

División de Ciencias Básicas e Ingeniería

Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

Área de Ingeniería Química

INSTITUT DE RECHERCHE SUR LA CATALYSE



Carburants propres et chimie du soufre



Lyon, Francia 2002-2005

Hidrodesulfuración del dibenzotiofeno y 4,6-dimetildibenzotiofeno sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del galio como aditivo


Que para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta:

Efraín Altamirano Sánchez

Asesores:

Dr. José Antonio De Los Reyes Heredia



Dr. Michel VRINAT

Agradecimientos

- *Este proyecto se desarrollo bajo el auspicio del Institut de Recherches sur la Catalyse, del Instituto Mexicano del Petróleo (FIES Proyecto D.0090) y de la Universidad Autónoma Metropolitana.*
- *Programa de Cooperación de Posgraduados (PCP Francia-México).*
- *CONACyT por la beca escolar (SEP-CONACYT Proyecto 42204-Y).*

- José Antonio de los Reyes, por el soporte (no necesariamente la alúmina).
- Michel VRINAT, pour m'avoir accueillir dans le groupe CPS.
- Mimoun AOUIE, por la Microscopia.
- Mme Michèle BRUN (qui nous a malheureusement quitté) y M Pierre DELICHERE, por la XPS.
- Mme Noëlle CRISTIN, por los análisis químicos.
- Mme Marie-Thérèse GIMENEZ, por la XRD.
- M Prakash SWAMY, por el Uv-visible y el FT-IR.
- Robert BACAUD y Bernadette JOUGE, por el soporte técnico.

- Al grupo CPS (Francia)... Virginie, Nadège, Daisy, Catherine, Elodie, Son, Igor, Christophe, Pavel, Martine y a los tesistas.
- Al grupo de catálisis de la UAM-I... Gustavo (don Gus), Hugo (maradona), Sarita, Alejandro (Gaona y Montesinos) Oscar, Noe y a los estudiantes de licenciatura que van y vienen.

A mi hermana por el cariño y porque nuevamente estuvo al pie del cañón. A Marcos y a Enrique que, entre el juego de pelota y unas cervezas, alimentaron el espíritu de la hermandad. A Lety por la lección de fortaleza, ella sabe que la admiración fue mutua. A Paola y a Diego por soportar al gruñís de su tío (nos veremos en la Universidad). A Marquitos por el espacio (a ti también te veré en la Universidad). A Magda que siempre es linda conmigo. A Fernando, a Ricardo, a Belem, al tío Fede, a mi tía Virgen, a la tía Yola y a todos aquellos que saben que este camino se forjó con hacha y machete.

Una vez más y después de tres tesis (ni una más ¡por dioshh!), a León Díaz, antes fue por la amistad; después por la amistad, el fútbol y los tragos... ahora es por todo eso y por las líneas que tienden un puente cuando me encuentro al otro lado del atlántico. A Ilya que me quiere mucho. A Francisco Fenoglio por 14 años de amistad. A Isela por los años felices. A Blanca (la miss) que, tal vez, sin saberlo me ayudó en los tiempos duros y, lo más importante, vino a Francia y me ayudó a ¡contar partículas!... eres una santa. A Tundra que me alivió con risas de mil colores y me ayudó a hacer ligeras las maletas, te quiero. A Edith y a Hugo que, no tan fieles, a las seis de la tarde tenían los tenis puestos. A Manu y a Virginie que me acogieron en Lyon y me ensañaron que los franceses no son tan altivos. A Hélène Launay por reírse conmigo de mis historias. A la Sophie por ser parte de esas historias. A Nadège que fue linda tanto en México como en Francia. A Gabrielle que sudó tanto como yo practicando no sé cuantos deportes. A la Chio que vino a ponerle el punto final a esta tesis.

Agradecimientos

- *Este proyecto se desarrollo bajo el auspicio del Institut de Recherches sur la Catalyse, del Instituto Mexicano del Petróleo (FIES Proyecto D.0090) y de la Universidad Autónoma Metropolitana.*
- *Programa de Cooperación de Posgraduados (PCP Francia-México).*
- *CONACyT por la beca escolar (SEP-CONACYT Proyecto 42204-Y).*

- José Antonio de los Reyes, por el soporte (no necesariamente la alúmina).
- Michel VRINAT, pour m'avoir accueillir dans le groupe CPS.
- Mimoun AOUINE, por la Microscopia.
- Mme Michèle BRUN (qui nous a malheureusement quitté) y M Pierre DELICHERE, por la XPS.
- Mme Noëlle CRISTIN, por los análisis químicos.
- Mme Marie-Thérèse GIMENEZ, por la XRD.
- M Prakash SWAMY, por el Uv-visible y el FT-IR.
- Robert BACAUD y Bernadette JOUGE, por el soporte técnico.

- Al grupo CPS (Francia)... Virginie, Nadège, Daisy, Catherine, Elodie, Son, Igor, Christophe, Pavel, Martine, Maria, Hermione y a los tesisistas.
- Al grupo de catálisis de la UAM-I... Gustavo (don Gus), Hugo (maradona), Sarita, Alejandro (Gaona y Montesinos) Oscar, Noe y a los estudiantes de licenciatura que van y vienen.

A mi hermana por el cariño y porque nuevamente estuvo al pie del cañón. A Marcos y a Enrique que, entre el juego de pelota y unas cervezas, alimentaron el espíritu de la hermandad. A Lety por la lección de fortaleza, ella sabe que la admiración fue mutua. A Paola y a Diego por soportar al gruñis de su tío (nos veremos en la Universidad). A Marquitos por el espacio (a ti también te veré en la Universidad). A Magda que siempre es linda conmigo. A Fernando, a Ricardo, a Belem, al tío Fede, a mi tía Virgen, a la tía Yola y a todos aquellos que sabe que este camino se forjó con hacha y machete.

Una vez más y después de tres tesis (ni una más ¡por dioshh!), a León Díaz, antes fue por la amistad; después por la amistad, el fútbol y los tragos... ahora es por todo eso y por las líneas que tienden un puente cuando me encuentro al otro lado del atlántico. A Ilya que me quiere mucho. A Francisco Fenoglio por 14 años de amistad. A Isela por los años felices. A Blanca (la miss) que, tal vez, sin saberlo me ayudó en los tiempos duros y, lo más importante vino a Francia y me ayudó a ¡contar partículas!... eres una santa. A Tundra que me alivió con risas de mil colores y me ayudó a hacer ligeras las maletas, te quiero. A Edith y a Hugo que, no tan fieles, a las seis de la tarde tenían los tenis puestos. A Manu y a Virginie que me acogieron en Lyon y me ensañaron que los franceses no son tan altivos. A Hélène Launay por reírse conmigo de mis historias. A la Sophie por ser parte de esas historias. A Nadège que fue linda tanto en México como en Francia. A Gabrielle que sudó tanto como yo practicando no sé cuantos deportes. A la Chio que vino a ponerle el punto final a esta tesis.

Agradecimientos

- *Este proyecto se desarrollo bajo el auspicio del Institut de Recherches sur la Catalyse, del Instituto Mexicano del Petróleo (FIES Proyecto D.0090) y de la Universidad Autónoma Metropolitana.*
- *Programa de Cooperación de Posgraduados (PCP Francia-México).*
- *CONACyT por la beca escolar (SEP-CONACYT Proyecto 42204-Y).*

- José Antonio de los Reyes, por el soporte (no necesariamente la alúmina).
- Michel VRINAT, pour m'avoir accueillir dans le groupe CPS.
- Mimoun AOUIE, por la Microscopia.
- Mme Michèle BRUN (qui nous a malheureusement quitté) y M Pierre DELICHERE, por la XPS.
- Mme Noëlle CRISTIN, por los análisis químicos.
- Mme Marie-Thérèse GIMENEZ, por la XRD.
- M Prakash SWAMY, por el UV-visible y el FT-IR.
- Robert BACAUD y Bernadette JOUGE, por el soporte técnico.

- Al grupo CPS (Francia)... Virginie, Nadège, Daisy, Catherine, Elodie, Son, Igor, Christophe, Pavel, Martine, Maria, Hermione y a los tesisistas.
- Al grupo de catálisis de la UAM-I... Gustavo (don Gus), Hugo (maradona), Sarita, Alejandro (Gaona y Montesinos) Oscar, Noe y a los estudiantes de licenciatura que van y vienen.

Abstract

Nowadays, the environmental regulations that impose very low sulfur content in diesel cuts have spurred research in hydrotreating catalysts. The commercial hydrodesulphurization (HDS) catalysts consist of an active phase of molybdenum or tungsten (Mo, W) promoted by nickel (Ni) or cobalt (Co) usually supported on alumina. Nevertheless, it has been recognized since the very first studies related to these solids (CoMo, NiMo, NiW/Al₂O₃) that alumina is not an inert carrier. On one hand, the promoter ion, Co or Ni, can react with the support and occupy octahedral or tetrahedral sites in external layers or even form an inactive phase such as CoAl₂O₄ (NiAl₂O₄) depending on the preparation conditions. On the other hand, the molybdates (tungstates) interact strongly with the support from the first steps of catalysts preparation through Metal-O-Al anchors. It has suggested that the improvement of HDS catalysts is closely related to the formation of the so-called “NiMoS” (CoMoS, NiWS) phase. Thus, the amount of these phases should be increased by reducing the concentration of inactive species to improve the performance of HDS catalysts. Therefore, the effect of gallium over the CoMo/Al₂O₃ (CoMo) and NiMo/Al₂O₃ (NiMo) catalysts was investigated in the HDS of 4,6-dimethyl-dibenzothiophene. The γ -Al₂O₃ support was impregnated (before the catalysts were prepared) with an aqueous solution of Ga(NO₃)₃·8H₂O and calcined at 450 °C. The catalytic results were correlated to the catalysts physicochemical properties which were obtained by different characterization techniques such as X-ray diffraction (XRD), X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Transmission Electron Microscopy (TEM) and Diffuse Reflection Spectroscopy (DRS). A change of promoter (Co²⁺ or Ni²⁺) interaction with the support is provoked by the affinity of gallium (at low loadings) to the tetrahedral sites of alumina, inducing to an increase of the octahedral species of Ni or Co. This improves the decoration of the MoS₂ (WS₂) slabs. Gallium also modifies the interaction of MoS₂ (WS₂) with the support, decreasing the numbers of Metal-O-Al anchors and increasing the MoS₂ slabs stacking. These modifications improve the activity of the NiMo, CoMo and NiW catalysts in the deep HDS (4,6-DMDBT HDS).

1.0 Introducción

Desde la última década del siglo pasado, las legislaciones ambientales han ejercido una presión constante sobre la industria petrolera. Uno de los compromisos más grandes alrededor del mundo es el mejoramiento de la calidad del diesel. En 1993 los Estados Unidos de Norte América iniciaron las restricciones sobre la calidad del diesel al disminuir el contenido de azufre a 500 ppm. A partir de esta fecha se han iniciado proyectos importantes de investigación para mejorar el desempeño de las unidades de hidrotratamiento (HDT). Los principales temas que han sido estudiados son: la naturaleza de las moléculas azufradas, mecanismos de desulfuración, efectos de inhibición (órganonitrogenados, H_2S , termodinámicos, solubilidad de hidrógeno), modelación cinética, condiciones de operación, naturaleza de los sitios activos, desempeño y funcionalidad de los catalizadores níquel-molibdeno (NiMo), cobalto-molibdeno (CoMo) y níquel-tungsteno (NiW) en fase sulfuro soportados o másicos. A través de la experiencia acumulada, se ha demostrado que la mejor aproximación para obtener un diesel de alta calidad es una solución integral que derive en una mínima inversión. En este trabajo se estudio el desempeño de los catalizadores típicos de hidrotratamiento (NiMo, CoMo, NiW) soportados en alúmina en presencia de galio como aditivo. En este capítulo se presentan algunos aspectos generales sobre el hidrotratamiento, los sistemas catalíticos del hidrotratamiento, los aditivos más comunes, así como la presencia del galio en las reacciones de hidrotratamiento.

Esta tesis se realizó en dos laboratorios, en el Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica (IPH/CBI), Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (México, D.F.), y el *Institut de Recherche sur la Catalyse* (IRC/CNRS), Lyon (Francia). Esta colaboración hizo posible realizar una estancia de 24 meses que me permitió trabajar con uno de los grupos más reconocidos a nivel mundial sobre catalizadores en estado sulfuro (*Carburants Propres et Chimie du Soufre* o CPS). Cuando en esta tesis se haga referencia a “nuestro grupo” me estaré refiriendo tanto al grupo francés como al mexicano.

1.1 El Hidrotratamiento Catalítico

Esta etapa de la refinación del petróleo, para la producción de diesel, consiste en tratar mezclas de destilados intermedios (75%) y de aceite cíclico ligero (ACL) (25%)¹ bajo presión de hidrógeno para eliminar heteroátomos tales como azufre (hidrodesulfuración o HDS), nitrógeno (hidrodesnitrogenación o HDN), oxígeno (hidrodesoxigenación o HDO) y metales, en particular el níquel y el vanadio (hidrodemetalización o HDM).²

Entre las moléculas azufradas no deseadas en la producción de hidrocarburos se encuentra: el tiofeno y los dibenzotiofenos que dan origen a la emisión de SO₂ a la atmósfera y, aún a bajos contenidos, envenenan los catalizadores a base de metales nobles en las etapas posteriores como la reformación o la isomerización. Por lo tanto, la HDS es una etapa clave de la refinación. La HDS se lleva a cabo entre 300-370 °C a alta presión de H₂ ($\approx 6.10^6$ Pa), utilizando, de manera general, de 50 a 150 toneladas de catalizador por reactor de HDT.

El desempeño de las unidades de HDT se establece, en cierta medida, por las normas internacionales sobre el contenido de azufre en la gasolina y el diesel. Por ejemplo, Canadá y Los Estados Unidos de Norteamérica implementarán el diesel ecológico con menos de 15 ppm para el 2006/7. Gran parte del mercado europeo ha reducido el nivel de azufre a 50 ppm, y una región limitada comercializa diesel con menos de 10 ppm. Mientras que la mayor parte de los países europeos pretenden reducir el contenido a 10 ppm para el 2009 (Tabla 1.1)

Tabla 1.1. Nivel de azufre en el diesel propuesto y legislado, 2004-2010

Región	Año	Diesel (ppm) Propuesto o voluntario
Unión Europea	2005	50 10
	2009	10
USA y Canadá	2006	15
	2007	15
	2010	15
Japón	2004	50
Korea	2006	50
Australia	2006	50
México	2005	500
	2010	50

Para lograr estos objetivos, las refinerías pueden aplicar diferentes soluciones que requieran inversiones más o menos importantes:

- procesar petróleo crudo con bajos niveles de azufre, lo cual en términos de aprovisionamiento es poco viable.
- aumentar el tamaño de los reactores o multiplicar su número, esta solución obliga contratar nuevas tecnologías para una buena distribución de la carga en el lecho catalítico y la inversión es muy importante, sin mencionar los problemas de espacio.
- aumentar la presión H_2 (cada vez más escaso en las refinerías) no todas las unidades de HDT instaladas en las refinerías puedan operar a presiones elevadas.
- mejorar el desempeño de los catalizadores e incrementar la fase activa, lo que representa la más baja inversión para los refinadores.

En este último contexto se sitúa el objetivo de este trabajo.

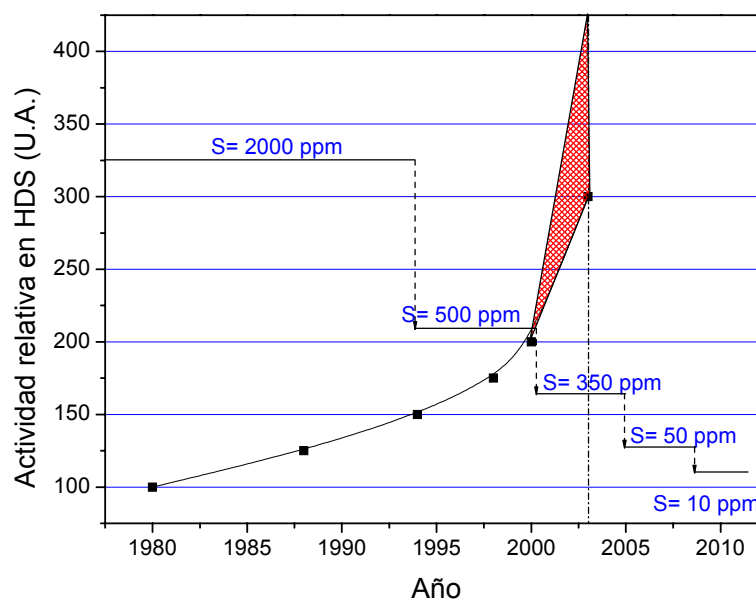


Figura 1.1. Aceleración en el mejoramiento de los catalizadores como consecuencia de las legislaciones en el contenido de azufre²

Las legislaciones ambientales han provocado en los últimos 25 años que el desempeño de los catalizadores de HDT haya aumentado progresivamente (Figura 1.1). Esto ha permitido multiplicar por 3.5 su actividad y dividir por 40 el contenido de azufre en el diesel. La adición de promotores, aditivos y la modificación del método de activación ha permitido esta evolución. Por ejemplo, los nuevos catalizadores han sido comercializados por Akzo Nobel, Criterion, Haldor-Topsøe, United Catalyst/Sud-Chemie y ExxonMobil. Sin embargo, la

utilización de estos catalizadores estará restringida a las especificaciones de las unidades de HDT y a la naturaleza del petróleo a hidrotatar. Por lo tanto, es todavía necesario (sobre todo en el escenario nacional) mejorar el desempeño catalítico para afrontar las futuras exigencias en el contenido de azufre. A continuación se hará una breve descripción de los sistemas catalíticos.

1.2 Los sistemas catalíticos en la HDS

Los catalizadores de HDT más utilizados están generalmente constituidos de sulfuros de metales de transición del grupo VI (Mo, W) promovidos por elementos del grupo VIII (Co, Ni) soportados sobre óxidos con alta área superficial como la γ -Al₂O₃. El catalizador CoMo/ γ -Al₂O₃ (CoMo) es calificado como un excelente desulfurador; el catalizador NiMo/ γ -Al₂O₃ (NiMo) es conocido por su alta actividad en la HDN e hidrogenación (HID). El contenido de molibdeno se encuentra entre 10 y 14 (%wt) y el del promotor se ajusta a la relación atómica optimizada a 0.3:^{3,4} promotor/(promotor + metal) (Co/(Co+Mo)). El catalizador NiW/ γ -Al₂O₃ (NiW) es conocido por su excelente actividad en la HDN y en la HID⁵⁻⁷ pero también por su pobre sulfuración⁸⁻¹⁰. Las propiedades del NiW lo hacen atractivo para el hidrotatamiento de crudo pesado, en donde se requieren catalizadores con alta capacidad hidrogenante e hidrodensitrogenante. El contenido de tungsteno está entre 14 y 16 %wt con una relación (Ni/(Ni+W)) de 0.41 que según Zuo et al.¹¹ es la óptima.

Estos catalizadores han sido utilizados en la industria desde hace 60 años, pero aún continúan los estudios en el plano fundamental con el fin conocer mejor la naturaleza y el funcionamiento de los sitios activos. Estos estudios se han enfocado, en primera instancia, al sistema Mo/ γ -Al₂O₃ posteriormente sobre el sistema CoMo/ γ -Al₂O₃. En la literatura es ampliamente aceptado que la naturaleza de los tres sistemas (NiMo, CoMo y NiW) es similar. Por lo tanto, y considerando que existen excelentes revisiones sobre el tema que ha generado una gran cantidad de publicaciones científicas, presentaremos los conceptos más aceptados y ampliamente discutidos.

1.2.1 Mo/ γ -Al₂O₃

Según todos los modelos e interpretaciones sobre la interacción del molibdeno con la alúmina se puede decir que: los precursores óxidos del molibdeno estarían principalmente presentes bajo la forma de especies molibdatos (MoO_4^{2-}) bidimensionales o de polimolibdatos ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) con solamente dos capas atómicas de molibdeno, cuando el contenido de metal es inferior a un valor crítico de 2.8 átomos por nm^2 . En el momento que la alúmina se encuentra saturada de molibdatos y la carga de molibdeno se incrementa puede existir la formación de partículas MoO_3 .¹²

La interacción MoO_3 -soporte es parcialmente destruida durante el proceso de activación por la sulfuración con $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ a temperaturas entre 400 y 500 °C, con la formación de MoS_2 . Estos cristales están presentes bajo la forma de plaquetas hexagonales finas, con un borde trunco. Según la temperatura de sulfuración, la orientación de estas plaquetas con relación al soporte varía. La interacción del MoS_2 con el soporte ha sido, generalmente, considerada en términos de laminillas de MoS_2 paralelas a la superficie: los planos base interactúan con los átomos de la superficie de la alúmina. Sin embargo, es igualmente posible que los cristales de MoS_2 se enlacen por los costados al soporte¹³. Una temperatura de sulfuración cada vez más elevada conduce a la ruptura de estos enlaces Mo-O-Al, provocando así una orientación de 90° de los planos base del MoS_2 . Por lo tanto, los cristales se orientan perpendicularmente al soporte generando fases más activas.¹³ (Figura 1.2).

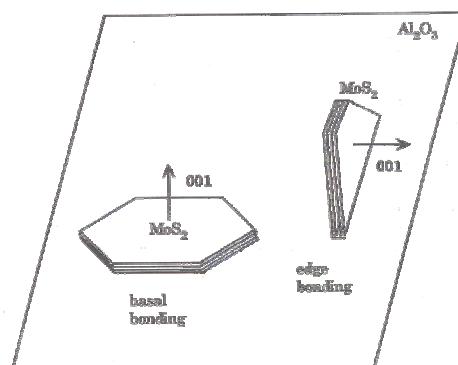


Figura 1.2. Representación de la interacción de láminas de MoS_2 con la alúmina

Aunque, por otra parte, se propone que los enlaces Mo-O-Al existen en los catalizadores Mo/Al₂O₃ sulfurados y que son responsables de fuertes interacciones entre el metal y el soporte. La cantidad de estos enlaces permanece todavía en debate. Massoth concluye que cada átomo de Mo está ligado a un oxígeno de la alúmina.¹⁴ Schrader y Cheng¹⁵ obtienen resultados en acuerdo con el modelo de Massoth a partir de medidas de espectroscopia Raman. Arnoldy et al.¹⁶ señalan la posibilidad de enlaces Al-O-Mo en la fase sulfuro. Los resultados de *Extended X-Ray Absorption Fine Structure* (EXAFS) muestran que las interacciones entre la fase MoS₂ y la alúmina tienen lugar a través de enlaces Mo-S-Al con una pequeña cantidad de enlaces Mo-O-Al.¹⁷ Finalmente, Candia et al.¹⁸ sugirieron que los átomos de borde están preferentemente ligados a la alúmina por los enlaces oxígeno metal, a causa de la naturaleza más reactiva de los planos frontales. La retención del molibdeno sobre la alúmina a través del enlace Mo-O-Al podría conducir a la polarización del enlace metal-azufre, aumentando su fuerza.

Pecoraro y Chianelli han propuesto que para obtener catalizadores muy activos en HDS, el enlace metal-azufre debe ser de fuerza intermedia, permitiendo así la formación de vacantes y de enlaces metal-azufre por la adsorción de moléculas azufradas.¹⁹ Los enlaces Mo-O-Al podrían tener un efecto inhibitorio sobre la actividad del catalizador.²⁰

Algunos estudios sobre el efecto de la temperatura de sulfuración sugieren que una baja concentración de fuertes enlaces Mo-O-Al fijan los cristales MoS₂ en la superficie del soporte^{18,20} y mejoran de esta forma su estabilidad. Adicionalmente, la presencia de especies oxisulfuros ha sido puesta en evidencia a partir de resultados de XPS^{16,20} y de espectroscopia Raman.²¹

Como se puede observar el enlace metal soporte pareciera ser uno de los principales obstáculos para tener catalizadores en estado completamente sulfurado. Las fuertes interacciones entre el soporte y las láminas de MoS₂ inhiben en cierta medida la creación de sitios coordinadamente insaturados. Precisamente sobre este punto, que los promotores cobalto o níquel juegan un papel muy importante que a continuación se explica.

