2002. pp. 73-78.

REFERENCIAS

- [62] Cheng, K. S., Massot, F. E. *Journal of Catalysis*. Vol. 64. Año 1980. pp. 320.
- [63] Weber, R.S.. *Journal of Catalysis*. Vol. 151. Año 1995. pp. 470
- [64] Colín Luna, J. A. *Tesis de Maestría*. Universidad Autónoma Metropolitana. México. Año 1997. pp. 87
- [65] Fournier, M., Louis, C., Che, M., Chaquin, P., Masure, D. *Journal of Catalysis*. Vol. 119. Año 1989. pp. 400.
- [66] Arnoldy, P., Mouljin, J.A. *Journal of Catalysis*. Vol 93. Año 1985. pp 154
- [67] Klimova, T., Calderón, M., Ramírez, J. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 240. Año 2003. pp. 29
- [68] Grzechowiak, J. R., Wereszczako, Z. I., Rynkowski, J., Ziólek, M. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 250. Año 2003. pp. 95
- [69] Sheffer, B., Molhock, P., Mouljin, J. A. *Applied Catalysis*. Vol. 46. Año 1998. pp. 11
- [70] Maity, S. K., Rana, M. S., Bej, s. K., Anchyeta, J., Murali, D. G., Prasada, R. *Applied Catalysis A: General*. Vol 205. Año 2001. pp. 215
- [71] Rajagopal, S., Marini, H. J., Marzari, J. A. Miranda, R. *Journal of Catalysis*. Vol. 174. Año 1994. pp. 417
- [72] Bhaskar, T., Reddy, K. R., Kumar, C. P., Murthy, M., Chary, K. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 211. Año 2001. pp. 189
- [73] Maity, S.K., Rana, M.S., Bej, S.K., Ancheyta-Juarez, J., Murali, G., Prasada, T.S. *Catalysis letters*. Vol 72. Año 2001. pp 115-119.
- [74] Massoth, F.E. *Advances in Catalysis*. Vol. 27. Año 1978. pp. 265.
- [75] Guevara-Lara, A., Bacaud, R., Vrinat, M. *Applied Catalysis A: General*. Vol. 328. Año. 2007. pp. 99.
- [76] Breysse, M., Portefaix, J. L., Vrinat, M. *Catalysis Today*. Vol. 10. Año 1991. pp. 489.
- [77] Harle, V., Deloume, J. P., Mosoni, L., Durand, B., Vrinat, M., Breysse, M. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*. Vol. 31. Año 1994. pp. 197.
- [78] Ono, T., Ohguchi, T., Togari, O. *Studies in Surface Science and Catalysts*. Vol. 16. Año 1983. pp. 631.

REFERENCIAS

- [79] Nishimura, Y., Kameoka, T., Sato, T., Yoshimura, Y., Shimada, H., Matsubayashi, N., Nishijima, A. *“Nature of hydrogenation active sites on aromatics hydrotreating catalysis”*. Ed. SCI Publishers. Roma, Italia (1995).
- [80] Montesinos, Alejandro. *“Tesis de Doctorado”*. Universidad Autónoma Metropolitana. Cd. de México, México (2007).
- [81] Nishijima, A., Shimada, H., Sato, T., Yoshimura, Y., Matsubayashi, N., Kameoka, T. *Catalysis Today*. Vol. 86. Año 2003. pp. 17.
- [82] Daage, M., Chianelli, R. R. *Journal of Catalysis*. Vol. 149. Año 1994. pp 414.
- [83] French, R. H. *Journal of American Ceramic Society*. Vol. 73. Año 1990. pp 447
- [84] Gutierrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Busca, G. *Catalysis Letters*. Vol 56. Año 1998. pp. 29.
- [85] Fogler, Scott H. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. Ed. Prentice Hall. Año 1999. 3ra Edición. New Jersey, Estados Unidos.
- [86] Alvarado, P. L., Galindo, E.I.R, Pérez, C.E.S., de los Reyes, H.J.A., Viveros, T. *International Journal of Chemical Reaction Engineering*. Vol. 3. Año 2005. pp. A27.
- [87] Pitault, I., Fongarland, P., Mitrovic, M., Ronze, D., Forissier, M. *Catalysis Today*. Vol. 98. Año 2004. pp. 31.
- [88] Marroquin. *Catalysis Today*. Vol. 104. Año 2005. pp. 70.



Universidad Autónoma Metropolitana
Unidad Iztapalapa

Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

**“Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica
de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en
alúminas modificadas con Titania-Circonia”.**

TESIS

Para obtener el grado de

**Maestría en Ciencias
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

PRESENTA

I.Q. Carlos Antonio Ulin Avila

Asesor :

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México, D.F. 22 DE MAYO DE 2008