1.2.2. CoMo/ γ -Al₂O₃

Hoy día se admite que la estructura tipo molibdenita con átomos de Ni (o Co) localizados en los bordes de una sola lamina de MoS₂ (o WS₂) es el componente activo de los catalizadores de HDS.²²⁻²⁴ No obstante, aun cuando la similitud del componente activo y estructura de MoS₂ no causa ninguna duda, no hay un acuerdo general con respecto a la localización del Ni (Co).

La estructura de la fase activa ha sido punto de debate y controversia, lo cual ha dado origen a varios modelos y teorías. Por ejemplo: Lipsch y Schuit²⁵ expusieron, de acuerdo con sus análisis de infrarrojo y espectros de reflectancia, que la única especie posible entre el cobalto y el molibdeno era el CoMoO₄^a y que en los catalizadores comerciales el molibdeno se encontraba como MoO₃ esparcido en toda la alúmina cubriendo el 20% del área y formando una monocapa, mientras que el cobalto estaba en el seno del soporte formando especies CoAlO₄.^{26,27} Voorhoeve y Stuiver²⁸ propusieron la intercalación de átomos de Co entre las capas de MoS₂ alternas (modelo de la intercalación), mientras Farragher y Cossee²⁹ sugirieron que los iones del promotor se localizaban en los bordes en capas alternadas (modelo de la pseudo-intercalación). Alternativamente, Delmon et al.³⁰ desarrollaron el modelo de sinergia por contacto o a distancia (*remote control*) que también se basó en la idea de que el Mo estaba presente como MoS₂. En este modelo, se propuso la idea del contacto físico entre los cristales de Co₉S₈ y MoS₂ para explicar el efecto promotor, en el cual el Co₉S₈ proporciona hidrógeno a través de un mecanismo tipo *Spill-over* que mejora la actividad de la fase de MoS₂. A finales de los años 80, Delmon et al.³¹ propusieron una versión modificada del modelo de sinergia por contacto, según el cual, el contacto es entre CoMoS y Co₉S₈ en lugar de entre MoS₂ y Co₉S₈. Se sugirió que el *spill-over* de hidrógeno producido por Co₉S₈ puede activar, a distancia, a las especies CoMoS. Según este modelo, tanto la actividad del CoMoS y el efecto a distancia del Co₉S₈ contribuyen a la actividad total.

^a Lipsch y Shuit, *Journal of Catalysis* 15, 163-173 (1969) 25. Como preludeo a la investigación de los catalizadores CoMo/Al₂O₃, los investigadores determinan (mediante técnicas de DTA, espectroscopia de rayos-X y espectros de infrarrojo) que el cobalto está rodeado de oxígenos en configuración, preferentemente, octaédrica y que la única especie posible con el Mo es el molibdato de cobalto (CoMoO₄) y su configuración será octaédrica.

Ratnasamy y Sivasanker³² sugirieron que los iones del promotor se localizan en los bordes de capas de MoS₂ y Topsøe et al.³³ proporcionaron evidencia experimental sobre esta propuesta. Con la técnica de Espectroscopia de Emisión Mössbauer (MES), Topsøe et al.³⁴⁻³⁶ lograron diferenciar la señal del Co proveniente de fase de interacción ‘CoMoS’ diferente de la especie Co₉S₈. (Figura 1.3). Wivel et al.³⁷ observaron una correlación lineal entre la cantidad de iones de Co presente en la fase ‘CoMoS’ y la HDS del tiofeno. La detección directa del promotor en los bordes de cristales de MoS₂ fue lograda por Microscopia Electrónica (*Analytical Electron Microscopy*).³⁸

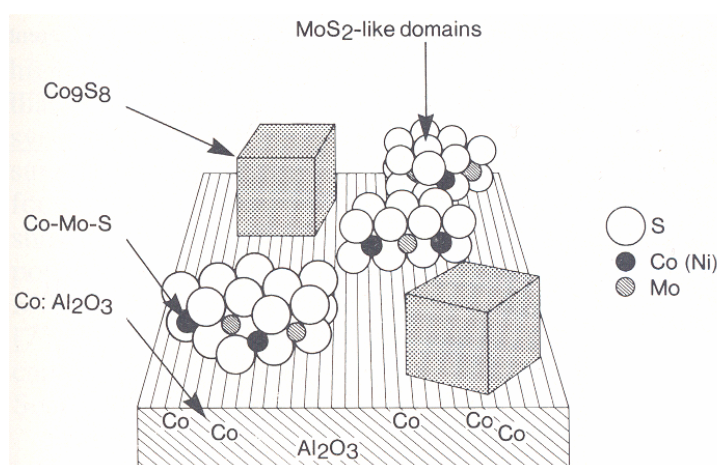


Figura 1.3. Estructura típica del CoMoS

Hablando estrictamente, el término estructura ‘CoMoS’ debe usarse para describir las configuraciones locales a los bordes de las láminas de MoS₂ que contienen Co, Mo, y átomos de S exclusivamente. La estructura CoMoS realmente no es una sola estructura con una estequiometría fija de Co:Mo:S global. Más bien, debe considerarse como una familia de estructuras con una amplia gama de concentraciones de Co, partiendo de MoS₂ puro, sin Co, hasta el recubrimiento total de los bordes de MoS₂ por el Co. En los catalizadores soportados en alúmina, hay indicios de la presencia de dos fases diferentes que contienen las estructuras ‘CoMoS’.³ En la fase tipo I, el Mo está presente como una sola estructura que no está totalmente sulfurada e interactúa fuertemente con el soporte vía uniones Mo-O-Al, mientras una fase tipo II completamente sulfurada, más activa, presenta una estructura de láminas

múltiples y la interacción con el soporte es débil.^{39,40} Sobre este mismo principio se basa el concepto de “*The Rim-Edge Model*” propuesto por Chianelli y Daage⁴¹ quienes encuentran una relación entre la morfología de los cristales de MoS₂ y sus propiedades catalíticas en donde las partículas se describen como una distribución de tres pequeños apilamientos, cuyo tamaño depende del contenido; el inconveniente de esta propuesta es que considera que los sitios de hidrogenación y de hidrogenólisis son diferentes, lo cual contradice el consenso casi general de que los sitios de hidrogenación e hidrogenólisis son los mismos.

En el año 2000/1, la Universidad de Arhus y *Topsøe Company*,^{42,43} con la técnica STM (*Scanning Tunnel Microscopy*), proveen imágenes directas del MoS₂ tipo nano-estructura y de su estructura de borde a escala atómica. Se observó que el nano-cristal de MoS₂ puede tener la forma triangular. La estructura triangular de MoS₂ mostrada por STM es notable y contraria a lo que se hubiera esperado, desde el punto de vista de que el MoS₂ másico exhibe formas hexagonales. Además, cuando los átomos del cobalto se agregan, la forma de los cristales cambia de triangular a hexagonal truncada, como puede verse en las siguientes en las Figuras 1.4 y 1.5. Esta transformación morfológica se relaciona, al parecer, a una preferencia del Co sobre los bordes del MoS₂.

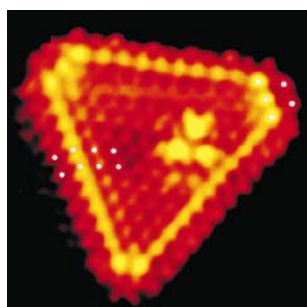


Figura 1.4. Imagen de STM del CoMoS⁴²

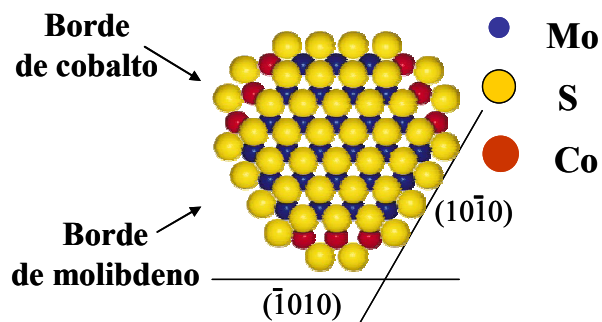


Figura 1.5. Modelo del CoMoS⁴³

Se ha propuesto que la HDS requiere de vacantes aniónicas en la superficie de partículas sulfuradas, que pueden formarse después de la interacción de los átomos de S de la superficie con H₂ a temperatura elevada y su remoción en forma de H₂S⁴⁴⁻⁴⁶. Se considera que estas vacantes aniónicas juegan un papel fundamental en los centros catalíticamente activos;

actualmente esta hipótesis se extiende ampliamente en la literatura⁴⁷. El modelo de energía de enlace, adelantado por Topsoe³, Byskov⁴⁷ et al. parece estar en el marco de este concepto general. Los autores de este modelo han inferido que debido a la fuerte interacción entre el Co y el componente activo de catalizadores de HDS (MoS_2), el enlace metal-azufre es más débil que en los sulfuros binarios de Mo y Co. Este modelo, basado en los cálculos de DFT (*Density Functional Theory*)⁴⁷, sugiere que el papel principal del átomo promotor es crear más vacantes que se comportan diferente de aquéllos MoS_2 no promovidos. Esta propuesta, también, se ha examinado exponiendo los nano-cristales de MoS_2 a una atmósfera de hidrógeno. Así, esta fue la primera vez que se pudieron observar los sitios, catalíticamente activos para las reacciones de HDS, a escala atómica.

En los catalizadores industriales se se ha utilizado una gran variedad de aditivos para promover la formación de la fase mixta CoMoS y muy particularmente la fase tipo II. A continuación se presenta, brevemente, la bibliografía de los aditivos más representativos.

1.3. Aditivos en catalizadores de hidrotratamiento

Generalmente los aditivos en los catalizadores de HDT pretenden aumentar la dispersión de la fase activa, disminuir la interacción promotor-soporte, incrementar la interacción metal-promotor y finalmente aumentar la fase altamente activa CoMoS tipo II. Los aditivos clásicos en los catalizadores de hidrotratamiento son de tres tipos: moléculas carbonosas sulfuradas, agentes quelantes y aditivos catiónicos o aniónicos.

1.3.1 Moléculas carbonosas durante la sulfuración o presulfuración

La sulfuración de los catalizadores de hidrotratamiento se lleva a cabo industrialmente en fase líquida. Esta activación a través de la carga permite sulfurar el sólido a una temperatura menor que en fase gas (400 °C, condiciones de laboratorio), aunque esta forma de sulfuración podría ser insuficiente. Las refinadoras agregan agentes sulfurantes como el dimetil-disulfuro, lo que conlleva a un incremento de la actividad catalítica. Existen otros aditivos, como el tiol, más eficaces que se descomponen a menores temperaturas (300 °C) y que reaccionan rápidamente en presencia de hidrógeno para formar H_2S ⁴⁸.

Existen compuestos orgánicos que se han utilizado durante la presulfuración de los catalizadores industriales. Este tratamiento se lleva a cabo sobre la fase óxido del catalizador con compuestos orgánicos (alquilpolisulfuros R-Sx-R). Estos productos se descomponen a baja temperatura para formar especies que permitan la sulfuración. La fase activa estará mejor dispersa, induciendo, en consecuencia, una mayor densidad de sitios activos.⁴⁹⁻⁵¹

1.3.2 Agentes quelantes

Las primeras publicaciones que mencionan la utilización de agentes quelantes sobre los catalizadores convencionales de HDT datan de la segunda mitad de los años ochenta. Una patente presentada por la compañía Shell describe, por ejemplo, el uso del ácido nitriloacético (NTA) para mejorar la actividad del NiMo o CoMo soportado en sílice⁵². Las actividades en hidrogenación, hidrogenación, hidrogenación e hidrogenación son de dos a cinco veces superiores que un catalizador típico comercial. Posteriormente, en diversos laboratorios académicos se probaron otros aditivos^b sobre diversos sistemas catalíticos y en diferentes reacciones⁵³⁻⁷¹. El efecto de los aditivos quelantes se observa principalmente en catalizadores promovidos como NiMo/Al₂O₃, NiW/Al₂O₃ o CoMo/Al₂O₃ y no se observan modificaciones importantes sobre catalizadores tipo Mo/Al₂O₃ o W/Al₂O₃. En general, estos aditivos forman complejos con el promotor que limitan la interacción del cobalto o níquel con el molibdeno y los iones Al³⁺ de la alúmina. Esto retarda la sulfuración del níquel o cobalto, lo cual permite al promotor acomodarse en las láminas de MoS₂ que se encuentran bien ordenadas favoreciendo la formación de una fase mixta CoMoS o NiMoS o NiWS mejor promovida. Los aditivos quelantes tienen poco efecto sobre el molibdeno, excepto a altas concentraciones.

1.3.3 Aditivos catiónicos y aniónicos

La adición de cationes pretende modificar la especiación y la dispersión de los metales participantes en la fase activa (Co, Ni, Mo o W) con el objetivo de incrementar la fase activa CoMoS tipo II. Una gran cantidad de trabajos han presentado estudios sobre aditivos

^b Sal di-amonio del ácido etilen diamina tetraacético (diA-EDTA), Acido 1,2-Cyclohexanodiamina-N,N,N',N'-tetraacético (CyDTA) y Etilen diamina (EN).

pertenecientes a la familia de los alcalinos, alcalinotérreos, metales de transición, metales trivalentes y tetravalentes (Familia III y IV), fósforo y halógenos.

1.3.3.1 Aditivos alcalinos

Los metales alcalinos más estudiados son litio (Li), sodio (Na) y potasio (K). En el caso de Na y K, se ha reportado que disminuyen en casi su totalidad la acidez Lewis de la superficie de la alúmina. Los catalizadores CoMo/Al₂O₃ modificados con K se han estudiado para su aplicación en la HDS de la gasolina proveniente del rompimiento catalítico de lecho fluidizado (*Fluid Catalytic Cracking* o FCC).⁷²⁻⁷⁵ No obstante, el efecto de los metales alcalinos sobre los catalizadores de HDT no tiene un consenso general. Algunos autores⁷⁴⁻⁷⁶ reportan que existe un efecto positivo en la HDS, mientras que otros⁷⁷⁻⁸⁰ reportan un efecto negativo en la HDS y/o HDN. Algunos autores⁷⁴ no encuentran efecto alguno sobre la actividad del CoMo en la HDS del tiofeno. Por otro lado, se ha reportado que el LiO₂ inhibe la formación de aluminatos de Ni (Co) durante el proceso de calcinación mejorando la dispersión de los metales (Co, Ni, Mo) sobre la alúmina, aunque desde el punto de vista catalítico no se observa un efecto positivo sobre la actividad del CoMo.⁸¹⁻⁸⁴

1.3.3.2. Aditivos alcalinotérreos

Los metales alcalinotérreos como el Magnesio (Mg) y el calcio (Ca) han sido probados como aditivos o modificadores del soporte en catalizadores CoMo. Se ha reportado que el Mg forma espinelas (MgAl₂O_x) u óxidos libres en la superficie de la alúmina que promueven la dispersión del Mo o W.⁸⁵ Mientras que el calcio no forma compuestos tipo espinela debido a que su radio iónico es mayor que el del Mg (Mg²⁺ 0.65 nm, Ca²⁺ 0.94 nm).⁸⁶ La formación de espinelas de metal induce generalmente a que los metales Ni, Co, Mo, y W tengan coordinación octaédrica con el soporte, lo cual provoca que exista una buena interacción entre el MoS₂ y el promotor. Sin embargo, este efecto dependerá mucho del método de preparación, principalmente de la temperatura. Los resultados de estos metales son conflictivos. Martínez y Mitchell⁸⁷ muestran que la adición de pequeñas cantidades de Mg al catalizador CoMo

promueve un incremento en la actividad en la HDS, mientras que a altas cantidades el efecto es negativo. Muralidhar et al.⁷⁹ reportan que la adición de 5 %wt de Ca o Mg disminuye la actividad del catalizador. Jirátová y Kraus⁸⁸ no encontraron ningún efecto del Mg en la HDS de tiofeno ni en la hidrogenación del ciclohexeno sobre un catalizador NiMo.

1.3.3.3. Metales de transición como aditivos

Los metales de transición (Ti, Zn, Fe, Mn) presentan un comportamiento irregular debido a sus altos estados de oxidación. Por ejemplo, el titanio (Ti), con estado de oxidación 4^+ , no puede formar la fase espinela; el Mn y el Fe a altas temperaturas (540 °C) presentan un estado de oxidación alto, lo cual les impide formar fases tipo espinela y, además, los óxidos correspondientes se encuentran pobremente dispersos.⁸⁶ El Zn sí forma fases tipo espinelas pero su efecto sobre el molibdeno y el promotor (Co o Ni) depende fuertemente de la temperatura de calcinación, de la secuencia de impregnación y de la concentración de este metal. El Zn tiene una fuerte afinidad por los sitios tetraédricos de la alúmina, lo cual modifica inevitablemente la dispersión de los metales. Este metal presenta indicios de sulfuración durante el proceso de activación de los catalizadores NiMo o CoMo. Su efecto sobre la actividad de los catalizadores de HDT es aún controvertido.^{79,89-92}

1.3.3.4. Fósforo como aditivo

El fósforo es el único aditivo catiónico que se ha utilizado industrialmente. Generalmente, el fósforo se agrega a la alúmina como ácido fosfórico, el cual solubiliza parte de la alúmina, provocando pérdida de la microporosidad, generando, después del secado, AlPO_4 .⁹³ Cuando se impregna el heptamolibdato a los soportes fosfatados y calcinados, se observa que los Al-OH básicos y los P-OH desaparecen. Los resultados de reflectancia difusa UV demostraron que la modificación de los grupos O-H provocada por el fósforo genera una mayor relación tetraédrica/octaédrica del molibdeno, i.e. más polimolibdatos que molibdatos.^{94,95} Pruebas de sulfuración a temperatura programada (TPS)⁹⁵ han demostrado que los polimolibdatos son más sencillos de sulfurar, y los análisis de TEM⁹⁶ indican que existe un mayor apilamiento de los cristalitos MoS_2 cuando hay fósforo presente. El fósforo no solo

cambia la estructura de los aniones molibdatos, sino también la naturaleza de los cationes Co^{2+} o Ni^{2+} induciéndolos a una coordinación octaédrica.

Los resultados de actividad son divergentes. Las investigaciones realizadas en la HDS de dibenzotiofeno sobre catalizadores NiMo o CoMo indican que existe un incremento en la actividad. Sin embargo, este efecto positivo varía ampliamente en la literatura según la carga de fósforo y las condiciones en las cuales fueron preparados los catalizadores.⁹⁷⁻¹⁰²

En la actualidad existe una gran atención hacia los catalizadores que logran una HDS profunda y, a su vez, se espera que estos catalizadores sean resistentes y activos en presencia de compuestos aromáticos y nitrogenados. En este sentido, Van Looij et al.¹⁰³ encontraron que el NiMoP/Al₂O₃ muestra una ventaja sobre el CoMo en la HDS profunda a una relación alta de H₂/H₂S. Sin embargo, Jian et al.¹⁰⁴ observaron que la adición de fósforo al NiMo promueve la hidrogenación de la orto-propilanilina pero la hidrogenólisis del enlace C-N permanece casi sin cambios, esto mismo fue confirmado por Jian y Prins¹⁰⁵ en la HDN de la quinolina sobre NiMoP/Al₂O₃.

1.3.3.5. Fluor como aditivo

El fluor aumenta la acidez de la alúmina y, por consiguiente, incrementa las reacciones ácido-catalizadas como el hidrocrqueo. El fluor también tiene un efecto positivo en la HDS, dependiendo de la carga del halógeno. Por ejemplo, la actividad del NiMo en HDS del tiofeno se incrementa a una carga de 2 %wt de fluor,^{106,107} mientras que la actividad del CoMo se incrementa con 0.8 %wt F y disminuye con 2 %wt F.¹⁰⁸⁻¹¹⁰ La situación para el NiW es más compleja pues algunos autores no encuentran ningún efecto positivo provocado por el fluor¹¹¹, mientras que otros observan un máximo de actividad a 4 %wt F.¹¹² Como se ha mencionado estas diferencias pueden ser adjudicadas al protocolo experimental y a las condiciones de reacción.

El fluor también incrementa la conversión del DBT, 4-DMDBT y del 4,6-DMDBT sobre el catalizador CoMo. Éste promueve la hidrogenación de los anillos aromáticos, la hidrogenólisis del enlace C-S y la migración de los grupos metilos alrededor del anillo.¹¹³ El incremento en la isomerización está relacionado con el incremento en la acidez del catalizador

fluorinado. Sin embargo, en el hidrotratamiento industrial, la HDS siempre ocurre simultáneamente con la HDN. En ese caso, los sitios ácidos son ocupados permanentemente por compuestos nitrogenados que impedirán la migración catalítica de los grupos metilos¹¹⁴. Por lo tanto, el uso de catalizadores más ácidos para promover la isomerización, tal vez, no es la solución ideal en la HDS profunda.

1.3.3.6. Aditivos Catiónicos trivalentes y tetravalentes

Los cationes trivalentes (B^{3+} , Ga^{3+}) y tetravalentes (Ge^{4+}) tienen una fuerte afinidad por los sitios tetraédricos de la alúmina, y dependiendo de la temperatura de calcinación estos metales provocaran cambios en la coordinación del promotor (Níquel tetraédrico/octaédrico o $Ni_{tet}^{2+} / Ni_{oct}^{2+}$).^{89,115-118} El boro ha sido uno de los aditivos más investigados. Los resultados más aceptados indican que un efecto positivo sobre la dispersión del molibdeno,^{119,120} así como sobre propiedades ácidas del soporte.¹²¹⁻¹²⁴ El efecto del boro sobre la actividad de los catalizadores NiMo y CoMo, al igual que los cationes antes presentados, es controvertido.^{118,123-127} Algunos investigadores reportan que el óxido de boro sobre la alúmina aumenta el hidrocraqueo¹²³ y la HDN¹²³⁻¹²⁶ del catalizador NiMo. Otros reportan que el boro incrementa la actividad en la HDS del NiMo¹²³ o del CoMo,¹¹⁸ aunque algunos investigadores creen que el boro no tiene ningún efecto sobre la actividad.¹¹⁹

Por otra parte, Jacono et al.^{89,128} plantean que el Ge^{4+} y el Ga^{3+} aumentan la relación $Ni_{tet}^{2+} / Ni_{oct}^{2+}$ en el catalizador Ni/Al₂O₃, mientras que el Ga^{3+} disminuye la relación $Co_{tet}^{2+} / Co_{oct}^{2+}$ en el catalizador CoMo/Al₂O₃. Aunque estas variaciones dependerán de la secuencia de impregnación y de la carga de los metales. Sobre estos sistemas catalíticos no se ha presentado ningún estudio de actividad relacionado con el hidrotratamiento.

A continuación se presentan los estudios existentes sobre el galio como segundo promotor en el NiMo o como metal activo soportado en alúmina.

1.3.3.6.1 El galio en los catalizadores de HDT y soportado en γ -Al₂O₃

Como se ha mencionado, no existen trabajos publicados que estudien el efecto del galio sobre la variación de actividad de los catalizadores CoMo, NiMo, o NiW en reacciones de HDT. El trabajo más próximo a este proyecto fue presentado en 1999 por Park y Rhee¹²⁹. Los autores exploran el efecto del galio como segundo promotor sobre un catalizador Ni(3.6 %wt)Mo(14 %wt) soportado en γ -Al₂O₃, lo cual implica que el galio se añade una vez que los metales Ni y Mo han sido impregnados y calcinados. El efecto del segundo promotor se analiza mediante pruebas de actividad (HDN de piridina); pruebas de acidez (adsorción de piridina) por FT-IR (*Fourier Transform Infrared*); caracterización por TPR, por Resonancia de Spin Electrónico (*Electron Spin Resonance*, ESR) y por quimisorción de óxido nítrico (NO). Los principales resultados son: mayor actividad en HDN, con 3%wt de Ga; aumento en la reducibilidad de las especies NiMo (estado óxido) relacionado con el aumento en actividad; incremento en las vacantes aniónicas (ESR), congruente con los resultados de quimisorción de NO, todo lo anterior es con respecto al catalizador NiMo/Al₂O₃.

Después del artículo anterior, no existen más que trabajos que utilizan el óxido de galio y aluminio para formar **óxidos mixtos** (Ga₂O₃-Al₂O₃) como soporte de catalizadores CoMo y NiMo en reacciones de HDS. Los resultados en general son poco alentadores pues aunque existe cierta controversia en el efecto que tiene este óxido mixto en la actividad de los catalizadores NiMo o CoMo, la tendencia general es negativa. Solo un resultado interesante puede rescatarse, sobre el cual hay un consenso general: el galio se sulfura parcialmente.¹³⁰⁻¹³⁴

Por otra parte, en la literatura existen ciertos estudios a cerca del galio soportado en alúmina (Ga/ γ -Al₂O₃). Este sistema catalítico se utiliza en la reducción de NO_x con hidrocarburos. Los resultados de caracterización exhortan a pensar que sus propiedades pueden ser aprovechadas en la preparación de catalizadores NiMo, CoMo y NiW.

La investigación más original y completa la realizó Shumizu et al.¹³⁵⁻¹³⁷ Sus interpretaciones se basaron en técnicas de caracterización como XPS, EXAFS, XANES (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*), XRD etc., y sus resultados indican que el galio se encuentra altamente disperso en la superficie de la alúmina con una estructura local diferente

al óxido de galio (Ga_2O_3). A bajas concentraciones ($\text{Ga}_2\text{O}_3 < 16 \text{ \%wt}$) el galio se encuentra recubriendo la superficie de la alúmina por una delgada capa que corresponde a $14.8 \text{ Ga}^{3+}/\text{nm}^2$, valor muy cercano al valor teórico¹³⁸ de $14.5 \text{ Al}^{3+}/\text{nm}^2$. A estas concentraciones, el galio se encuentra interactuando principalmente con los sitios tetraédricos de la alúmina vía enlaces Ga-O-Al. En las pruebas catalíticas de reducción de NO_x , el galio presenta una excelente estabilidad térmica y resistencia a la formación de coque.

Haneda et al.¹³⁹ plantean, basándose en técnicas de caracterización como TEM, SEM (*Scanning Electron Microscopy*), XPS, XRD y Desorción a Temperatura Programada (TPD), al igual que Shimizu, que el galio se encuentra bien disperso en la alúmina y que tiene una estructura local en la superficie de la alúmina. Por otra parte, Petre et al.^{140,141} reportan que la adición de galio a la alúmina disminuye ligeramente la acidez del soporte. Esto último, puede ser benéfico para los catalizadores base molibdeno o tungsteno, debido a que sobre este tipo de superficies es más sencillo generar catalizadores más activos.¹⁴²

Como conclusión podemos precisar las expectativas que puede avisar el uso de galio como aditivo de catalizadores NiMo, CoMo, NiW soportados en gama alúmina:

- Alta dispersión sobre la alúmina y fuerte interacción con los iones Al^{3+} .
- Sulfuración Parcial, lo cual puede ser benéfico para los catalizadores en estado sulfuro.
- Disminuye la acidez del soporte, lo cual puede inducir a la formación de especies más activas.
- Alta afinidad por los sitios tetraédricos de la alúmina.
- Mayor radio iónico que el aluminio, lo cual, a bajas temperaturas de calcinación, aseguraría que este metal permanezca en la superficie de la alúmina.

El galio solo ha sido evaluado como fase activa soportada en alúmina en estado óxido. Y todas las pruebas de caracterización se han realizado sobre materiales preparados a altas temperaturas ($> 550 \text{ }^\circ\text{C}$). El papel exacto que podría jugar el galio calcinado a bajas temperaturas en la superficie de la alúmina y el rol que éste puede desempeñar sobre los catalizadores en estado sulfuro no ha sido establecido hasta el momento.

Por otra parte, los datos en la literatura son limitados sobre todo para los sistemas NiMo, CoMo o NiW en estado sulfuro con galio como aditivo. Podríamos casi afirmar que no existen estudios sobre el galio soportado en alúmina en fase sulfuro. A partir de todos estos puntos podemos plantear nuestros objetivos que serán simples pero con amplias perspectivas de aportar elementos para desarrollar catalizadores más activos con un mínimo de inversión y, sobre todo, conservando las propiedades físicas de un catalizador típico industrial (NiMo, CoMo o NiW) que puedan ser aprovechadas en las unidades de hidrotratamiento actuales.

1.4 Objetivos

- Evaluar la actividad catalítica de los catalizadores NiMo/Ga/ γ -Al₂O₃, CoMo/Ga/ γ -Al₂O₃ y NiW/Ga/ γ -Al₂O₃ en la reacción de HDS del DBT y del 4,6-DMDBT.
- Investigar los sistemas Ga/ γ -Al₂O₃, NiMo/Ga/ γ -Al₂O₃, CoMo/Ga/ γ -Al₂O₃ y NiW/Ga/ γ -Al₂O₃ con diferentes concentraciones de galio mediante técnicas de caracterización como XRD, BET, UV-visible, TEM, XPS y TPR-S. La decisión de aplicar todas estas técnicas sobre determinados catalizadores estará en función de los resultados catalíticos en las reacciones de HDS profunda.
- Discutir los hallazgos de cada sistema y vincular los resultados de caracterización con los de actividad catalítica para así concebir una idea general que intente describir el efecto del galio.

Bibliografía

1. C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Env.* 41 (2003) 207.
2. S. Torrisi Jr., M. Gunter, *Criterion Catalysis & Technologies CRI438/04* (2004).
3. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
4. T. Kabe et al., *Hydrodesulphurization, Hydrotreatment*, Wiley-VCH (1999).
5. S.P. Ahuja, M.L. Derrien, J.F. Le Page, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Develop.* 9 (1970) 272.
6. A. Stanislaus, B.H. Cooper, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 36 (1994) 75.
7. T.Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 921.
8. K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2094.
9. M. Breysse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclerq, L. de Mourques, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* 4, (1988) 39.
10. B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 18.
11. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 211 (2004) 179.
12. W.K. Hall. *In proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum*; H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan, p 224 (1982).
13. T. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 103 (1987) 366.
14. F.E. Massoth, *J. Catal.* 164 (1975) 36.
15. G.L. Schrader, C.P. Cheng, *J. Catal.* 80 (1983) 369.
16. P. Arnoldy, J.A.M van den Heukant, G.D. Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
17. B.S. Clausen, H. Topsøe, R. Candia, J. Villadsen, B. Lengeler, J. Als-Nielsen, F. Christensen, *J. Phys. Chem.* 85(25) (1981) 3868.
18. J.P.R. Vissers, B. Scheffer, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, R. Prins, *J. Catal.* 105 (1987) 277.
19. T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 67 (1981) 430.

20. C. Mauchausse, Tesis Doctoral: "Influence du support sur les proprietes catalytiques et morphologiques de catalyseurs a base de sulfure de molybden, actifs en hidrogenation du CO" p 6 – 30, Universite Claude Bernard – Lyon1, 1988.
21. G.L. Schrader, C.P. Cheng, *J. Catal.* 80 (1983) 369.
22. A.N. Startsev, *Catal. Rev. –Sci. Eng.* 37(3) (1995) 353.
23. R. R. Chianelli, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 361.
24. A.N. Startsev, *J. Mol. Catal. A*, 152 (2000) 1.
25. J.M.J.G Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 163.
26. J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 174.
27. J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 15 (1969) 179.
28. R.J.H. Voorhoeve, J.C. Stuiiver *J. Catal.* 23 (1971) 228.
29. A.L. Farragher, P. Cossee, Catalytic chemistry of molybdenum, tungsten sulfides, related ternary compounds. *Catal. Proc. Int. Congr. 5th* (1973), Meeting Date 1972, 2. (cited by Topsoe³)
30. M. Karroua, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 50 (1989) 10.
31. M. Karroua, A. Centeno, H.K. Matralis, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 51, (1989) L21.
32. P. Ratnasamy, S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980) 401.
33. N-Y. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386.
34. H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, *J. Catal.* 68 (1981) 433.
35. C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453.
36. C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 395.
37. C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe. *J. Catal.* 87 (1984) 497.
38. O. Sørensen, B.S. Clausen, R. Candia H. Topsøe, *Appl. Catal.* 13 (1985) 363.
39. R. Candia, O. Sorensen, J. Villandsen, N. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 93 (1984) 763.
40. S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. Vanzon, M.P. Vandijk, A.M. Vanderkraan, V.H.J. Debeer, J.A.R. Vanveen, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 146 (1994) 375.
41. M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 49 (1994) 414.

42. S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J.K. Norskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 951.
43. J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
44. B. Scheffer, P. Molhoek J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 11.
45. B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31.
46. P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 146 (1994) 437.
47. L.S. Byskov, J.K. Norskov, B.S. Clausen H. Topsøe, Transition metal sulfides. In: T. Weber, R. Prins, R.A. van Santen, Editors, *Chemistry, Catalysis NATO ASI Series 60*, Kluwer Ac. Publ. Dordrecht (1998) 155.
48. S.R. Prada, P. Grange, F. Delannay, B. Delmon. *Appl. Catal.* 46 (1989) 113.
49. J. Van Gestel, J. Leglise, J.C. Duchet. *J. Catal.* 145 (1994) 429.
50. P. Dufresne, F. Labruyère, N. Brahmâ, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today* 29 (1998) 251.
51. F. Labruyère, P. Dufresne, M. Lacroix, M. Breysse, *Catal. Today* 43 (1998) 111.
52. SHELL, (1986) EP 0181 035 B1.
53. J.A.R. Van Veen, E. Gerkema, A.M. Van der Kraan, A. Knoester, *J. Chem Soc. Chem Comm.* (1987) 1684.
54. G. Kishan. L. Coulier, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 200 (2001) 194.
55. L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 197 (2001) 26.
56. G. Kishan, L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *J. Catal.* 196 (2000) 180.
57. W.R.A.M. Robinson, J.A.R. Van Veen, V.H.J. de Beer, R.A. Van Santen, *Fuel Processing Tech.* 61 (1999) 89.
58. A.M. De Jong, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, J.W. Niemantsverdriet. *J. Phys. Chem.* 100(45) (1996) 17722.
59. E.J.M. Hensen, P.J. Koyyman, Y. Van der Meer, A.M. Van der Kraan, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, R.A. Van Santen, *J. Catal.* 199 (2001) 224.

60. E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, J.A.R. Van Veen, R.A. Van Santen. *Catal. Lett.* 84 (2002) 59.
61. P. Blanchard, C. Mauchausse, E. P. Ayen, J. Grimblot. *Studies Surf. Sci. Catal.* 95 (1995) 1037.
62. K. Inamura, K. Uchizuki, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 468.
63. K. Hiroshima, T. Mochizuki, T. Honma, T. Shimizu, M. Yamada, *Appl. Surf. Sci.* 121/122 (1997) 433.
64. T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada. *Catal. Today* 45 (1998) 271.
65. Y. Ohta, T. Shimizu, T. Honma, M. Yamada. K. Hiroshima, T. Mochizuki. *Appl. Surf. Sci.* 127 (1999) 161.
66. L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* 163 (1996) 38.
67. L. Medici, R. Prins, *J. Catal.* 163 (1996) 28.
68. R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *J. Catal.* 185 (1999) 199.
69. R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, *Studies Surf. Sci. Catal.* 127 (1999) 421.
70. R. Cattaneo, T. Weber, T. Shido, R. Prins. *J. Catal.* 191 (2000) 225.
71. R. Cattaneo, F. Rota, R. Prins, *J. Catal.* 199 (2001) 318.
72. E. Hillerova, Z. Vir, M. Zdrzil, *Appl. Catal.* 118 (1994) 111.
73. R.J. Bertolacini, T.A. Sue-A-Quan, (1979) US patent 4 140 626.
74. S. Hatanaka, T. Miyama, H. Seki, S. Hikita, (1996) E patent 0 736 589.
75. S. Hatanaka, O. Sadakane, S. Hikita, T. Miyama, (1998) US patent 5 853 570.
76. J.F. Kelly, M. Ternan, *Can. J. Chem. Eng.* 57 (1979) 726.
77. S.M. Kovach, L.J. Castle, J.V. Bennett, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 17 (1978) 62.
78. J.T. Miller, W.J. Reagan, J.A. Kaduk, C.L. Marshall, A.J. Kropf, *J. Catal.* 193 (2000) 123.
79. G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtaï, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
80. M. Lewandowski, Z. Sarbak. *Appl. Catal. A* 168 (1998) 179.
81. Lycourghitios, C. Defosse, F. Delannay, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*(76) (1980) 1677.
82. M. Houlla, J. Lemaitre, B. Delmon, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*(78) (1982) 1389.

83. G.A. El-Shobaky, A.N. Al-Noaimi, Surf. Technol. 26 (1985) 235.
84. G.A. El-shobaky, A.M. Ghozza, G.M. Mohamed. Appl. Catal. A 241 (2003) 235.
85. M.F. Mulcahy, M. Houalla, D.M. Hercules. J. Catal. 139 (1993) 72.
86. A.R. Saini, B.G. Johnson, F.E. Massoth. Appl. Catal. 40 (1988) 157.
87. N.P. Martinez, P.C.H. Mitchell, in H.F. Barry, P.C.H. Mitchell (Editors), Proc. Third Climax Inter. Conf. on the Chemistry, Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, MI (1979) P. 105.
88. K. JirátoVá, M. Kraus. Appl. Catal. 27 (1986) 21.
89. A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, J. Phys. Chem. 79 (1975) 243.
90. C.L. Kibby, H.E. Swift, J. Catal. 45 (1976) 231.
91. P.J. Mangnus, Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands (1991) p 86.
92. B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, J. Catal. 86 (1984) 266.
93. R. López Cordero, F.J. Gil Llambías, J.M. Palacios, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, Appl. Catal. 56, (1989) 197.
94. R. López Cordero, N. Esquivel, J. Lázaro, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, Appl. Catal. 48 (1989) 341.
95. S.I. Kim, S.I. Woo, J. Catal. 133 (1992) 124.
96. R.C. Ryan, R.A. Kemp, J.A. Smegal, D.R. Denley, G.E. Spinnler, Stud. Surf. Sci. Catal. 50 (1989) 21.
97. P. Atanasova, T. Halachev, J. Uchytíl, M. Kraus, Appl. Catal. 38 (1988) 235.
98. J.L.G. Fierro, A. López Agudo, N. Esquivel, R. López Cordero, Appl. Catal. 48 (1989) 353.
99. S.M. Lewis, R.A. Kydd, J. Catal. 136 (1992) 478.
100. M. Jian, R. Prins, Catal. Lett. 35 (1995) 193.
101. J.M. Lewis, R.A. Kydd, P.M. Boorman, P.H. Van Rhyen, Appl. Catal. A 84 (1992) 103.
102. S. Eijsbouts, J.N.M. van Gestel, J.A.R. van Veen, V.H.J. Beer, R. Prins, J. Catal. 131 (1991) 412.
103. F. van Looij, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. Dinamillo, J. Swain, Appl. Catal. A

- 170, (1998) 1.
104. M. Jian, F. Kaptejin, R. Prins, *J. Catal.* 168 (1997) 491.
105. M. Jian, R. Prins, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 834.
106. K. Jiratova, M. Kraus, *Appl. Catal.* 27 (1986) 21.
107. Ch. Papadopoulou, A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 38 (1988) 255.
108. F.E. Massoth, G. Muralidhar, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 53.
109. P.M. Boorman, R.A. Kydd, Z. Sarbak, A. Somogyvari, *J. Catal.* 106 (1987) 544.
110. H.K. Matralis, A. Lycourghiotis, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catal.* 38 (1988) 273.
111. A. Benitez, J. Ramirez, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, *Appl. Catal.* 144 (1996) 343.
112. C.J. Song, C. Kwak, S.H. Moon, *Catal. Today* 74 (2002) 193.
113. C. Kwak, J.J. Lee, J.S. Bae, K. Choi, S.H. Moon, *Appl. Catal. A* 200 (2000) 233.
114. M. Sun, M.E. Bussell, R. Prins, *Appl. Catal.* 216 (2001) 103.
115. A. Benitez, J. Ramirez, A. Vazquez, D. Acosta, A. López Agudo, *Appl. Catal.* 133 (1995) 103.
116. M.A. Stranick, M. Houalla, D.M. Hercules, *J. Catal.* 104 (1987) 396.
117. T. Curtin, J.B. McMonagle, B.K. Hodnett, *Appl. Catal. A*, 93 (1992) 91.
118. J. Ramirez, P. Castillo, L. Cedeño, R. Cuevas, M. Castillo, J.M. Palacios, A. López-Agudo, *Appl. Catal. A* 132 (1995) 317.
119. H. Morishige, Y. Akai, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 104 (1995) 4.
120. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, *J. Catal.* 170 (1997) 357.
121. W.O. Flego, Parker Jr., *Appl. Catal. A* 185 (1999) 137.
122. D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 137.
123. D. Li, T. Sato, M. Imamura, H. Shimada, A. Nishijima, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 255.
124. M. Lewandowski, Z. Sarbak, *Fuel* 79 (2000) 487.
125. Y.W. Chen, M.C. Tsai, *Catal. Today* 50 (1999) 57.
126. D. Ferdous, A.K. Dalai, J. Adjaye, *Appl. Catal. A* 260 (2004) 153.
127. J.L. Dubois, S. Fujieda, *Catal. Today* 29 (1996) 191.
128. M.L. Jacono, M. Schiavelo, V.H.J. de Beer, G. Minelli, *J. Phys. Chem.* 81-16 (1977)
129. Y.C. Park, H.K. Rhee, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 145.

130. T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, *Catal. Lett.* 63 (1999) 173.
131. T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, *J. Catal.* 158 (1996) 583.
132. T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, *Catal. Lett.* 65 (2000) 185.
133. Y. Okamoto, T. Imanaka *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7102.
134. C. Flego, V. Arrigoni, M. Ferrari, R. Riva, L. Zanibelli, *Catal. Today* 65 (2001) 265.
135. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Chem. Commun.* 1827 (1996)
136. K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori *Appl. Catal. B* 16 (1998) 319.
137. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1542.
138. H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev.* 17(1) (1978) 31.
139. M. Haneda, Y. Kintaichi, H. Shimida, H. Hamada, *J. Catal.* 192 (2000) 137.
140. A.L. Petre et al. *Journal of Thermal Analysis, Calorimetry* 64 (2001) 253.
141. A.L. Petre et al. *Studies Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 747.
142. E. Hillerovh, Z. Vit, M. Zdraiil, *Appl. Catal. A* 118 (1994) 111.

2.0 Técnicas Experimentales

2.1 Preparación de las muestras

En este trabajo se prepararon catalizadores NiMo, CoMo y NiW soportados en alúmina con galio como aditivo mediante impregnación de llenado de poro con soluciones acuosas al pH natural de la solución. Con el objetivo de satisfacer las necesidades intrínsecas de la caracterización (Capítulo IV), se prepararon materiales como: Ga/ γ -Al₂O₃, Ni/Ga/ γ -Al₂O₃, Co/Ga/ γ -Al₂O₃, Mo/Ga/ γ -Al₂O₃ y W/Ga/ γ -Al₂O₃, siguiendo el protocolo que a continuación se presenta.

2.1.1 Preparación de los soportes

El soporte es una γ -Al₂O₃ industrial (IFP E10018®) granulada (1.2 mm) con un área superficial de 250 m² g⁻¹ y Vp de 0.63 m³ g⁻¹. La alúmina se tamizó a 80-100 mesh y secó a 120 °C para eliminar el exceso de humedad. Posteriormente se prepararon soluciones de nitrato de galio (Ga(NO₃)₃ · 8H₂O, Merck 99%) para impregnar 0.6, 1.2, 1.8, 2.9 y 5.9 de galio en peso. Las muestras se dejaron reposar durante 12 h y posteriormente se secaron a 120 °C por 12 h. Las muestras se calcinaron con una rampa de calentamiento de 3 °C min⁻¹ hasta 450 °C con una isoterma 5 h en un flujo de aire de 5.16 x10⁻³ mol min⁻¹.

La nomenclatura así como las masas reales de metal determinadas por análisis químicos elementales se presentan en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1. Nomenclatura, masa nominal y real de los soportes Ga/Al₂O₃

Soporte	Contenido de galio		
	Nominal (%wt)	Real (%wt)	Átomos nm ⁻²
γ -Al ₂ O ₃	0	0	0
0.6Ga/Al ₂ O ₃	1	0.6	0.2
1.2Ga/Al ₂ O ₃	2	1.2	0.4
1.8Ga/Al ₂ O ₃	3	1.8	0.6
2.9Ga/Al ₂ O ₃	5	2.9	1.0
5.9Ga/Al ₂ O ₃	10	5.9	2.0

2.1.2 Preparación de los sólidos Mo, W, Ni, y Co soportados en Ga/Al₂O₃

Los soportes se impregnaron por separado con Mo (2.8 átomos nm⁻²), W (2.8 átomos nm⁻²), Co (1.2 átomos nm⁻²) o Ni (1.2 átomos nm⁻²). Entre paréntesis se indica la concentración atómica nominal por área de soporte. Las sales precursoras fueron heptamolibdato de amonio hexahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄·6H₂O, Aldrich 98%), metatungstato de amonio monohidratado ((NH₄)₆W₁₂O₃₉·H₂O, Aldrich 98%), nitrato de níquel o de cobalto tetrahidratado (Co(NO₃)₂·4H₂O, Ni(NO₃)₂·4H₂O, Aldrich 98%). Las muestras se dejaron reposar durante 12 h y luego se secaron a 120 °C por 12h y se calcinaron a 400 °C con una rampa de 3 °C min⁻¹ durante 5 h en un flujo de aire de 5.16·10⁻³ mol min⁻¹.

En las Tablas 2.2 y 2.3, se presenta la nomenclatura y las cargas reales en peso y en átomo por nanómetro cuadrado (nm²). Estos datos se obtuvieron por análisis químicos por absorción atómica, los cuales se describen en la sección 2.4.2.

Tabla 2.2. Nomenclatura y carga real de los materiales metal/Ga/Al₂O₃

Catalizador	Nomenclatura	Real (%wt)		Átomos nm ⁻²	
		Metal	Galio	Metal	Galio
Mo/γ-Al ₂ O ₃	Mo/Al ₂ O ₃	10.6	0	2.9	0
Mo/0.6Ga/Al ₂ O ₃	0.6Mo/Al ₂ O ₃	9.9	0.6	2.8	0.2
Mo/1.2Ga/Al ₂ O ₃	1.2Mo/Al ₂ O ₃	9.9	1.2	2.8	0.4
Mo/1.8Ga/Al ₂ O ₃	1.8Mo/Al ₂ O ₃	9.8	1.6	2.8	0.6
Mo/2.9Ga/Al ₂ O ₃	2.9Mo/Al ₂ O ₃	9.3	2.9	2.6	1.0
Mo/5.9Ga/Al ₂ O ₃	5.9Mo/Al ₂ O ₃	8.0	5.7	2.3	2.0
W/γ-Al ₂ O ₃	W/Al ₂ O ₃	15.2	0	2.3	0
W/0.6Ga/Al ₂ O ₃	0.6W/Al ₂ O ₃	15.0	0.6	2.3	0.2
W/1.2Ga/Al ₂ O ₃	1.2W/Al ₂ O ₃	15.5	1.2	2.4	0.4
W/1.8Ga/Al ₂ O ₃	1.8W/Al ₂ O ₃	15.2	1.8	2.3	0.6
W/2.9Ga/Al ₂ O ₃	2.9W/Al ₂ O ₃	15.3	2.9	2.4	1.00
W/5.9Ga/Al ₂ O ₃	5.9W/Al ₂ O ₃	14.9	6.3	2.3	2.2

Tabla 2.3. Nomenclatura y carga real de los materiales metal/Ga/Al₂O₃

Catalizador	Nomenclatura	Real (%wt)		Átomos nm ⁻²	
		Metal	Galio	Metal	Galio
Co/ γ -Al ₂ O ₃	Co/Al ₂ O ₃	2.9	0	1.2	0
Co/0.6Ga/Al ₂ O ₃	0.6Co/Al ₂ O ₃	2.8	0.6	1.2	0.2
Ni/1.2Ga/Al ₂ O ₃	1.2Co/Al ₂ O ₃	2.9	1.4	1.2	0.5
Co/1.8Ga/Al ₂ O ₃	1.8Co/Al ₂ O ₃	2.9	2.1	1.2	0.7
Co/2.9Ga/Al ₂ O ₃	2.9Co/Al ₂ O ₃	2.9	3.4	1.2	1.2
Co/5.9Ga/Al ₂ O ₃	5.9Co/Al ₂ O ₃	2.8	7.1	1.2	2.5
Ni/ γ -Al ₂ O ₃	Ni/Al ₂ O ₃	2.6	0	1.1	0
Ni/0.6Ga/Al ₂ O ₃	0.6Ni/Al ₂ O ₃	2.6	0.7	1.1	0.2
Ni/1.2Ga/Al ₂ O ₃	1.2Ni/Al ₂ O ₃	2.6	1.3	1.1	0.5
Ni/1.8Ga/Al ₂ O ₃	1.8Ni/Al ₂ O ₃	2.5	2.1	1.1	0.7
Ni/2.9Ga/Al ₂ O ₃	2.9Ni/Al ₂ O ₃	2.4	3.4	1.0	1.2
Ni/5.9Ga/Al ₂ O ₃	5.9Ni/Al ₂ O ₃	2.2	7.5	0.9	2.6

2.1.3 Preparación de los catalizadores NiMo, NiW y CoMo soportados en Ga/Al₂O₃

Los soportes se impregnaron secuencialmente con Mo (2.8átomos/nm²) y con Ni (Co) con una relación atómica de Ni/(Ni+Mo) = 0.3. La solución acuosa precursora de Mo se preparó a partir de heptamolibdato de amonio hexahidratado ((NH₄)₆Mo₇O₂₄ 6H₂O, Adrich 98%) a pH de solución (7.3) y, a continuación, las muestras se dejaron reposar durante 12 h y se secaron a 120 °C por 12 h. Posteriormente, las muestras se impregnaron con una solución de nitrato de níquel (o cobalto) (Ni(NO₃)₂ 4H₂O, Aldrich 98%) a pH de solución (5.4). Las muestras se dejaron reposar durante 12 h y se secaron a 120 °C por 12 h y se calcinaron a 400 °C con una rampa de 3 °C min⁻¹ durante 5 h en un flujo de aire de 5.16 x10⁻³ mol min⁻¹. Los catalizadores NiW se prepararon siguiendo el mismo protocolo con una relación atómica de Ni/(W+Ni) de 0.41.

En la Tablas 2.4, se presenta la nomenclatura y las cargas reales en peso y en átomo por nanómetro cuadrado (nm²).

Tabla 2.4. Nomenclatura y carga real de los materiales metal/Ga/Al₂O₃

Catalizador	Nomenclatura	Real (%wt)			Átomos nm ⁻²			Relación atómica Promotor/(metal+promotor)
		Mo (W)	Co (Ni)	Ga	Mo (W)	Ni (Co)	Ga	
NiMo/ γ -Al ₂ O ₃	NiMo	9.9	2.3	0	2.8	1.0	0	0.25
NiMo/0.6Ga/ γ -Al ₂ O ₃	0.6NiMo	9.5	2.3	0.6	2.7	1.0	0.2	0.27
NiMo/1.2Ga/ γ -Al ₂ O ₃	1.2NiMo	9.0	2.2	1.2	2.5	0.9	0.4	0.26
NiMo/1.8Ga/ γ -Al ₂ O ₃	1.8NiMo	9.5	2.3	1.9	2.7	1.0	0.7	0.27
NiMo/2.9Ga/ γ -Al ₂ O ₃	2.9NiMo	9.6	2.3	2.8	2.7	1.0	1.0	0.27
NiMo/5.9Ga/ γ -Al ₂ O ₃	5.9NiMo	9.1	2.1	6.5	2.5	0.9	2.2	0.26
CoMo/ γ -Al ₂ O ₃	CoMo	9.2	2.3	0	2.6	1.0	0	0.28
CoMo/0.6Ga/ γ -Al ₂ O ₃	0.6CoMo	9.3	2.2	0.7	2.6	0.9	0.2	0.26
CoMo/1.2Ga/ γ -Al ₂ O ₃	1.2CoMo	9.3	2.3	1.2	2.6	1.0	0.4	0.28
CoMo/1.8Ga/ γ -Al ₂ O ₃	1.8CoMo	8.8	2.3	1.8	2.5	1.0	0.6	0.29
CoMo/2.9Ga/ γ -Al ₂ O ₃	2.9CoMo	8.8	2.3	2.9	2.5	1.0	1.0	0.29
CoMo/5.9Ga/ γ -Al ₂ O ₃	5.9CoMo	8.7	2.3	6.1	2.4	1.0	2.1	0.29
NiW/ γ -Al ₂ O ₃	NiW	14.2	3.2	0	2.3	1.4	0	0.38
NiW/0.6Ga/Al ₂ O ₃	0.6NiW	14.0	3.4	0.6	2.3	1.4	0.2	0.38
NiW/1.2Ga/Al ₂ O ₃	1.2NiW	14.5	3.3	1.1	2.4	1.4	0.4	0.38
NiW/1.8Ga/Al ₂ O ₃	1.8NiW	14.2	3.5	1.7	2.3	1.5	0.6	0.40
NiW/2.9Ga/Al ₂ O ₃	2.9NiW	13.7	3.3	2.8	2.2	1.4	1.0	0.39
NiW/5.9Ga/Al ₂ O ₃	5.9NiW	12.0	2.8	5.5	2.0	1.2	1.9	0.38

2.2 Activación de los catalizadores

Los sólidos en estado óxido fueron sulfurados en un reactor pirex con una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % de H_2S) con un flujo de $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol min}^{-1}$. La rampa de calentamiento fue de $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ hasta $400 \text{ }^\circ\text{C}$ con una isoterma de 2 h (Figura 2.1). Después, la muestra se enfrió en flujo continuo de N_2 . Los catalizadores se transfirieron, bajo una atmósfera de argón, a frascos herméticamente sellados para evitar cualquier contacto con el aire.

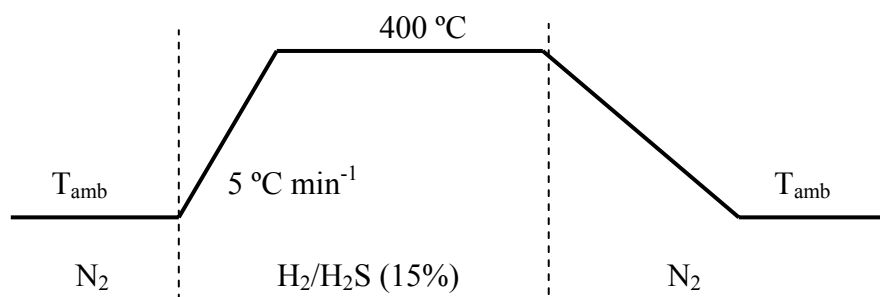


Figura 2.1. Procedimiento de sulfuración

Este protocolo permite evitar todo contacto del catalizador con el aire entre la sulfuración y los diferentes estudios realizados sobre el sólido.

2.3 Evaluación de las propiedades catalíticas

2.3.1 Evaluación catalítica en un reactor por lotes (BATCH)

La HDS del DBT y 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor agitado de 0.3 l. El reactor autoclave (Parr 4842) está provisto de cuatro baffles para prevenir la formación de vórtices. La operación se llevó a cabo a 1000 rpm, a 320 y 340 $^\circ\text{C}$ con una presión de 5 Mpa de H_2 .

Para la HDS del DBT, la solución reaccionante se preparó con $1.73 \times 10^{-3} \text{ mol}$ (500 ppm S) de DBT (Aldrich, 99 %), 150 ml de hexadecano (Aldrich, 98 %), 300 mg de catalizador activado y $1.73 \times 10^{-3} \text{ mol}$ de dodecano como estándar interno.

Para la HDS del 4,6-DMDBT, la solución reaccionante se preparó con $1.41 \times 10^{-3} \text{ mol}$

(300 ppm S) de 4,6-DMDBT (Aldrich, 99 %), 150 ml de dodecano (Aldrich, 98 %), 500 mg de catalizador activado y 1.41×10^{-3} mol de hexadecano como estándar interno.

Las velocidades iniciales de ambas reacciones se estimaron según el Anexo A.

Procedimiento

Una vez que los reactivos se encuentran en el reactor, el sistema se purga con N_2 (99.999 %) y la temperatura se eleva en atmósfera inerte hasta alcanzar la temperatura de reacción (320 o 340 °C) en agitación continua. Posteriormente se introduce el hidrógeno hasta 5 Mpa, y es en ese momento que la reacción inicia. La presión total se controló durante todo el curso de la reacción adicionando hidrógeno para compensar el muestreo y el consumo.

Análisis por cromatografía de gases (CG-FID).

Los productos se analizaron cuantitativamente por cromatografía en fase gaseosa (HP 5890 de detección por ionización de flama, CG-FID) con una columna capilar de silicón (HP-5,5 %PhM-silicón con espesor de 0.88 μm , 30m x 0,53 mm). El programa de temperatura fue de 2 °C min^{-1} de 100 hasta 160 °C y después a 10 °C min^{-1} hasta 260 °C. Los diferentes intermediarios y productos de reacción fueron identificados por análisis de CG acoplada a espectroscopía de masas (CG-MS).

Las concentraciones del DBT y 4,6-DMDBT y cada uno de sus productos fueron estimados según el Anexo B.

2.3.2 Micro reactor trifásico

La HDS del 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor trifásico de flujo continuo. La solución reaccionante contiene 2.82×10^{-3} mol de 4,6-DMDBT en 300 ml de dodecano (300 ppm S). Las condiciones de operación fueron: presión de 3 MPa, flujo de H_2 de $26 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ con 500 ppm de S, la masa de catalizador fue de 50 mg. Durante las pruebas catalíticas se manejaron dos flujos: $F1 = 5.71 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$ a temperaturas de 280, 300, 320 y 340 °C asegurando conversiones por debajo de 20 %, y $F2 = 8.25 \times 10^{-5} \text{ mol min}^{-1}$ a temperaturas de

340, 320 y 300 °C asegurando una baja conversión (< 20 %). En una sola prueba catalítica se programaron los dos flujos. Los muestreos se realizaron cada 90 min durante 50 h y se analizaron por CG según el Anexo C.

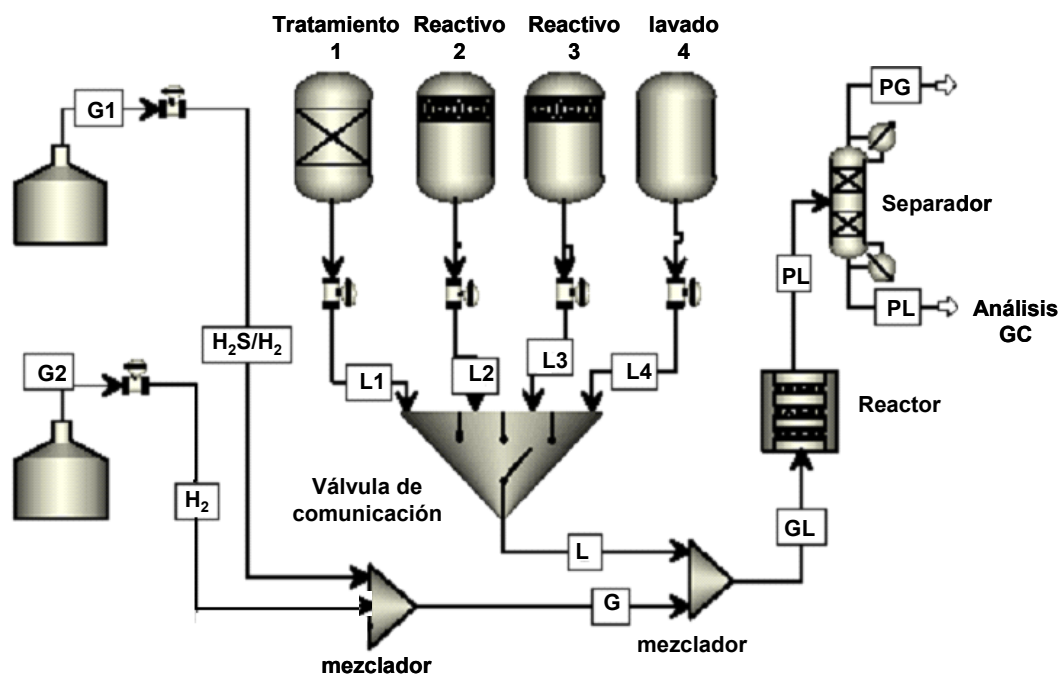


Figura 2.2. Esquema del reactor trifásico para la HDS del 4,6-DMDBT.

2.3.3 Reactor continuo en fase gas.

La evaluación cinética de la HDS del DBT se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a baja conversión. Las condiciones empleadas para la HDS del DBT fueron: flujo total = $1 \times 10^2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $P_{\text{tot}} = 4 \text{ MPa}$, $T = 240, 250, 260 \text{ °C}$ y $P_{\text{DBT}} = 2.4 \text{ KPa}$ y $P_{\text{H}_2\text{S}} = 5.2 \text{ KPa}$. La masa de catalizador fue de 50 mg. Los productos de reacción fueron analizados por CG.

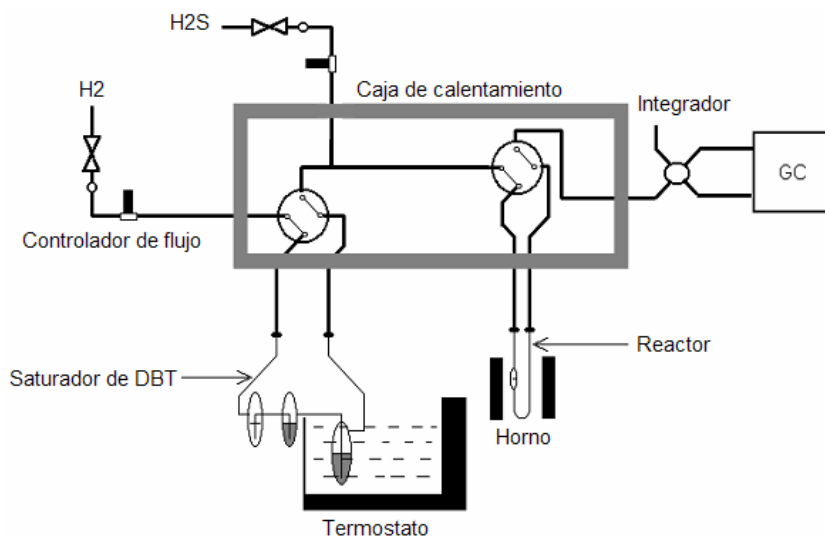


Figura 2.3 Esquema la prueba catalítica de la HDS de DBT en continuo.

La determinación de las velocidades de reacción y las estimaciones termodinámicas de la operación del equipo se presentan en el Anexo C.

2.4 Caracterización fisicoquímica

2.4.1 Estimación del área específica

La evaluación de las áreas específicas se realizó mediante la ecuación de BET

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0}$$

a partir de las mediciones de fisisorción de nitrógeno a $-200\text{ }^\circ\text{C}$, y la estimación de la distribución del diámetro de poro se realizó por el método BJH. Antes de llevar a cabo las mediciones, las muestras se desorbieron en un vacío de 10^{-3} Pa a $300\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h.

2.4.2 Análisis elementales

Análisis químicos de metales

El contenido de Ni, Co, Mo, W, Ga o Al de los diferentes sólidos presentados en la sección 2.1 fue determinado por el servicio de análisis del IRC por emisión atómica de plasma ICP (espectrómetro SPECTROFLAME-ICP, modelo D, de marca SPECTRO). Para el análisis de los metales, la muestra se disuelve en una mezcla de H₂SO₄ y HNO₃ calentando a 250-300 °C.

Análisis químicos de contenido de azufre

El contenido de azufre de los sólidos se midió con un analizador C,S-mat 5500 (Jüwe Instrument). Después de la combustión de las muestras a 1350 °C en oxígeno los gases de SO₂ producidos son recolectados y su concentración es determinada por infrarrojo.

2.4.3 Difracción de rayos X (DRX)

Los diagramas de difracción de rayos X se registraron en un equipo Bruker D5005, utilizando una radiación de K_{α1+α2} de cobre ($\lambda = 0.15418$ nm). Estos son colectados en el rango de $2\theta = 3$ a 80° con un paso de 0.02° por segundo.

El programa EVA se utilizó para buscar las fases cristalinas, comparando los difractogramas con los archivos de referencia de la base de datos Power Diffraction File de ICDD-JCPDS.

Los rayos-x miden el espacio interatómico promedio entre las capas horizontales y verticales de un cristal. El físico inglés Sir W. H. Bragg y su hijo Sir W. L. Bragg desarrollaron, en 1913, una relación para explicar el por qué al reflejar un rayo-x a ciertos ángulos de incidencia (teta, θ) aparecía una separación de las fases del cristal. La variable d es la distancia entre las capas atómicas en un cristal y la variable λ es la longitud de onda del rayo-x incidente; n es un integrador constructivo (Figura 2.4). Esta observación es un ejemplo de la interferencia de onda de los rayos-x.

Aunque la ley de Bragg fue usada para explicar el patrón de interferencia de los rayos-x dispersados por un cristal (Figura 2.4), la difracción fue desarrollada para estudiar la

estructura de todos los estados de la materia con cualquier rayo, ejm. iones, electrones, neutrones y protones con una longitud de onda similar a la distancia entre las estructuras atómicas y moleculares de interés. La ley de Bragg se desarrolla a través de interferencias constructivas.¹ Según la Figura 2.4 la ley de Bragg se plantea de la siguiente forma:

$$n\lambda = AB + BC$$

$$\text{si } AB = BC \text{ por lo tanto } n\lambda = 2AB$$

$$\text{por trigonometría } AB \text{ o } BC = d \text{sen}\theta$$

$$n\lambda = 2d \text{sen}\theta$$

$$\boxed{\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl}} \dots\dots\dots \text{Ec. 1}$$

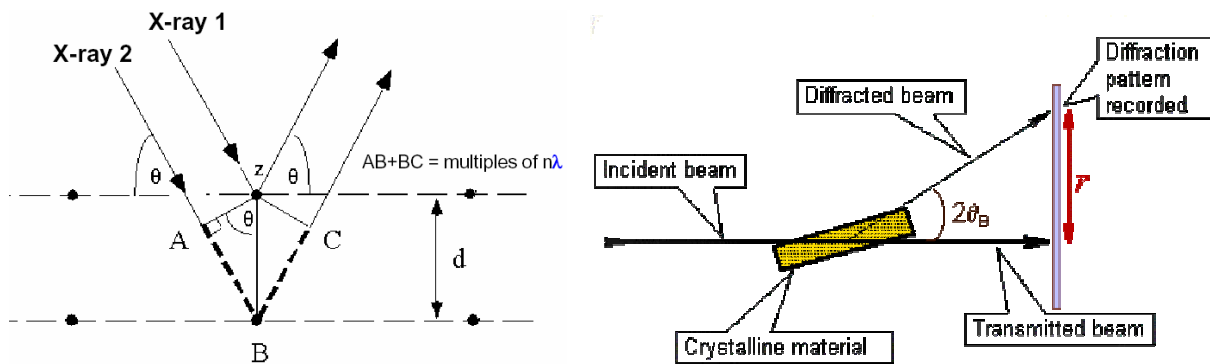


Figura 2.4. Esquema de los ángulos de Bragg para la derivación de la Ec. 1. Representación esquemática de la difracción de un material cristalino (izq).

2.4.4 Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Visible

Los espectros UV-Visible se registraron con un aparato Perkin Elmer 580 (dispersivo) en modo de reflectancia difusa en el dominio de adquisición de 1000-200 nm con una velocidad de registro de 240 nm min⁻¹. Esta técnica nos permitió obtener información de la simetría de coordinación de los iones presentes en el sólido en estado óxido.

El espectro de absorción se obtiene del análisis de la luz ya sea transmitida (soluciones

o cristales transparentes) o reflectada (soluciones turbias, suspensiones o sólidos) por la sustancia absorbente, la cual está posicionada entre la fuente de luz y el detector. La mayoría de los catalizadores heterogéneos son polvos opacos por los cuales la luz es reflectada y no transmitida. La radiación transmitida por una superficie de un polvo cristalino consiste en dos componentes: el componente especular que es reflectado por la superficie sin transmisión (reflexión tipo espejo) y el componente difuso que es absorbido en el material (penetración de una porción del flux incidente sobre la muestra) y reaparece en la superficie después de múltiples dispersiones (*scattering*). La reflectancia o el poder de reflexión esta dado por $R = I/I_0$ ($0 < R < 1$), en donde I es la intensidad difusa que es menor que la intensidad directa I_0 . Para una lámina no transparente, R es llamada R_∞ y la cantidad relativa $R'_\infty = R_\infty$ (muestra)/ R_∞ (estándar) es definida como la medida relativa. La cantidad $\log(1/R_\infty)$ es llamada la absorbancia aparente. Sin embargo, en el caso de la luz transmitida (a través de las soluciones), esta absorbancia aparente no es estrictamente proporcional a la concentración de las especies absorbentes. Aunque, ha sido posible relacionar la reflectancia con la absorción de las muestras tomando en consideración varios parámetro, ejm. tamaño de partícula, tamaño de grano, coeficiente de absorción, profundidad media de la penetración de la luz (comúnmente 1000 capas), longitud de onda y la posibilidad de tener una reflexión regular.

La reflectancia medible R'_∞ puede usarse para calcular la función Kulbelka-Munk definida como $F(R'_\infty)$:

$$\boxed{F(R'_\infty) = (1 - R'_\infty)^2 / 2R'_\infty} \dots\dots\dots \text{Ec. 2}$$

Esta cantidad, para una lámina de espesor infinito, ha sido relacionado con los parámetros k y S , $F(R'_\infty) = k/S$, parámetros relacionados respectivamente con la absorción y la difusión-reflexión (S es el coeficiente de dispersivo). Sin embargo, la relación entre el parámetro k y S y las propiedades de absorción o difusión de las partículas no es simple. Algunas veces el $\log F(R'_\infty)$ es graficado versus la longitud de onda o el número de onda y es posible encontrar alguna dependencia de la función Kulbelka-Munk y la concentración.

2.4.5 Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis se realizó en un espectrómetro VG tipo ESCALAB 200R. Para pruebas de XPS, los sólidos sulfurados se introducen en una bolsa llena de argón y se depositan sobre una delgada lámina de indio que retiene a la muestra. Posteriormente, la muestra se transfiere a la cámara de preparación del equipo de XPS y se deja toda la noche para alcanzar el alto vacío para luego pasarse a la cámara de análisis. La técnica de XPS requiere un funcionamiento en alto vacío (10^{-6} - 10^{-9} Pa) para evitar que los electrones emitidos sean absorbidos por cualquier material. Los rayos son originados por una fuente de Al K α con energía de 1486.6 eV. Los desplazamientos de los picos se corrigen tomando como referencia al Al_{2p} del soporte Al₂O₃ (Al_{2p} = 74.0 eV).

El principio de la técnica² se basa en la emisión de fotones de radiación X que chocan con la muestra, la cual emite electrones que son analizados en términos de cantidad y energía. El principio de conversión de energía puede expresarse con la ecuación siguiente: $h\nu = E_k + E_b + \phi_{sp}$, donde $h\nu$ es la energía del fotón incidente, E_k es la energía cinética emitida por los electrones analizada con un detector apropiado, E_b es la energía de enlace de los electrones en su nivel orbital, es decir, la energía par alcanzar el nivel de Fermi, y ϕ_{sp} es la función trabajo del espectrómetro, es decir, la energía necesaria de los electrones para ser analizado en el espectrómetro.

El espectro de XPS corresponde al trazo entre la variación de los números de electrones emitidos versus los valores de energía cinética de estos mismos.

2.4.6 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio utilizado es un JEOL 2010 (200kV) donde el cañón está provisto de un filamento de punta de LaB₆. La resolución punto por punto es de 0.196 nm. Los catalizadores se dispersaron por ultrasonido en una solución de etanol puro, después una gota de la suspensión homogénea se depositó sobre una rejilla de cobre con malla de 200 mesh (orificios de 74 μ m de diámetro), recubierta de una película de carbón amorfo.

Los catalizadores heterogéneos consisten usualmente de fases sólidas que están interconectadas de manera muy próxima y esto dificulta su caracterización. El microscopio

convencional por transmisión ofrece una ventaja única al permitir la observación directa de la morfología de con una resolución sintonizable en el rango de 10^{-4} – 10^{-10} m y obtener información estructural. Más aún, la microscopía de barrido por transmisión equipada con analizadores de rayos-x puede usarse para determinar la composición local del catalizador con resolución espacial tan buena como 1 nm.

Los electrones tienen una longitud de onda asociada dada por $\lambda [\text{Å}] = (150/V)^{1/2}$, en donde V es el potencial de aceleración en volts. Entonces, mientras estos pueden ser utilizados en experimentos de difracción, estos mismos tienen longitudes de onda más cortas que los rayos-x (para 100 kV, $\lambda = 0.387 \text{ Å}$) y pueden interactuar más fuertemente con los átomos. Estas interacciones generan diferentes tipos de señales que pueden ser utilizadas para propósitos analíticos.

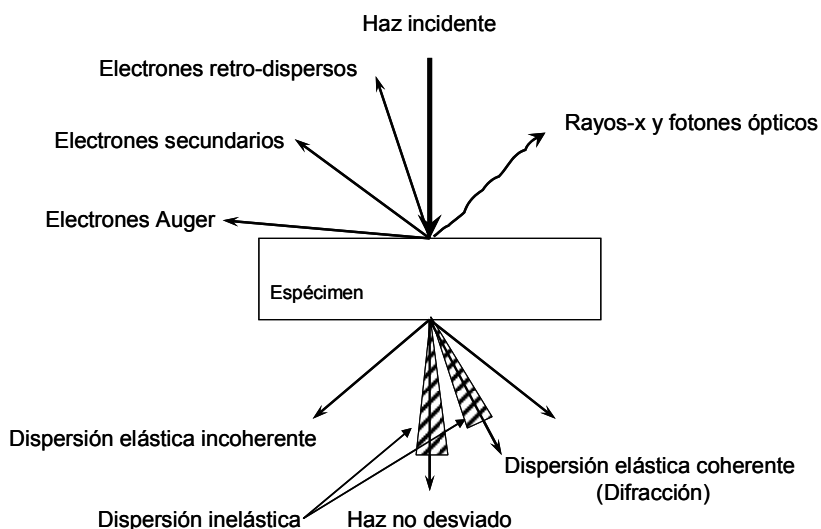


Figura 2.5. Interacción de los electrones con el espécimen.

La Figura 2.5 muestra las señales más comunes cuando un haz de electrones interactúa con un espécimen muy delgado. Hay tres tipos de electrones transmitidos, llamados: (1) Electrones no dispersos (*unscattered electrons*), (2) electrones elásticamente dispersos (o difractados) y (3) electrones in-elásticamente dispersos. Estos electrones pueden ser potencialmente utilizados para crear imágenes del espécimen, siendo el Tipo 1 (imagen de campo claro) y el Tipo 2 (campo oscuro) los más comúnmente utilizados. Los electrones inelásticos pueden ser utilizados para crear imágenes de energía filtrada (campo Z) y espectros

electrónicos (*electron spectra*) en un microscopio electrónico de barrido por transmisión (STEM) equipado con espectrómetro electrónico.

También hay tres tipos de señales electrónicas emitida de la superficie del espécimen expuesto al haz incidente: (1) electrones retro-dispersos con una energía cercana a la de los electrones incidentes, (2) electrones secundarios de baja energía (50 eV) y (3) Electrones Auger producidos por la excitación de los átomos. Todas estas señales pueden utilizarse para crear imágenes. La señal 1 y 2 son utilizadas en un microscopio electrónico de barrido (SEM) y la señal 3 es usada en un microscopio Auger para crear imágenes de energía filtrada. La desexcitación de los átomos también produce fotones con una emisión en el dominio entre los rayos-x y el UV-visible. La espectroscopía de emisión de rayos-x es la herramienta más útil para análisis cualitativos y cuantitativos de los elementos presentes en el volumen barrido por el haz de electrones.²

Análisis de la morfología.

La microscopía electrónica en transmisión es una técnica importante para caracterizar la fase sulfuro, puesto que permite observar la morfología y la dispersión de los cristales sobre el soporte. Las láminas de MoS₂ aparecen como contrastes alternados blancos y negros. Ciertas precauciones deben tomarse en la visualización de la muestra y en la interpretación de los resultados. De hecho, los materiales en este trabajo pueden tener tamaños de partículas muy próximas al umbral de detección de la técnica, lo que puede derivar en un número importante de imprecisiones, además, estas partículas están soportadas por una alúmina porosa que presenta defectos de superficie. Trabajos recientes han mostrado por ejemplo que en condiciones particulares (potencia del microscopio, modo de transferencia de la muestra) se han observado especies oxisulfuros de tamaño próximo al nanómetro^{3,4}.

Para obtener un cuadro representativo de cada catalizador se evaluaron 10 micrografías, Se determinó: el número de apilamientos visibles de MoS₂, el promedio de número apilamiento y la longitud media de las láminas. La distribución del tamaño del cristal se determinó contando aproximadamente 1000 partículas por catalizador. Las medidas del número de las láminas del MoS₂ y las longitudes de éstas arrojaron un valor promedio de las dimensiones cristalinas. La longitud media de las láminas y promedio de apilamiento de las

láminas de MoS₂, se calcularon de acuerdo con las siguientes ecuaciones de distribución:^{5,6}

La longitud media de las láminas:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i l_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

l_i : la longitud de las láminas de la partícula i , n_i : el número de partículas con longitud l_i .

El número promedio de apilamiento (stacking degree)

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i}$$

N_i : el número de apilamiento por partícula i , n_i : el número de partículas con N_i apilamientos.

Espectroscopía de dispersión de energía de Rayos-X– *Energy Dispersive Spectroscopy (EDS)*

Esta técnica permite determinar cual es la composición en una zona de la muestra. Es posible determinar la homogeneidad del catalizador.

Bajo el impacto del haz de electrones, los elementos presentes en la muestra emiten fotones X. El análisis EDX utiliza el espectro de emisión X de la muestra (Figura 2.6)

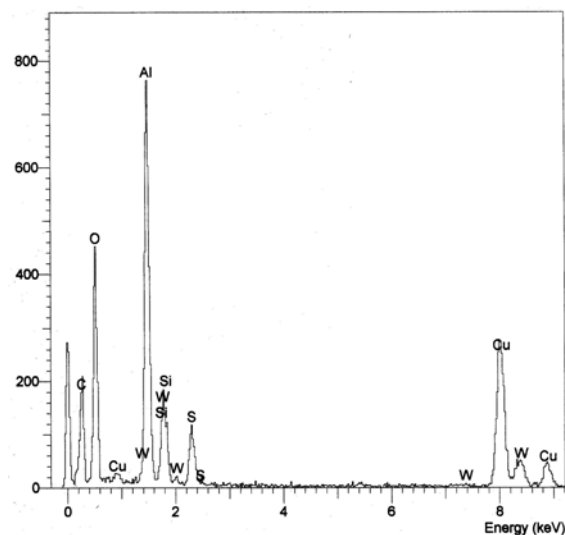


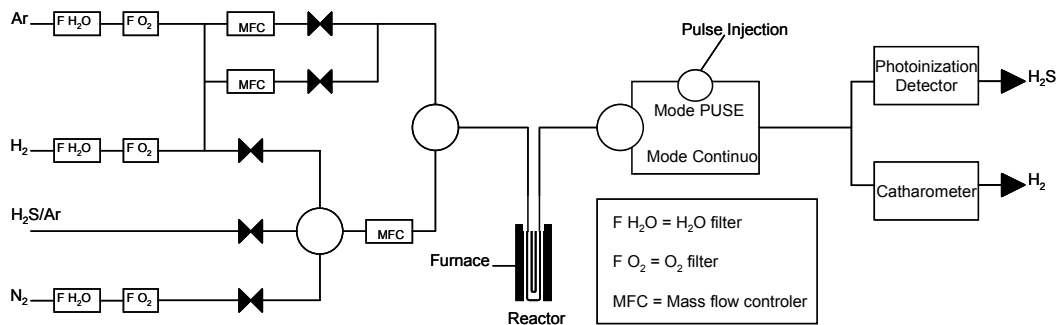
Figura 2.6. Líneas de emisión X para el catalizador NiW/Al₂O₃

La energía $h\nu$ medida es característica de la naturaleza del elemento. Los diferentes elementos presentes en la muestra (W, Ni, S, Al, O) se analizan. La adquisición de efectuó en

el microscopio JEOL 2010 en modo EDS, con la ayuda del sistema de análisis LINK ISIS. La metodología que se utilizó para adquisición de los espectros de los catalizadores sulfuros se puso a punto por el IRC.^{7,8}

2.4.7 Análisis de reducción a temperatura programada (TPR-S)

El esquema del equipo experimental de TPR-S se muestra en la Figura 2.5. Para la prueba TPR-S, la muestra sulfurada se coloca entre dos capas de fibra de cuarzo en el reactor de tubo de cuarzo con forma de U con un diámetro externo 6 mm e interno de 4 mm. La masa de la muestra depende del catalizador a estudiar y se ajustará para obtener una señal máxima sin saturar el detector. La cantidad de H₂S se mide mediante un detector de fotoionización de flama (FID) HNU tipo PI 52-02A (HNU systems, Inc.). La energía de la lámpara es de 10.2 eV cercana a la energía necesaria para la ionización del H₂S. Antes de dar paso a la reducción, el detector debe calibrarse con una mezcla de gas (H₂S/Ar) estandarizada a 500 ppm (el volumen exacto de H₂S tiene una precisión relativa de 3%). Cuando la señal del FID se estabiliza, el reactor se cambia a una corriente de H₂ purificado (flujo de 50 ml min⁻¹) para purgar, durante 10 minutos, el resto de H₂S, y entonces la muestra se reduce a una velocidad de calentamiento de 4 °C min⁻¹ hasta 1050 °C; posteriormente, el reactor se enfría a temperatura ambiente. La señal de concentración del H₂S liberado se traza contra la temperatura de reducción y el área que corresponde a cada pico se integra y se relaciona con el H₂S.



Esquema 2.5 Esquema representativo del equipo de TPR

De acuerdo con el contenido de H₂S en la mezcla de gas estándar, la proporción de H₂S

en el H₂ se transformó en una señal H₂S según la siguiente ecuación:

$$F_{H_2S(t)} = \frac{[H_2S]_{Standard} \times S_{(t)} \times D_T}{S_{(Standard)} \times V_m \times m}$$

en donde $[H_2S]_{Standard}$ es el contenido de H₂S en la mezcla de gas estandarizada, $S_{(t)}$ es el valor de la señal de H₂S en el tiempo t, $S_{(Standard)}$ es el valor de la señal de H₂S en la mezcla de gas estandarizada, D_T es el flujo total a la entrada del detector (m³ s⁻¹) el cual puede considerarse aproximadamente como el flujo de H₂ (50 ml min⁻¹), V_m es el volumen de las moles a 25 °C (24451.1×10⁻⁶ m³ mol⁻¹) y m es la masa de la muestra del catalizador (g).

La cantidad total de H₂S producida durante la TPR se calcula con la siguiente ecuación: $Q_{(H_2S)} = \sum \left(\frac{[F_{(t)} + F_{(t+\delta t)}]}{2} \times \delta t \right)$ en donde δt es el intervalo entre dos inyecciones, el cual es igual a 120 s.

Bibliografía

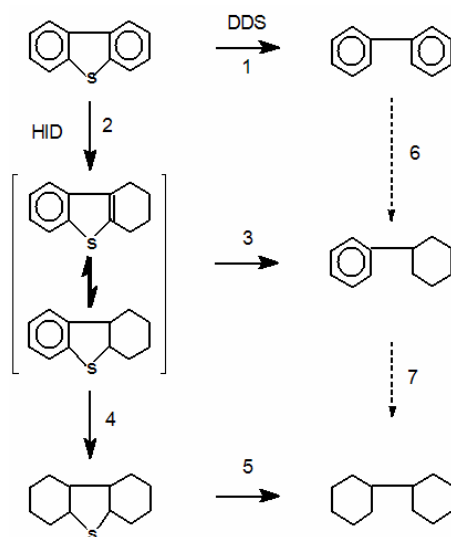
1. B.D. Cullity, Elements of X-Ray diffraction, Addison-Wesley, 1978.
2. B. Imelik, J.C. Vedrine, Catalyst Characterization: Physical Techniques for Solid Materials, Plenum press, New York (1994).
3. H.R. Reinhoudt, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, R.M. Stockmann, R. Prins, H.W. Zandbergen, J.A. Moulijn, J. Catal. 179 (1998) 443.
4. P.J. Kooyman, E.J.M. Hensen, A.M. de Jong, J.W. Niemantsverdriet, J.A.R. van Veen. Catal. Lett. 74 (2001) 49.
5. S.P.A. Louwers, M.W.J. Craje, A.M. Vanderkraan, C. Geantet, R. Prins, J. Catal. 144 (1993) 579.
6. E. Payen, R. Hubaut, S. Kasztelan, O. Poulet, J. Grimblot, J. Catal. 147 (1994) 123.
7. C.F. Glasson. Thèse Université Claude Bernard Lyon 1, 1999.
8. C. Glasson, C. Geantet, M. Lacroix, F. Labruyère, P. Dufresne. Catal. Today 45 (1998) 241.

3.0 Pruebas Catalíticas

Este capítulo se inicia con un apunte bibliográfico que servirá como base para la interpretación de los resultados obtenidos a partir evaluación catalítica en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT. Estos resultados permitieron establecer la estrategia de caracterización y decidir sobre cuáles catalizadores se haría un análisis más completo.

3.1 Apunte bibliográfico

El dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) pertenecen a las moléculas más refractarias presentes en el gasoil¹⁻¹². Estas son, por lo tanto, usadas como compuestos modelo azufrados. El DBT y los alquilsubstituidos del DBT experimentan la hidrodesulfuración vía dos rutas de reacción: (i) desulfuración directa (DDS) que permite la formación de bifenilos; (ii) hidrogenación (HID) que produce tetra y hexa-hidrointermediarios que, posteriormente, son desulfurados generando ciclohexil-bencenos y biciclohexilos.



Esquema 3.1. Red reaccional de la HDS del DBT en presencia de metales de transición en estado sulfuro^{2,13}. Los números corresponden a los pasos de reacción en ese mismo orden de importancia y las flechas punteadas indican que estos pasos son muy lentos o poco favorecidos a las condiciones de HDT.

En 1978, Houalla et al. propusieron una red reaccional de la HDS del DBT sobre un catalizador CoMo soportado en alúmina. Sus resultados experimentales sugirieron que la

conversión del DBT ocurre principalmente por la vía de menor consumo de hidrógeno (DDS) que produce bifenil (BF, paso 1), el cual se hidrogena lentamente para dar ciclohexilfenil (CHF, paso 6) y biciclohexil (BCH, paso 7).^{2, 9, 11} En otra vía paralela a la DDS, el DBT sufre una hidrogenación primaria produciendo tetrahidro- y hexahidro-dibenzotiofeno, los cuales alcanzan rápidamente el equilibrio (THDBT y HHDBT, paso 2) y, posteriormente, ocurre la remoción del átomo de azufre para producir CHF (paso 3).

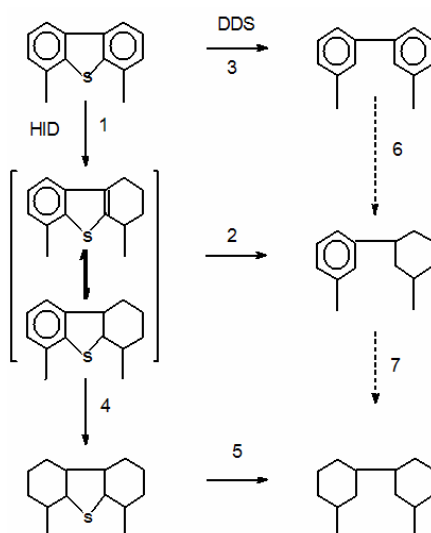
Por otra parte, se ha observado que dependiendo del catalizador empleado la relación entre la vía de DDS y de HID puede variar. De tal suerte que la sustitución del CoMo por NiMo o NiW trae como consecuencia un incremento en la vía de hidrogenación según trabajos publicados por Houalla,² Prins,¹³ Son-Ki Ihm¹⁴ et al. Cabe señalar que para los tres catalizadores, la vía de DDS es la más favorecida para los tres casos ($\geq 80\%$). En conclusión, según el Esquema 3.1, la HDS del DBT ocurre principalmente a través de los pasos 1, 2, 3, 6 y 7. En general, este esquema de reacción ha sido ampliamente aceptado por la academia.¹⁵⁻¹⁷

En estudios recientes, se ha propuesto que la HDS del DBT sobre $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ (en ausencia de promotor) se lleva a cabo la hidrogenación del HHDBT para formar el perhidro-dibenzotiofeno (paso 4) que es rápidamente desulfurado para producir BCH (paso 5).¹³ En estudios realizados por nuestro grupo y algunos otros investigadores^{18,12} se ha observado que la HDS del DBT, sobre un catalizador no promovido, se lleva a cabo en un 35% por la vía de DDS y en un 65% por la vía de HID produciendo una cantidad considerable tanto de productos parcialmente hidrogenados (THDBT y HHDBT) como de BCH; lo cual sugiere que la HDS del DBT sobre un catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ocurre principalmente a través de los pasos 2, 3, 4 y 5.

La razón del cambio de selectividad entre un catalizador promovido y uno no promovido se puede deber, de acuerdo con cálculos de DFT^{19,20} y estudios de TEM,^{21,22} a que los sitios activos del MoS_2 se encuentran en los bordes de molibdeno, mientras que en los catalizadores promovidos los sitios activos se encuentran tanto en los sitios de borde de molibdeno como de azufre.

Por otra parte, ha existido cierta controversia sobre la presencia de un intermediario común que precede las vías de DDS y de HID.^{10,12,23} Sin embargo la existencia o no de este intermediario no afecta el esquema clásico propuesto por Houalla et al.²

La HDS del 4,6-DMDBT también fue estudiada por Houalla y et al.² Aunque sus estudios sobre el 4,6-DMDBT no fueron tan exhaustivos como sobre el DBT. Estos autores sentaron las bases al sugerir que la HDS del 4,6-DMDBT seguía las mismas rutas de reacción que el DBT y que los grupos metilo en posición 4 y 6 del DBT producían un efecto estérico sobre la eliminación del átomo de azufre.



Esquema 3.2. Red reaccional de la HDS del 4,6-DMDBT sobre metales de transición en estado sulfuro. Los números corresponden a los pasos de reacción en ese mismo orden de importancia y las flechas punteadas indican que estos pasos son muy lentos o poco favorecidos a las condiciones de HDT.

La necesidad de remover moléculas azufradas para reducir el contenido de azufre de 300 ppm a <10 ppm ha generado un gran interés sobre el 4,6-DMDBT que presenta una reactividad de seis a diez veces menor que la del DBT. La vía principal de transformación del 4,6-DMDBT sobre catalizadores típicos de HDT es la hidrogenación. Por esta vía se producen el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno y el 4,6-dimetilhexahidrodibenzotiofeno (4,6-DMTHDBT y 4,6-DMHHDBT, paso 1) que al igual que en la HDS del DBT establecen un equilibrio que se desulfura rápidamente produciendo 3-(3'-metilciclohexil)tolueno (DMCHT, paso 2). La hidrogenación continua de las moléculas parcialmente hidrogenadas del 4,6-DMDBT puede (teóricamente) ocurrir hasta producir 4,6-dimetil-perhidro-dibenzotiofeno (4,6-DM-Ph-DBT, paso 4) que es rápidamente desulfurado, generando DMBCH a través del paso 5. La segunda vía es la DDS que produce el 3,3'-dimetilbifenil (DMBF, paso 3) que

puede hidrogenarse lentamente y producir DMCHT (paso 6) y 3,3'-dimetilbiciclohexil (DMBCH, paso 7)^{5,8,10,12,13,24-28} (Esquema 3.2).

La dificultad en transformar las moléculas alquilsubstituidas del DBT, como ya se ha comentado, se debe al impedimento estérico de los grupos alquil que están cerca del átomo de azufre impidiendo su interacción con el sitio activo. Algunos investigadores atribuyen la baja actividad del 4,6-DMDBT a su baja fuerza de adsorción sobre la superficie del catalizador,^{2,8,28} mientras que otros lo explican a través del impedimento estérico de los grupos metilo sobre la ruptura del enlace C-S. Meille et al.¹⁰ reportan que las constantes de equilibrio de adsorción del DBT, 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-DMDBT y 2,8-dimetildibenzotiofeno (2,8-DMDBT) sobre un catalizador NiMo son casi las mismas. Recientemente, Segawa realiza un estudio sobre una mezcla de DBT, 4-DMDBT y 4,6-DMDBT y sus resultados confirman la interpretación de Meille. Sin embargo, Kabe y et al.⁶ reportan que las constantes de equilibrio de adsorción de 4-DMDBT y del 4,6-DMDBT son inclusive mayores que la del DBT en un catalizador CoMo, sugiriendo que los DBT's se adsorben vía los enlaces π (Esquema 3.3). Si se considera que la eliminación del átomo de azufre es más complicada en las moléculas con grupos metilos en la posición 4-6 y que la adsorción de estas moléculas es presumiblemente más favorecida vía las nubes electrónicas, entonces se asume que el rompimiento del enlace S-C ocurre cuando la molécula se adsorbe vía el átomo de azufre a través del enlace σ (Esquema 3.3). En este caso, los grupos metilo inhibirán el rompimiento del enlace C-S. En conclusión, los grupos metilo en posición 4,6 del DBT tienen un efecto negativo en la transformación del intermediario parcialmente hidrogenado. Aunque cabe mencionar que hasta ahora no se ha aclarado satisfactoriamente la "razón" de la baja reactividad del 4,6-DMDBT.



Esquema 3.3. Aproximación de la molécula del 4,6-DMDBT al sitio activo catalítico

3.2 Hidrodesulfuración sobre el sistema catalítico NiMo/Ga-Al₂O₃

En esta sección se presentan los resultados catalíticos de la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT obtenidos en tres tipos de reactores a diferentes condiciones de reacción. Las pruebas en el reactor por lotes (batch) se realizan básicamente para evaluar la actividad y los posibles cambios en la selectividad producidos por la presencia de galio en los tres sistemas catalíticos. Las pruebas en el reactor de flujo continuo en fase gas, realizadas solamente en la HDS del DBT, tienen como objetivo primordial evaluar la estabilidad catalítica de los catalizadores. Por último, las pruebas en el reactor trifásico de flujo continuo, realizadas en la HDS del 4,6-DMDBT, tienen por finalidad aproximarnos a las condiciones industriales de operación en la HDS profunda y evaluar la desactivación de los catalizadores.

3.2.1 Hidrodesulfuración del DBT en reactor batch.

La tasa de desaparición del DBT tiene un comportamiento de pseudo primer orden con respecto a la concentración del DBT (ver anexo II). La relación gráfica del $\ln(C/C_0)$ versus el tiempo de reacción presentó una relación lineal (R^2) con de 0.98 a 0.99. Los resultados que se presentan en la Tabla 3.1 muestran que los catalizadores con 0.6 y 1.2 %wt de galio exhiben un incremento en la velocidad inicial de desaparición del DBT en ca. 38% y 13%, respectivamente, comparado con el NiMo. Sin embargo, cuando el galio está por arriba del 1.2 %wt, la actividad es menor que la del catalizador NiMo de referencia.

Tabla 3.1. Transformación del DBT en reactor batch a 320 °C y 5 MPa de presión de H₂.

Catalizador	r_i	r_{DDS}	r_{HIDT}	S_{DDS}	S_{HID}	S_{HNDBT}
NiMo	77.2	57	20	75	3	22
0.6NiMo	107.4	76	31	71	27	2
1.2NiMo	87.4	61	26	70	28	2
1.8NiMo	67.4	45	23	66	31	3
2.9NiMo	54.3	31	23	57	26	17
5.9NiMo	29.2	12	17	42	42	16

r_i : tasa de transformación inicial del DBT (10^{-8} mol s^{-1} g $^{-1}$). ($\pm 5\%$).

r_{DDS} y r_{HIDT} : transformaciones iniciales del DBT a través de la vía de DDS e HIDT (HID + HNDBT) (10^{-8} mol s^{-1} g $^{-1}$).

S_{DDS} , S_{HID} , S_{HNDBT} son las selectividades iniciales de la DDS, HID e hidrogenación parcial (HNDBT) del DBT (%)($\pm 10\%$).

La Figura 3.1a muestra la distribución de productos del DBT en la HDS a 320 °C y 5 MPa de presión de H₂ sobre el catalizador NiMo de referencia. A baja conversión se observa que el BF (75%) es el producto principal seguido del DBT parcialmente hidrogenado (HNDBT, 22%)^a, y del CHF (3%). El BCH aparece solo a nivel de trazas. Cuando la reacción ha consumido el 30% del reactivo, el rendimiento del CHF se incrementa casi a la misma tasa que el rendimiento del HNDBT disminuye, sugiriendo que el paso 3 de la reacción se está llevando a cabo (Esq. 3.1).

La HDS del DBT sobre el catalizador 0.6NiMo presenta ligeras diferencias en la distribución inicial de productos respecto al catalizador NiMo de referencia: como producto principal está el BF (71%) seguido del CHF (23%), mientras que el BCH (4%) y el HNDBT (2%) se observan en pequeñas cantidades. Esto sugiere que los productos parcialmente hidrogenados son desulfurados rápidamente a través de paso 3 (Esq. 3.1).

Cuando la conversión es de 30%, la distribución es prácticamente la misma que al inicio de la reacción (Fig. 3.1b).

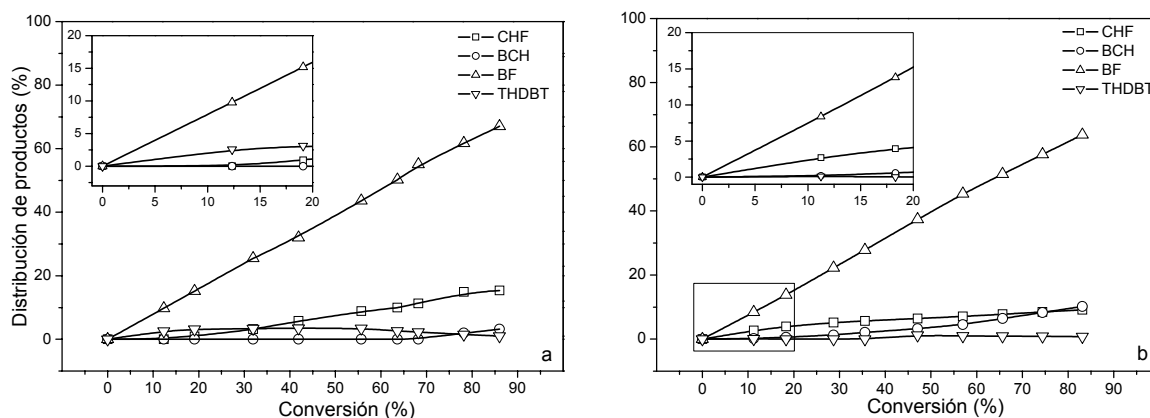


Figura 3.1. Distribución de productos en la HDS del DBT: (a) NiMo y (b) 0.6NiMo.

La distribución de productos del DBT en el catalizador 1.2NiMo es muy similar a la del catalizador 0.6NiMo (figura no presentada). En el caso del catalizador 1.8NiMo no se

^a Para fines prácticos, los productos parcialmente hidrogenados del DBT (THDBT y HHDBT) se les asignará como nomenclatura "HNDBT", debido a que el análisis por separado de estos productos no aportan información valiosa por lo menos para fines prácticos en este trabajo.

observan cambios significativos con respecto al catalizador 0.6NiMo (Fig. 3.2), solamente se puede señalar una ligera disminución en la cantidad producida de BF (66%).

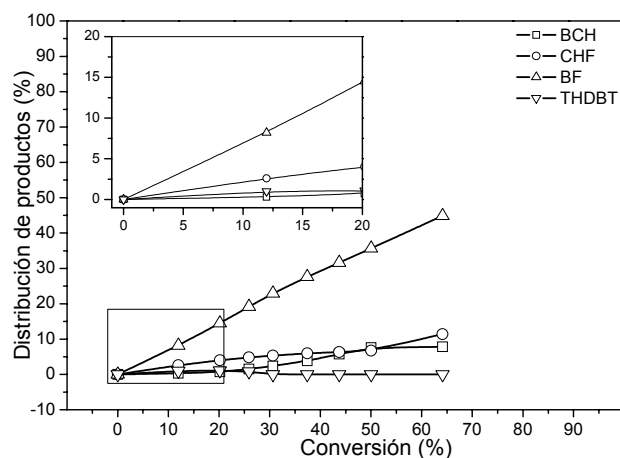


Figura 3.2 Distribución de productos en la HDS del DBT: 1.8NiMo.

A medida que la cantidad de galio se incrementa, la distribución de productos varía de la siguiente forma:

- Catalizador 2.9NiMo: al inicio de la reacción el BF representa 57% del total de los productos, el CHF 21%, el HNDBT 17% y el BCH 5%. Esto implica que la vía de DDS (paso 1) se ve afectada. Cuando la conversión es ca. 30%, el BF representa 68%, el CHF 17%, el BCH 13% y el THDBT (2%) (Fig. 3.3). Como se puede observar, los productos parcialmente hidrogenados sufren la eliminación del átomo de azufre favoreciendo la producción del BCH que es producido por los pasos 4-5 y 7.

- Catalizador 5.9NiMo: la distribución inicial muestra como productos principales al BF (42%) y al CHF (39%), seguidos del HNDBT (16%) y por último el BCH (3%). Sobre este catalizador se puede observar que la tasa de transformación del DBT a través de la ruta de HID es prácticamente la misma que por la ruta de DDS. Si se considera que éste es el catalizador menos activo, se puede observar que la vía menos favorecida es la de desulfuración directa (Tabla 3.1). Cuando la conversión es cercana al 30%, el BCH (33%) y el BF (32%) son los productos principales, seguidos del CHF (29%) y del HNDBT (6%). Aquí se puede apreciar que la vía de

hidrogenación es tan importante como la desulfuración directa (Fig. 3.3) lo cual es típico³⁰ de un catalizador Mo/ γ -Al₂O₃.

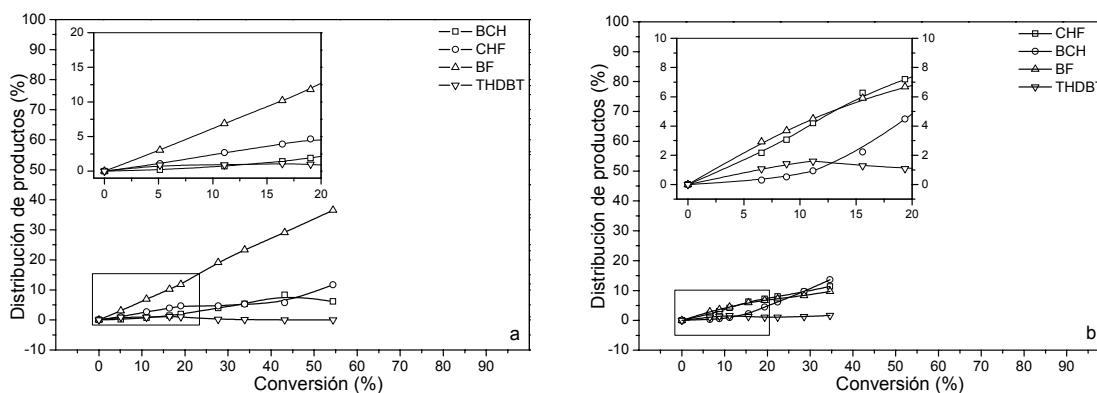


Figura 3.3. Distribución de productos en la HDS del DBT: (a) 2.9NiMo y (b) 5.9NiMo.

La selectividad inicial del NiMo hacia la vía de desulfuración directa (S_{DDS}) representa el 75% de los productos y permanece casi constante cuando el contenido de galio está por debajo del 1.2 %wt (error experimental de ± 10 %). Sin embargo, para los catalizadores 1.8NiMo, 2.9NiMo y 5.9NiMo la S_{DDS} disminuye en ca. 9, 18 y 33 unidades, respectivamente. En la estimación de la velocidad de reacción a través de la DDS (r_{DDS}) se puede observar que, a medida que el contenido de galio aumenta por arriba del 1.8%, esta ruta disminuye considerablemente (Tabla 3.1).

Por otra parte, la selectividad inicial por la vía de la hidrogenación (S_{HID} , sin considerar los productos parcialmente hidrogenados) varía considerablemente entre el catalizador de referencia y el resto de los catalizadores con diferentes contenidos de galio. Esto implica que la presencia de galio facilita la desulfuración de estas moléculas. A medida que la masa de galio se incrementa la S_{HID} se incrementa casi proporcionalmente. La selectividad inicial hacia los productos parcialmente hidrogenados (S_{HNDBT}) es estrictamente parte de la vía de hidrogenación y ésta varía como se muestra en la Tabla 3.1. En este trabajo hacemos la diferencia entre una selectividad y la otra porque el interés principal está centrado en las moléculas desulfuradas. Sobre este punto los catalizadores 0.6NiMo y 1.2NiMo además de ser los más activos muestran una selectividad favorable para los requerimientos de la HDS profunda. Los catalizadores con altos contenidos de galio muestran cierta dificultad para

lograr la conversión de las moléculas parcialmente hidrogenadas, según se puede apreciar en la Tabla 3.1.

De los resultados antes presentados podemos concluir que la presencia del galio a bajo contenido (0.6 y 1.2 %wt) mejora el desempeño del catalizador NiMo en la HDS del DBT sin afectar considerablemente su selectividad. A altos contenidos de galio, la selectividad se ve sensiblemente modificada con respecto al catalizador NiMo de referencia, esta disminución se relaciona con la pérdida de actividad.

3.2.2 Hidrodesulfuración del DBT en un reactor de flujo continuo

Los valores correspondientes a las pruebas de actividad del catalizador NiMo con diferentes contenidos de galio, que se presentan en la Tabla 3.2, confirman los resultados presentados en la sección anterior. Con respecto al catalizador NiMo, la actividad en la HDS es mayor (a las tres temperaturas) en ca. 37 % y 15 % para los catalizadores 0.6NiMo y 1.2NiMo, respectivamente.

Tabla 3.2. Transformación del DBT en un reactor de flujo continuo.

Catalizador	Γ_{HDS} (10^{-8} mol s $^{-1}$ g $^{-1}$)			Ea (kcal mol $^{-1}$)	α_T ($10^{-2}\%$ h $^{-1}$)
	240 °C	250 °C	260 °C		
NiMo	2.13	3.63	6.36	30	23.6
0.6NiMo	2.92	5.16	8.72	30	9.0
1.2NiMo	2.47	4.19	7.33	30	7.8
1.8NiMo	1.50	2.60	4.59	30	4.3
2.9NiMo	1.06	1.79	2.90	28	1.7
5.9NiMo	0.72	1.20	1.97	28	0.5

Γ_{HDS} : velocidad de transformación del DBT ($\pm 5\%$). Todos los cálculos fueron estimados a baja conversión (<20%).
 α_T : factor de desactivación. ($\pm 0.02 \%$ h $^{-1}$). Ea: energía de activación aparente (± 2 Kcal).

La Figura 3.4 muestra los gráficos de Arrhenius para toda la serie de catalizadores. En este experimento solo se probaron 3 diferentes temperatura a las cuales se aseguraba una baja conversión. Es cierto que el ajuste lineal ($R^2 = 0.99$) con tres puntos pareciera ser no muy confiable, sin embargo en las pruebas realizadas en el reactor trifásico está tendencia se confirma. La energía de activación aparente (Ea) se calculó después de que el catalizador alcanzó el estado pseudo estacionario, la Ea sobre todos los catalizadores fue de ca.

30 kcal mol^{-1} , lo cual sugiere que la naturaleza de los sitios activos no varía en el dominio de temperatura estudiado.

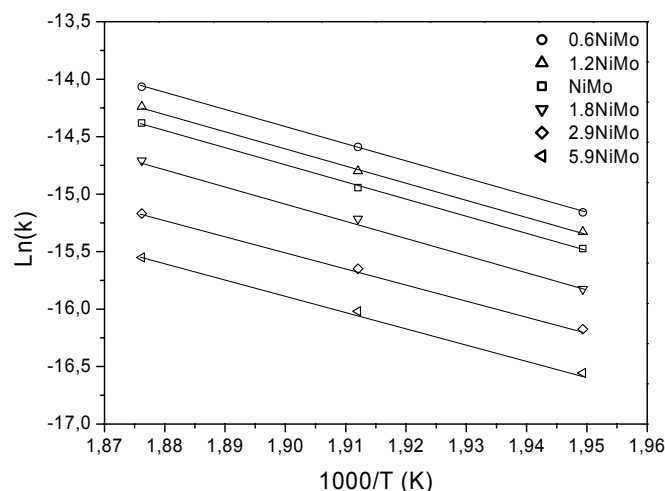


Figura 3.4. Gráficas de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción de la HDS de DBT.

La Figura 3.5 muestra los perfiles de las curvas de desactivación. Después de una disminución significativa de la velocidad de desaparición del DBT durante las primeras cinco horas, la desactivación se lleva a cabo de manera lineal; esta desactivación se expresa como α_T , en porcentaje por hora ($\%h^{-1}$), usando la pendiente de la parte lineal de los puntos experimentales. (Figura 3.5). En la Tabla 3.2, se reporta el factor de desactivación (α_T). De la Tabla y la Figura 3.2 y 3.5, se puede observar que los catalizadores con galio presentan una mejor estabilidad catalítica que el catalizador de referencia de un orden de magnitud.

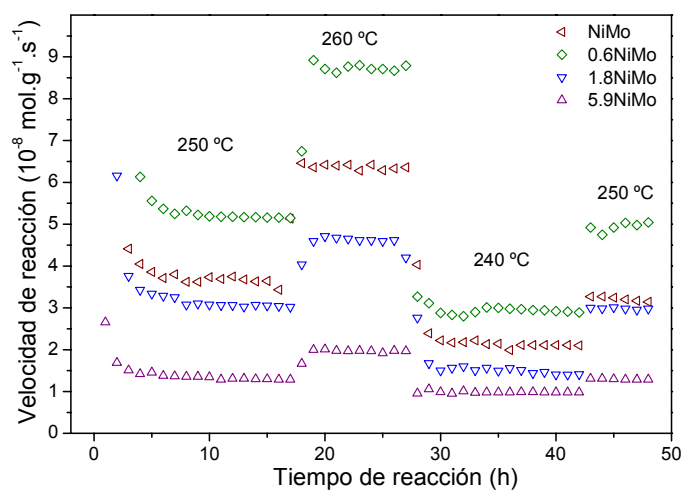


Figura 3.5. Desactivación catalítica del NiMo con diferentes contenidos de Ga en la HDS del DBT.

3.2.3 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor batch

La velocidad de hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT sobre el catalizador NiMo fue casi 6 veces menor que la HDS del DBT (Tablas 3.1 y 3.3), de manera análoga a lo reportado en la literatura.^{7,12,29} La Tabla 3.3 lista las actividades catalíticas del catalizador NiMo con diferentes pesos de galio donde los sólidos 0.6NiMo y 1.2NiMo muestran un mejor desempeño catalítico en 28 y 14 % con respecto al catalizador NiMo de referencia. Este incremento en la actividad se ve reflejado ligeramente sobre la velocidad de DDS, aunque este efecto desaparece cuando el contenido de galio supera el 1.2 %wt.

Tabla 3.3. Transformación del 4,6-DMDBT en reactor batch a 320 °C y 5 MPa de presión de H₂.

	r _i	r _{DDS}	r _{HIDT}	S _{DDS}	S _{HID}	S _{DMHN}
NiMo	15	4.4	10.6	29	41	30
0.6NiMo	19	6.1	12.9	32	36	32
1.2NiMo	17	5.1	11.9	31	36	33
1.8NiMo	12	4.3	7.7	36	31	33
2.9NiMo	12	4.4	7.6	37	31	32
5.9NiMo	9	3.6	6.7	40	29	31

r_i: tasa de transformación inicial del 4,6-DMDBT (10⁻⁸ mol.g⁻¹.s⁻¹) (±5%)

r_{DDS}: transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de DDS (10⁻⁸ mol.g⁻¹.s⁻¹).

r_{HIDT}: transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de HIDT (HID + DMHN)(10⁻⁸ mol.g⁻¹.s⁻¹).

S_{DDS}, S_{HID}, S_{DMHN} son respectivamente las selectividades iniciales de la desulfuración directa, de la hidrogenación y de la hidrogenación parcial (%) (±10%).

Las Figuras 3.6 y 3.7 presentan los rendimientos de productos contra la conversión del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores NiMo con diferentes masas de galio. Para presentar las siguientes figuras, asumimos que el mecanismo de la HDS del 4,6-DMDBT sigue el Esquema 3.2. Para todos los catalizadores, la aparición del 3,3'-dimetilbifenil (DMBF) muestra una trayectoria casi lineal a través de toda la reacción por lo que descartamos su transformación a 3,3'-dimetilciclohexiltolueno (DMCHT) (paso 6 del Esquema 3.2.). La hidrogenación del 3,3'-dimetilciclohexiltolueno hacia el 3,3'-dimetilbicyclohexil (DMBCH) puede ser probablemente más complicada de llevarse a cabo, hecho generalmente aceptado en la literatura.² Por lo tanto, asumimos que esta reacción no ocurre, por lo que, el 3,3'-dimetilbicyclohexil puede ser

producido solo por la hidrogenación del 4,6-dimetilhidrodibenzotiofeno^b (HDMDBT) pasando por los intermediarios de las reacciones 3 y 5 (Esquema 3.2) seguido por una desulfuración.

En la transformación inicial del 4,6-DMDBT sobre el NiMo, el producto principal inicial es el DMCHT (40 %); el DMBF y el HDMDBT aparecen casi en la misma proporción, representado cada uno el 30 % de los productos y el DMBCCH aparece solo en trazas (Figura 3.6a). Para el catalizador 0.6NiMo, el DMCHT, el DMBF y el HDMDBT representan cada uno el 32 % de los productos, mientras que el DMBCCH representa el 4 % (Figura 3.6b). La aparición del DMBCCH implica que a bajos contenidos de galio se favorece ligeramente la hidrogenación del DMCHT. Un fenómeno similar se observa en el catalizador 1.2NiMo, sobre el cual la distribución de productos se asemeja al catalizador 0.6NiMo: DMBF~31 %, DMCHT~32 %, HDMDBT~33 % y DMBCCH~4 % (Figura no presentada).

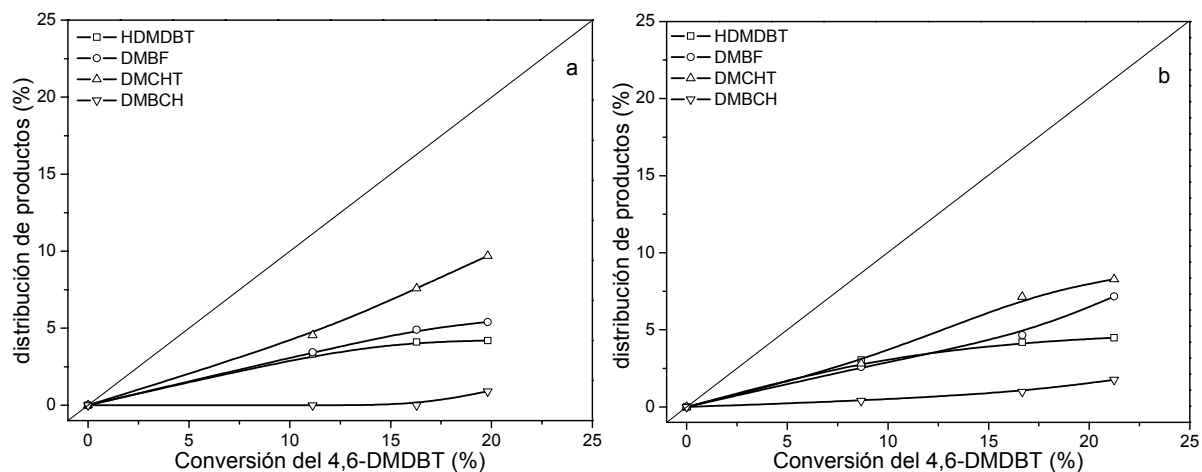


Figura 3.6. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) NiMo, (b) 0.6NiMo

Cuando la masa de galio es mayor a 1.2 %wt se observan algunos cambios en la distribución de productos a bajas conversiones ($\leq 5\%$) (Figura 3.7). Para el catalizador 1.8NiMo, comparado con el catalizador de referencia, el DMCHT (27%) ya no es el producto inicial principal, el DMBF representa el 36% de los productos, el HDMDBT (33%) y el DMCHT (4 %) permanecen casi sin variación. En otras palabras, se observa que la vía de

^b En nuestros estudios consideramos al 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno y al 4,6-dimetilhexahidrodibenzotiofeno como un solo producto parcialmente hidrogenado del 4,6-DMDBT y le asignamos el nombre de 4,6-dimetilhidrodibenzotiofeno (HDMDBT), debido a que el análisis por separado de estos productos no aportan información valiosa por lo menos para fines prácticos en este trabajo

hidrogenación se ve negativamente afectada cuando la masa de galio es mayor a 1.2 %wt. Lo cual también se observa en el catalizador 2.9NiMo, el DMBF (36 %) es el primer producto inicial principal, los productos parcialmente hidrogenados (HDMDBT) representan el 33 % y el DMCHT desciende al 23 %, mientras que el DMBCH se incrementa al 8 %.

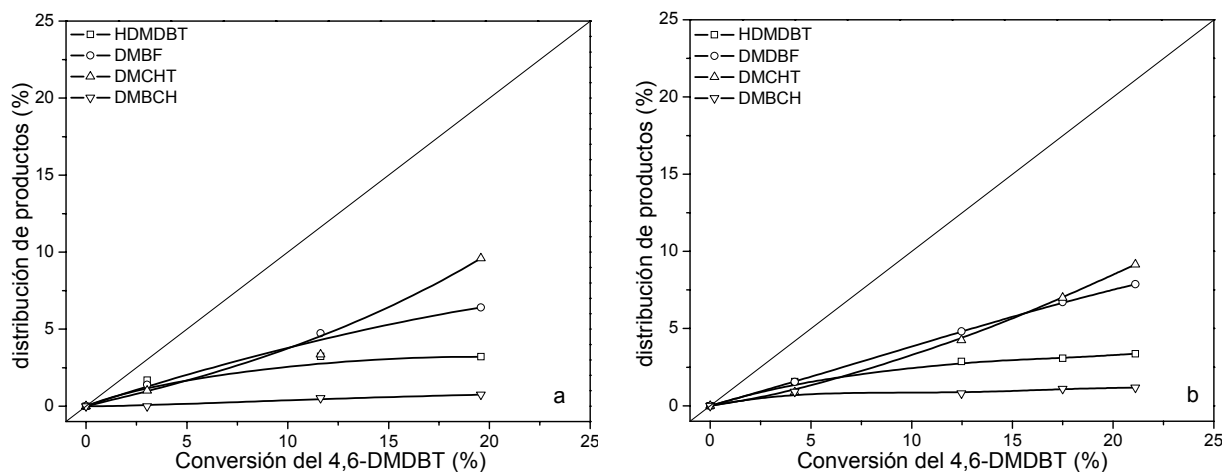


Figura 3.7. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) 1.8NiMo, (b) 2.9NiMo

De manera casi análoga al rendimiento observado en el 2.9NiMo, el catalizador NiMo con 5.9 %wt de galio presenta los siguientes rendimientos: el DMBF alcanza el 40 % del total de los productos iniciales, las moléculas parcialmente hidrogenadas (HDMDBT) representan el 31 %, mientras que al DMCHT se le atribuye el 29 % del total de los productos iniciales (Figura 3.8). En el caso del DMBCH, éste producto se observa sola a nivel de trazas, lo cual solamente se observó en el catalizador NiMo de referencia.

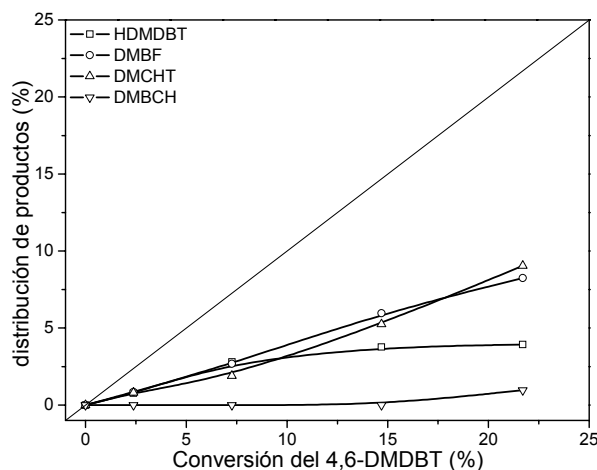


Figura 3.8. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: 5.9NiMo.

En la Tabla 3.3 se observa que para los catalizadores más activos existen ligeras variaciones en la selectividad. Por ejemplo, la selectividad hacia la desulfuración directa (S_{DDS}) para el catalizador NiMo es de 29 %, para el 0.6NiMo es de 32 %, mientras que para el 1.2NiMo ésta es de 31 %. Para los catalizadores con mayor contenido de galio, el cambio se acentúa un poco más: la S_{DDS} para el catalizador 1.8NiMo es de 36 % y de 37 % y 40 % para los catalizadores 2.9NiMo y 5.9NiMo, respectivamente. En el caso de la selectividad hacia la hidrogenación total ($S_{\text{HID}}+S_{\text{DMHN}}$) el catalizador NiMo transforma el 4,6-DMDBT por esta vía en 71 %, el 0.6NiMo en 68 %, el 1.2NiMo en 69 %, el 1.8NiMo en 64 %, el 2.9NiMo en 63 % y el 5.9NiMo en 60 %.

La Tabla 3.3 lista las velocidades iniciales de la DDS y de la HID. El incremento en la actividad se reflejó ligeramente más sobre la vía de DDS (r_{DDS}) que sobre la vía de HID (r_{HID}). Tomando en cuenta que las velocidades iniciales de transformación del 4,6-DMDBT son diferentes para cada catalizador, se puede apreciar que la r_{DDS} fue mayor sobre los catalizadores 0.6NiMo y 1.2NiMo que sobre el catalizador de referencia en 35 % y 16 %, respectivamente. La transformación del 4,6-DMDBT a través de la r_{HID} fue 23 % mayor sobre el 0.6NiMo y 12 % sobre el 1.2NiMo. Los catalizadores 1.8NiMo y 2.9NiMo mostraron la misma r_{DDS} que el catalizador NiMo, mientras que el catalizador 5.9NiMo redujo la r_{DDS} en 18 %. Además, la r_{HID} fue la vía más afectada por la presencia de altos contenidos de galio, porque esta ruta disminuyó en 27, 28, y 47 % para los catalizadores 1.8NiMo, 2.9NiMo y 5.9NiMo, respectivamente.

En conclusión, para los catalizadores con bajos contenidos de galio, el aumento en actividad se refleja ligeramente sobre la vía de DDS. Mientras que para los catalizadores con mayor contenido de galio, la baja actividad se refleja principalmente sobre la vía de HID. Esto se ejemplifica claramente en la Tabla 3.3 que muestra que la velocidad de desulfuración directa (r_{DDS}) presenta un máximo para los catalizadores 0.6NiMo y 1.2NiMo.

3.2.4 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor de flujo continuo

La Tabla 3.4 muestra los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT sobre la serie de catalizadores NiMo con galio (0-5.9 %wt) a cuatro diferentes temperaturas (280, 300, 320 y 340 °C). El catalizador 0.6NiMo presenta una mayor actividad (25 %) en todo el dominio de temperaturas con respecto al catalizador NiMo de referencia.

Tabla 3.4. Propiedades catalíticas de los catalizadores NiMo en la HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	Γ_{HDS} ($10^8 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$)				Ea (Kcal mol ⁻¹)	α_T ($10^{2\%} \text{ h}^{-1}$)
	280 °C	300 °C	320 °C	340 °C		
NiMo	2.9	5.3	8.8	14.0	18	16.4
0.6NiMo	3.5	6.9	11.1	17.5	18	11.4
1.2NiMo	3.2	6.0	9.8	15.7	17	9.2
1.8NiMo	2.6	4.7	7.9	12.2	16	2.3
2.9NiMo	2.2	4.1	6.7	10.8	18	5.9
5.9NiMo	2.0	3.2	5.1	8.3	16	2.2

Γ_{HDS} : velocidad de transformación del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 5\%$). Todos los cálculos fueron estimados a baja conversión (<20%).
 α_T : factor de desactivación. (± 0.02). Ea: energía de activación aparente del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 10\%$)

En la Figura 3.9, se puede observar que el trazo del $-\ln(k)$ vs $1/T$ es lineal ($R^2 > 0.99$), lo cual implica que a cualquier temperatura el incremento de la actividad del 0.6NiMo, con respecto al NiMo, es el mismo (error de $\pm 10\%$). La presencia de 1.2 %wt de galio promueve un ligero incremento en la actividad del NiMo (ca. 10 %) sin modificar el comportamiento de este catalizador a diferentes temperaturas (Fig. 3.9). Los catalizadores con mayor masa de galio ($\geq 1.8\%$ wt) muestran el mismo comportamiento que los catalizadores antes presentados, aunque el efecto del galio sobre la actividad del NiMo es negativo en -5, -23, y -38 % para los contenidos 1.8, 2.9 y 5.9 %, respectivamente.

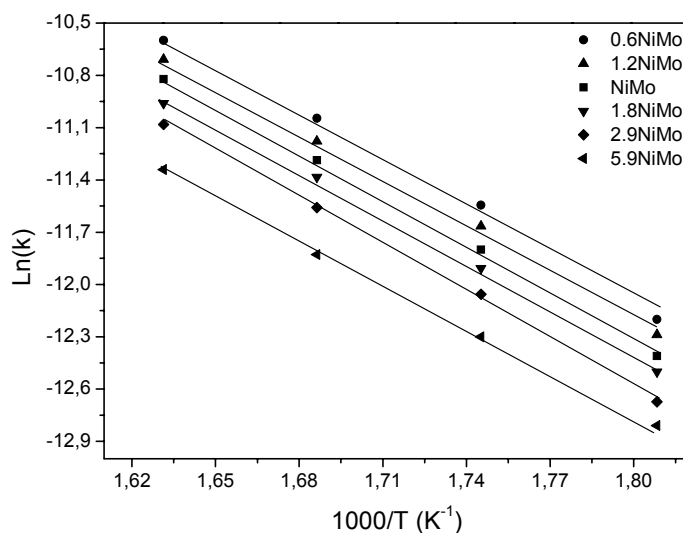


Figura 3.9. Gráficos de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT

Si se toma en consideración el hecho de que la HDS del DBT y 4,6-DMDBT, sobre los catalizadores NiMo con diferentes masas de galio, sigue la misma tendencia con respecto a la actividad y aunado a los gráficos de Arrhenius que arrojan energías de activación aparentes muy similares sobre todos los catalizadores, podemos pensar que los sitios activos solo cambian en número y no en su naturaleza.

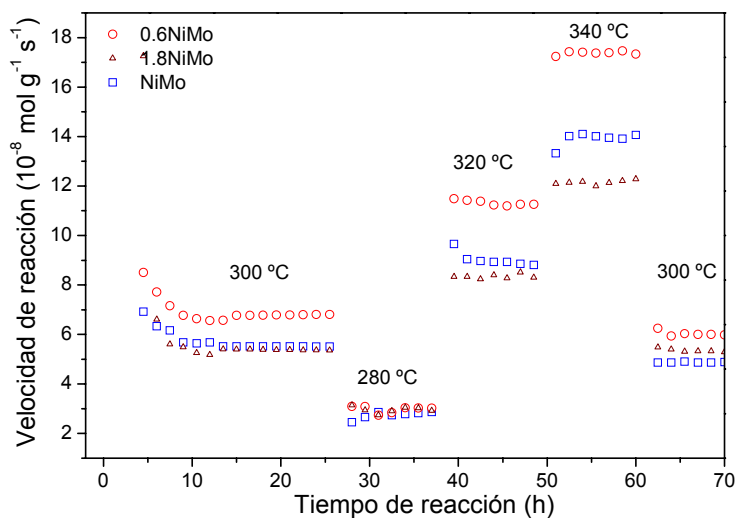


Figura 3.10. Desactivación catalítica del NiMo con diferentes contenidos de Ga en la HDS del 4,6-DMDBT

La estabilidad catalítica de toda la serie de catalizadores se estimó en el estado pseudo estacionario durante 70 h de reacción en dos etapas. La primera se realizó a un flujo molar determinado (F_1) con tres cambios de temperatura (280, 300 y 320 °C) con una conversión máxima de 20 %; la segunda, con tres cambios de temperatura (340, 320 y 300 °C), se realizó con un flujo molar mayor (F_2) con la intención de mantener la conversión <20 % para la temperatura de 340 °C. La Figura 3.10 muestra el comportamiento del catalizador durante el tiempo de reacción, se puede observar que los catalizadores que contienen galio presentan una menor disminución en la tasa de transformación del 4,6-DMDBT después de 70 h de reacción. En la Tabla 3.4, se reporta el factor de desactivación (α_T) que se evaluó siguiendo el mismo protocolo en la HDS del DBT. Al igual que en las pruebas catalíticas en la HDS del DBT, el catalizador NiMo presenta una menor estabilidad catalítica con respecto a los catalizadores con galio.

Los resultados de la HDS del 4,6-DMDBT en un reactor continuo son consistentes con los resultados de la HDS de DBT también en un reactor continuo. Es decir, que las pruebas de estabilidad y las tendencias en actividad catalítica son perfectamente comparables. Es cierto que el DBT y el 4,6-DMDBT son dos moléculas diferentes, sin embargo sus reactividades responden de igual forma a los cambios que experimentan el catalizador NiMo cuando existe galio impregnado en el soporte gama alúmina.

En este proyecto el sistema catalítico NiMo fue el candidato natural debido a su buen desempeño en la HDS profunda comparado con el CoMo o con el NiW. Por otra parte, nuestro grupo de investigación tiene una sólida experiencia en la HDS del DBT en continuo, la cual aprovechamos con el objetivo de poner a punto las condiciones y del reactor trifásico en continuo en la HDS del 4,6-DMDBT que se aproxima más a las condiciones de la HDS profunda en un reactor industrial. Por lo tanto, los resultados de las pruebas catalíticas que se presentarán en las secciones siguientes fueron obtenidos a partir de la HDS del 4,6-DMDBT tanto en batch como en continuo.

3.3 Hidrodesulfuración sobre el sistema catalítico CoMo/Ga-Al₂O₃

La HDS del 4,6-DMDBT se realizó, en primera instancia, en un reactor batch a 320 °C y 5 MPa de presión de hidrógeno y, en segunda, en un reactor trifásico de flujo continuo a 280, 300, 320 y 340 °C y 3 MPa de presión de H₂S/H₂ con 500 ppm de azufre.

3.3.1 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor batch

La Tabla 3.5 lista las velocidades iniciales de transformación del 4,6-DMDBT sobre el catalizador CoMo con diferentes contenidos de galio. La velocidad total inicial de transformación (r_i) varía en función del contenido de galio. El catalizador que presenta una mayor actividad, con respecto al CoMo de referencia, es el 0.6CoMo (35 %), el 1.2CoMo no varía su actividad con respecto al CoMo, mientras que los catalizadores con 1.8, 2.9, y 5.9 %wt de galio disminuyeron la actividad en 12, 17 y 20 %, respectivamente.

Tabla 3.5. Transformación del 4,6-DMDBT en reactor batch a 320 °C y 5 MPa de presión de H₂.

Catalizador	r_i	r_{HDS}	r_{DDS}	r_{HIDT}	S_{DDS}	S_{HID}	S_{DMHN}
CoMo	9.2	5.3	1.5	7.7	16	42	42
0.6CoMo	12.7	10.2	3.4	9.3	27	53	20
1.2CoMo	9.3	6.6	2.0	7.3	21	50	29
1.8CoMo	8.1	5.4	1.7	6.4	21	46	33
2.9CoMo	7.6	4.6	1.6	6.0	22	39	39
5.9CoMo	7.3	4.4	1.5	5.8	21	39	40

r_i : tasa de transformación inicial del 4,6-DMDBT (10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹) ($\pm 5\%$)

r_{HDS} : tasa de transformación inicial del 4,6-DMDBT hacia productos desulfurados (10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹) ($\pm 5\%$)

r_{DDS} : transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de DDS (10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹).

r_{HIDT} : transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de HIDT (HID + DMHN) (10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹).

S_{DDS} , S_{HID} , S_{DMHN} son respectivamente las selectividades iniciales de la desulfuración directa, de la hidrogenación y de la hidrogenación parcial (%) ($\pm 10\%$).

Aunque, al estimar la velocidad inicial de desulfuración (r_{HDS}), la cual no considera los productos parcialmente hidrogenados (DMHN) del 4,6-DMDBT, el catalizador 0.6CoMo es 90% más activo que el catalizador de referencia. El catalizador 1.2CoMo es 25% más activo, mientras que el 1.8CoMo muestra una actividad similar a la del catalizador CoMo de

referencia. Los catalizadores 2.9CoMo y 5.9CoMo son aprox. 15% menos activo que el catalizador CoMo de referencia.

Las Figuras 3.11 y 3.12 muestran la distribución de productos de la HDS del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores CoMo con diferentes contenidos de galio. En general, el DMCHT fue el principal producto de la vía de hidrogenación para toda la serie de catalizadores en el dominio de conversiones estudiadas; el producto secundario fue el 3,3'-dimetilbifenil producido por la vía de desulfuración directa; el tercer producto fue el 4,6-dimetilhidrodibenzotiofeno y el último producto, que aparece a medida que el HDMDBT se consume, es el 3,3'-dimetilbicyclohexil.

La distribución inicial de productos presenta variaciones sensibles que se reflejan en la selectividad como se verá más adelante. La HDS del 4,6-DMDBT sobre el catalizador CoMo genera DMCHT y HDMDBT en cantidades similares (42 %), el DMBF representa el 16 % del total de productos y el DMBCCH se observa a nivel de trazas (Figura 3.11a); sobre el catalizador 0.6CoMo el DMCHT se incrementa a 51 %, mientras que el HDMDBT disminuye hasta el 20 %, el DMBF es el segundo producto con 27 % y el DMBCCH representa el 2 % del total de los productos (Figura 3.11b).

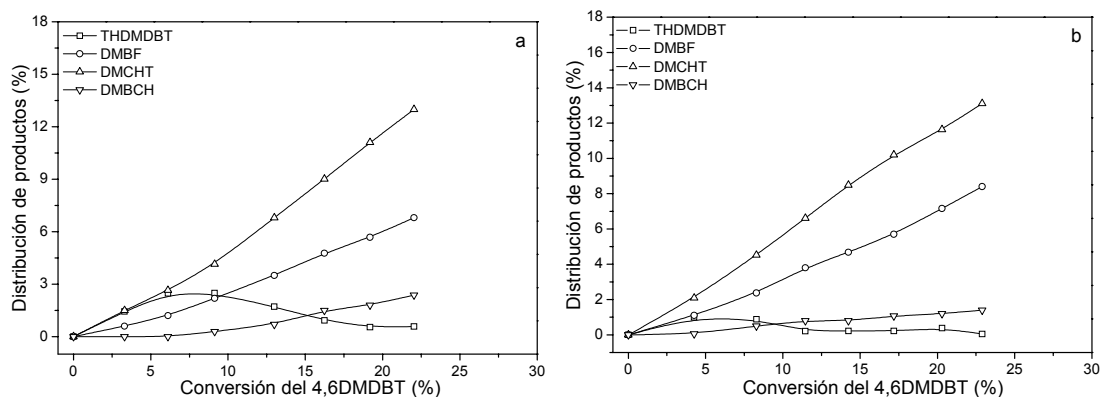


Figura 3.11. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) CoMo y (b) 0.6CoMo.

La distribución de productos sobre el catalizador 1.2CoMo presenta como productos principales al DMCHT (48%), al HDMDBT (31 %), al DMBF (19 %) y al DMBCCH (2 %) (Figura 3.12a). El catalizador 1.8CoMo presenta por el lado de la hidrogenación al DMCHT (44 %), al HDMDBT (33 %) y al DMCHT (2 %), mientras que la desulfuración genera solo el 21 % del total de los productos (DMBF) (Figura 3.12b). Los catalizadores con mayor

contenido de galio (2.9CoMo y 5.9CoMo) generan como producto inicial principal el HDMDBT con aproximadamente el 40 %, el porcentaje del DMCHT está por debajo del resto de los catalizadores (39 %), mientras que el DMBCB permanece casi sin variaciones, esto por el lado de la hidrogenación. Por el lado de la DDS se observa la misma tendencia que en el resto de los catalizadores con galio: una mayor producción del 3,3'-dimetilbifenil (Figura 3.12c-d).

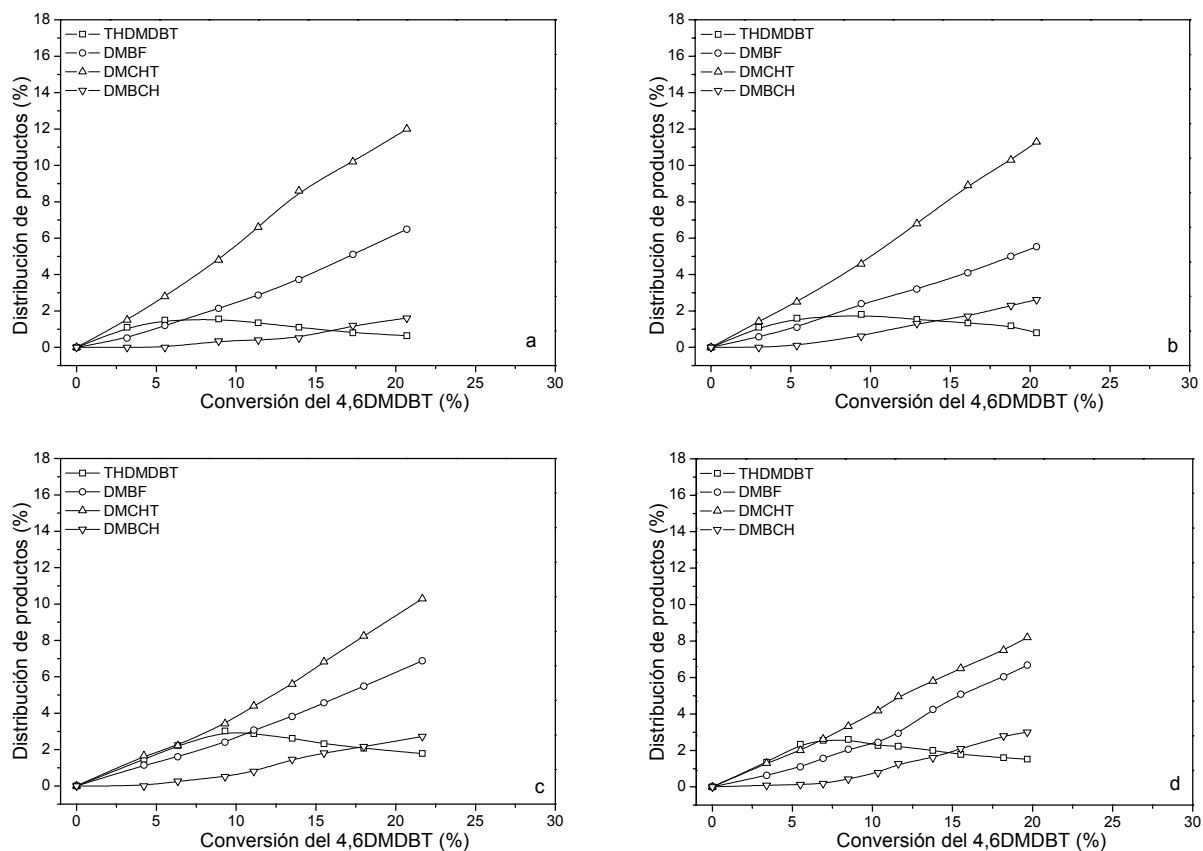


Figura 3.12. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) 1.2CoMo, (b) 1.8CoMo, (c) 2.9CoMo y (d) 5.9CoMo.

Por otra parte, el catalizador más activo muestra un aumento de 27 % en la selectividad hacia la HID, mientras su selectividad hacia la vía de desulfuración directa aumenta en 68 % con respecto al catalizador CoMo de referencia. El resto de los catalizadores incrementan la selectividad hacia la DDS en aprox. 31 %. Sin embargo, la hidrogenación hacia productos desulfurados (HID) presenta fluctuaciones según la masa de galio. Para los catalizadores con 1.2 y 1.8 %wt de galio, la selectividad hacia la hidrogenación (S_{HID}) se incrementa con

respecto al catalizador CoMo de referencia en 19 y 9 %, respectivamente. En el caso de los catalizadores con 2.9 y 5.9 %wt de galio, la S_{HID} disminuye en aproximadamente 5 % para cada uno. En el caso de la selectividad hacia productos parcialmente hidrogenados (S_{DMHN}), se observa que la presencia de galio promueve la rápida desulfuración de estos productos, a excepción del catalizador 5.9CoMo. Este efecto se puede observar en la Figura 3.13, en donde la velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT hacia productos desulfurados es dos veces mayor que la del catalizador de referencia y prácticamente la misma para el resto de los catalizadores.

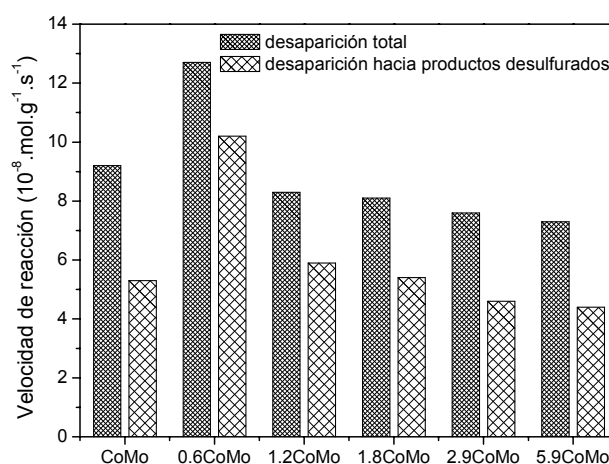


Figura 3.13. Velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT hacia productos totales y productos desulfurados.

Como conclusión podemos decir que el galio a bajos contenidos mejora la actividad del catalizador CoMo promoviendo la HDS por la vía de la desulfuración directa (r_{DDS}). Según los resultados de distribución de productos, el galio en pequeñas cantidades promueve la rápida desulfuración de los productos parcialmente hidrogenados del 4,6-DMDBT. Mientras que altos contenidos de galio disminuyen la actividad y promueve la formación de productos azufrados parcialmente hidrogenados, sin llegar a la desulfuración.

3.3.2 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor de flujo continuo

La actividad de los catalizadores CoMo en la HDS del 4,6-DMDBT se probó a cuatro diferentes temperaturas (280, 300, 320 y 340 °C). La Tabla 3.6 muestra las velocidades de reacción obtenidas sobre la serie de catalizadores CoMo con galio (0-5.9% wt). El catalizador

0.6CoMo muestra una actividad superior en aprox. 40% para todo el intervalo de temperatura comparado con el catalizador de referencia. Con respecto al catalizador de referencia CoMo, el catalizador 1.2CoMo muestra una ganancia marginal en actividad; mientras que los catalizadores con la mayor concentración de galio (1.8CoMo, 2.9CoMo y 5.9CoMo) disminuyen su actividad casi de manera proporcional al contenido de galio.

Tabla 3.6. Propiedades catalíticas de los catalizadores CoMo en la HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	$r_{\text{HDS}} (10^8 \text{ mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{g}^{-1})$				Ea (kcal mol ⁻¹)	α_T (10 ² % h ⁻¹)
	280 °C	300 °C	320 °C	340 °C		
CoMo	1.7	3.3	6.0	11.2	20	14.6
0.6CoMo	2.4	4.5	8.5	15.7	21	8.15
1.2CoMo	1.9	3.6	6.9	12.6	20	13.0
1.8CoMo	1.4	2.9	5.2	9.7	22	11.9
2.9CoMo	1.3	2.5	4.6	8.2	20	7.14
5.9CoMo	1.1	2.2	4.2	7.2	21	12.0

r_{HDS} : velocidad de transformación del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 5\%$). Todos los cálculos fueron estimados a baja conversión (<20%).
 α_T : factor de desactivación. (± 0.02). Ea: energía de activación aparente del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 10\%$)

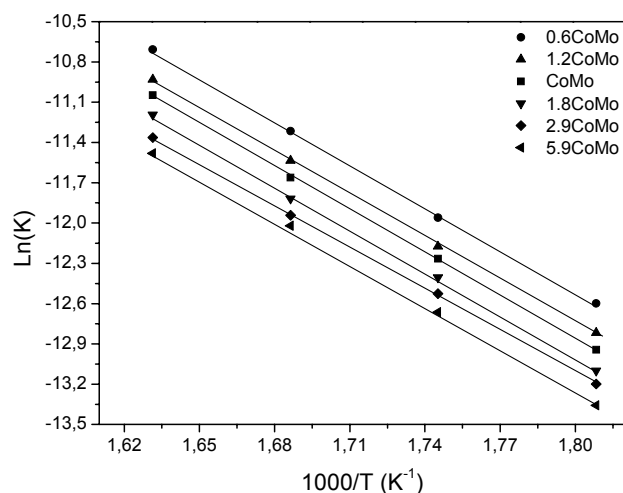


Figura 3.14. Gráficos de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT

La estimación de la energía aparente de activación del 4,6-DMDBT se realizó con la ecuación de Arrhenius que se representa en la Figura 3.14. Se puede observar que la pendiente no varía significativamente ($R^2 = 0.98$), aunque las fluctuaciones que se observan para la serie

de catalizadores CoMo son mayores que las de la serie NiMo. Sin embargo, podemos considerar que no existe un cambio de pendiente significativo y que la naturaleza de los sitios activos del catalizador no se ve afectada por la presencia de galio. La energía aparente de activación para la HDS del 4,6-DMDBT sobre toda la series de los catalizadores es de ca. 21 kcal mol⁻¹ (Tabla 3.6)

La desactivación de los catalizadores en el estado pseudo estacionario se estimó bajo el mismo protocolo seguido para la serie de catalizadores NiMo. En la Figura 3.15 se observa que los catalizadores con galio tiene una desactivación ligeramente menor que el catalizador CoMo de referencia. A partir de esta figura se estima el factor de desactivación (α_T) que ejemplifica el comportamiento de los catalizadores a través de 70 horas de reacción (ver Tabla 3.6). El catalizador 0.6CoMo muestra una menor desactivación que el catalizador CoMo. El resto de los catalizadores, a excepción del 2.9CoMo, tienen una desactivación comparable a la del catalizador CoMo de referencia.

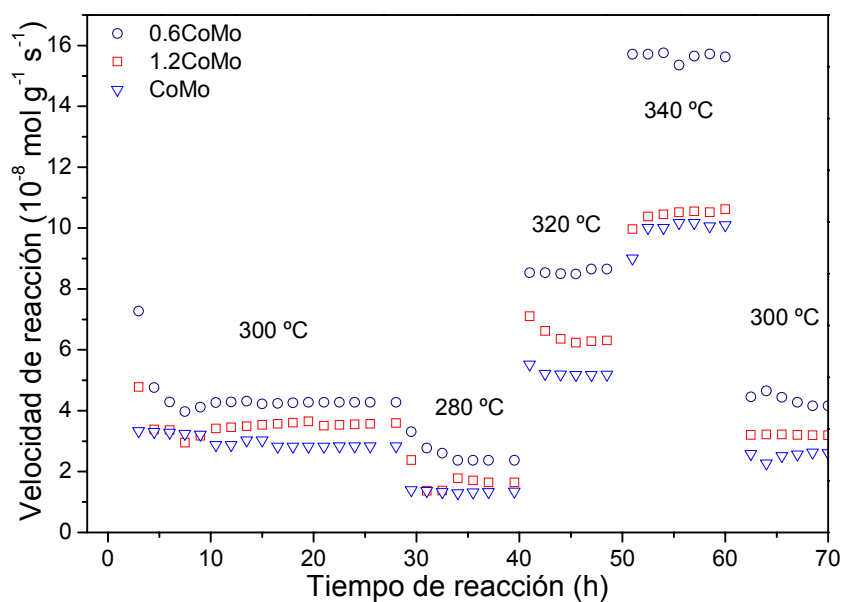


Figura 3.15. Desactivación catalítica del CoMo con diferentes contenidos de Ga en la HDS del 4,6-DMDBT

3.4 Hidrodesulfuración sobre el sistema catalítico NiW/Ga-Al₂O₃

Las pruebas catalíticas de los catalizadores NiW, se realizaron a las mismas condiciones y bajo el mismo protocolo experimental que los catalizadores CoMo.

3.4.1 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor batch

La Tabla 3.7 enlista las actividades catalíticas iniciales del catalizador NiW con diferentes masas de galio. Para todos los catalizadores con galio, las velocidades de desaparición iniciales (r_i) del 4,6-DMDBT son mayores que la correspondiente al catalizador NiW de referencia. El catalizador 1.8NiW muestra una actividad mayor en aproximadamente 60%.

Tabla 3.7. Actividades y selectividades del NiW en la HDS del 4,6-DMDBT

Catalizador	r_i	r_{HDS}	r_{DDS}	r_{HIDT}	S_{DDS} (%)	S_{HID} (%)	S_{DMHN} (%)
NiW	4.7	3.3	1.0	3.7	20	50	30
0.6NiW	5.6	4.5	1.1	4.5	20	60	20
1.2NiW	7.2	5.4	1.9	5.3	26	59	15
1.8NiW	8.6	7.1	2.2	6.4	26	57	17
2.9NiW	6.1	4.2	1.1	5.0	18	51	31
5.9NiW	6.3	4.3	1.3	5.0	20	48	32

r_i : tasa de transformación inicial del 4,6-DMDBT (10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹) ($\pm 5\%$)

r_{HDS} : transformación del 4,6-DMDBT hacia productos desulfurados (10^{-8} mol g⁻¹ s⁻¹).

r_{DDS} : transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de DDS (10^{-8} mol g⁻¹ s⁻¹).

r_{HIDT} : transformación del 4,6-DMDBT a través de la vía de HIDT (HID + DMHN)(10^{-8} mol.g⁻¹.s⁻¹).

S_{DDS} , S_{HID} , S_{DMHN} son respectivamente las selectividades iniciales de la desulfuración directa, de la hidrogenación y de la hidrogenación parcial (%) ($\pm 10\%$).

Por otro lado, la tasa de transformación del 4,6-DMDBT hacia productos desulfurados (r_{HDS}), la cual no considera la producción del 4,6-dimetilhidrodibenzotiofeno, es considerablemente mayor que la r_{HDS} del catalizador NiW de referencia. Por ejemplo, la r_i del 0.6NiW tiene una ganancia en actividad de 20% mientras que la r_{HDS} se incrementa en 40%; para el catalizador 1.2NiW, r_i se incrementa en 50% y la r_{HDS} lo hace en 64%; el catalizador 1.8NiW incrementa la r_i en 82% y la r_{HDS} en 110%, todo con respecto al catalizador NiW de referencia. La diferencia de actividades entre el catalizador NiW y los catalizadores antes mencionados (0.6NiW, 1.2NiW y 1.8NiW) puede radicar en que, sobre estos últimos, las

moléculas parcialmente hidrogenadas se transforman rápidamente en 3,3'-dimetilciclohexiltolueno y/o en 3,3'-dimetilbicyclohexil y, al mismo tiempo, existe un ligero incremento de la vía de desulfuración directa. Esto se expone a continuación.

Las Figuras 3.16 y 3.17 muestran la distribución de productos de la HDS del 4,6-DMDBT sobre todos los catalizadores NiW con diferentes contenidos de galio. En general, el 3,3'-dimetilciclohexiltolueno fue el principal producto de la vía de hidrogenación para toda la serie de catalizadores; seguido por el 3,3'-dimetilbifenil que es producido por la DDS; el 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno es el tercer producto, la distribución de éste varía sensiblemente entre cada catalizador. La tasa de aparición más baja corresponde al 3,3'-dimetilbicyclohexil que sigue la desaparición del 4,6-dimetiltetrahidrodibenzotiofeno a conversiones menores de 20%. A conversiones mayores es el tercer producto en importancia.

La HDS del 4,6-DMDBT sobre el catalizador NiW presenta una distribución inicial de productos de la siguiente manera; el DMCHT representa el 47%, el HDMDBT 30%, el DMBF el 20% y el DMBCH el 3% (Figura 3.16a). El catalizador 0.6NiW promueve, en primer lugar, la formación del DMCHT (56%), en la misma proporción el DMBF y HDMDBT (20%) y por último el DMBCH que representa el 4% del total de los productos al inicio de la reacción (Figura 3.16b).

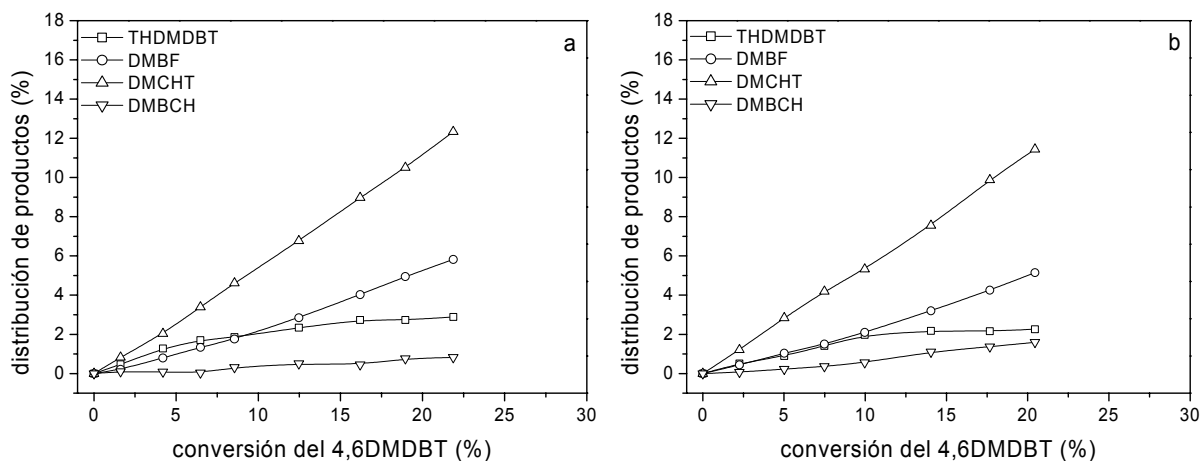


Figura 3.16. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) NiW y (b) 0.6NiW.

Sobre el catalizador 1.2NiW, la distribución inicial de productos tiene el siguiente orden. El DMCHT es el producto principal con el 56%, seguido del DMBF con el 26% y del

HDMDBT con el 15%, el DM BCH representa solo el 3% (Figura 3.17a). La distribución inicial de productos sobre el catalizador 1.8NiW es muy similar a la del catalizador 1.2NiW: el DMCHT (53%) es el producto principal seguido del DMBF (26%), del HDMDBT (17%) y por último del DM BCH (4%). Los catalizadores con mayor contenido de galio (2.9CoMo y 5.9CoMo) generan como producto inicial principal el DMCHT (56 y 53%), el HDMDBT es el segundo producto más abundante (31 y 32%), el tercer producto es el DMBF (18 y 20%) y el último es el DM BCH (10 y 7% para el 2.9NiW y 5.9NiW, respectivamente) (Figura 3.17b-d).

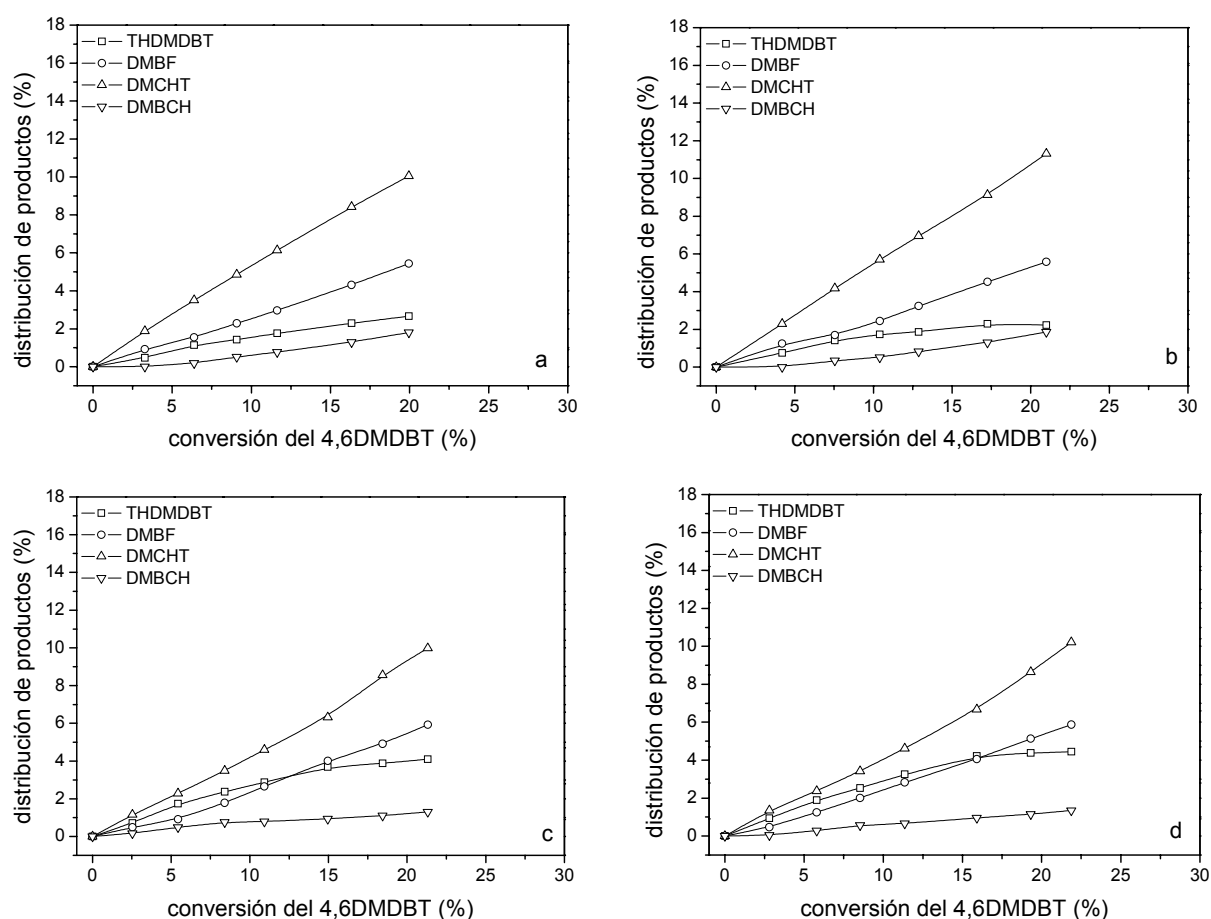


Figura 3.17. Distribución de productos en la HDS del 4,6-DMDBT: (a) 1.2NiW, (b) 1.8NiW, (c) 2.9NiW y (d) 5.9NiW.

A partir de los resultados anteriores se estimaron las selectividades para cada catalizador. El catalizador 0.6NiW aumenta su selectividad hacia la ruta de hidrogenación (S_{HID}) en 20% y la S_{DDS} en 0%. Por el contrario, los catalizadores más activos (1.2NiW y

1.8NiW) aumentan la S_{DDS} en 30% y la S_{HID} en solo 15%. Los catalizadores 2.9NiW y 5.9NiW mantienen prácticamente la misma selectividad por la vía de hidrogenación (S_{HID}) que el catalizador NiW de referencia, al igual que la S_{DDS} y la S_{DMHN} . La propagación de error experimental es de 10%, por lo que podemos suponer que la variación de selectividad entre la DDS y la HID (S_{DDS}/S_{HID}) no es muy significativa. La selectividad hacia productos parcialmente hidrogenados (S_{DMHN}) disminuye para los catalizadores más activos con bajas masas de galio, indicando que la presencia del aditivo favorece la rápida desulfuración de estas moléculas.

3.4.2 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en un reactor de flujo continuo

La Tabla 3.8 muestra las velocidades de reacción obtenidas sobre la serie de catalizadores NiW con galio (0-5.9% wt) a cuatro diferentes temperaturas. Al igual que en las pruebas catalíticas en reactor batch, todos los catalizadores con galio exhiben una mayor actividad que el catalizador NiW en aproximadamente 50% para todo el dominio de temperatura, a excepción de los catalizadores 1.2NiW y 1.8NiW que en promedio aumentan su actividad en 54 y 90%, respectivamente.

Tabla 3.8. Propiedades catalíticas de los catalizadores NiW en la HDS de 4,6-DMDBT.

Catalizador	r_{HDS} ($10^8 \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$)				Ea (kcal mol^{-1})	α_T ($10^{2\%} \text{ h}^{-1}$)
	280 °C	300 °C	320 °C	340 °C		
NiW	1.5	2.8	4.8	7.8	17	13.2
0.6NiW	2.4	4.3	7.0	11.2	17	7.6
1.2NiW	2.5	4.6	7.5	12.0	17	8.3
1.8NiW	2.9	5.1	8.3	14.8	18	9.4
2.9NiW	2.4	4.4	7.0	11.0	17	9.4
5.9NiW	2.6	4.6	7.6	11.6	17	7.0

r_{HDS} : velocidad de transformación del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 5\%$). Todos los cálculos fueron estimados a baja conversión (<20%).
 α_T : factor de desactivación. (± 0.02). Ea: energía de activación aparente del 4,6-DMDBT (Err. $\pm 10\%$)

En la Figura 3.18 se presenta la estimación de la energía aparente de activación (Ea) del 4,6-DMDBT sobre toda la serie de catalizadores NiW. Al igual que para la series NiMo y

CoMo, se puede observar que la pendiente no varía significativamente ($R^2 = 0.99$), aunque se observan ligeras fluctuaciones que puede atribuirse a la propagación del error experimental. Por consiguiente podemos considerar que la energía de activación es prácticamente la misma para toda la serie de catalizadores (17 kcal mol^{-1}), tal como se reporta en la Tabla 3.8, y que los sitios activos del catalizador permanecen inalterados. Esto implica que el galio solo optimiza la producción de sitios activos.

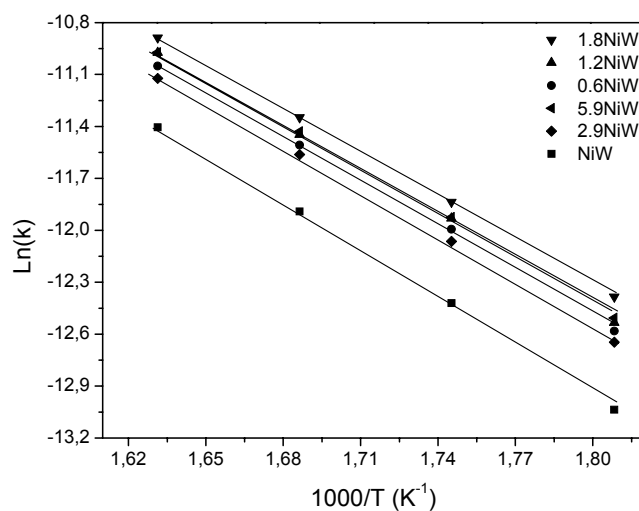


Figura 3.18. Gráficos de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción de la HDS de 4,6-DMDBT

La desactivación de los catalizadores en el estado pseudo estacionario se estimó bajo el mismo protocolo seguido para la serie de catalizadores NiMo y CoMo. En la Figura 3.19 se observa que los catalizadores con galio tiene una desactivación ligeramente menor que el catalizador NiW de referencia. A partir de esta Figura se estima el factor de desactivación (α_T) que ejemplifica el comportamiento de los catalizadores a través de 70 horas de reacción (ver Tabla 3.8). La desactivación del catalizador 1.8NiW es ligeramente menor en 20% que la desactivación del catalizador NiW. La desactivación para el resto de los catalizadores es en promedio menor en 40% que la desactivación del catalizador de referencia.

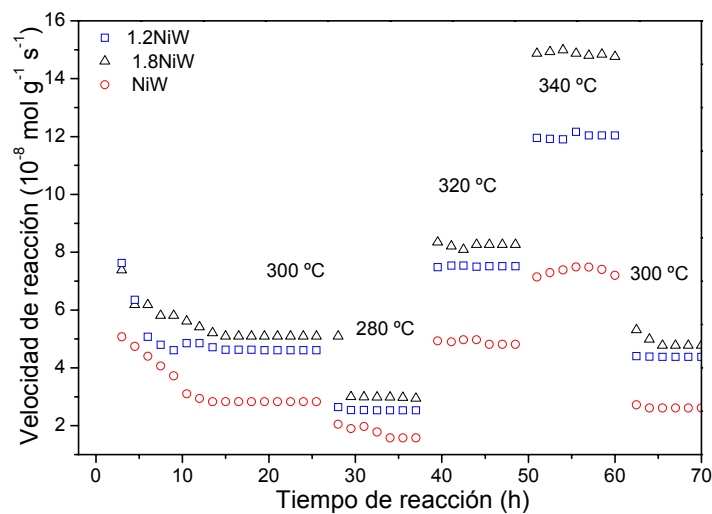


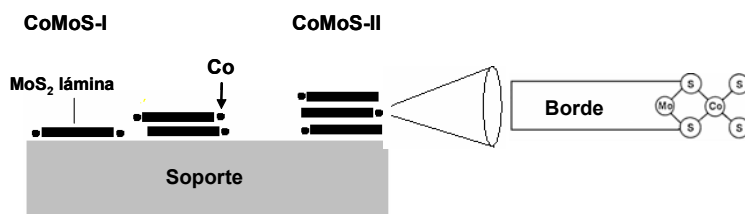
Figura 3.20. Desactivación catalítica del NiW con diferentes contenidos de Ga en la HDS del 4,6-DMDBT

El galio en pequeñas cantidades (<1.2% wt) mejora el desempeño catalítico del NiMo y del CoMo. Para el caso del catalizador NiW, todas los contenidos de galio probadas tienen un efecto positivo sobre el desempeño catalítico. Particularmente al 1.8 %wt, masa a la cual el NiW multiplica casi por dos su actividad.

3.5 Discusión

Para los catalizadores Mo (W) no promovidos, la actividad ha sido relacionada con los sitio de borde de las láminas MoS₂ (WS₂), también se ha observado que para los catalizadores promovidos por Co o Ni la presencia de estos átomos en los bordes del MoS₂ juega un papel importante. En la literatura se ha establecido una relación directa entre la actividad y el número de estos bordes promovidos que tienen átomos de molibdeno coordinadamente insaturados (CUS), los cuales se consideran como los sitios activos de la HDS.^{9,31} Por otra parte, la actividad de estos catalizadores ha sido relacionada con la dispersión y el número apilamiento de las láminas de MoS₂.^{32,33} El número de apilamiento ha sido relacionado con dos tipos de fases, la fase "CoMoS-I" que se encuentra como una mono-lámina con una fuerte interacción con el soporte y la fase "CoMoS-II" con una menor interacción con el soporte y por consiguiente con una mayor coordinación entre los átomos de Co, S y Mo, permitiendo la formación de CUS.³⁴ (ver sec.1.2.2) (Esquema 3.4).

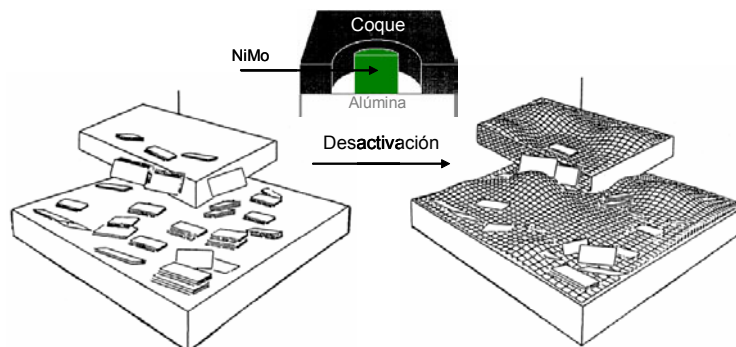
Con base en las anteriores suposiciones, el incremento en la actividad de los sistemas catalíticos evaluados (NiMoS y CoMoS) en la HDS del DBT y/o 4,6-DMDBT implica que habría un incremento en la cantidad de sitios activos cuando la masa de galio presente es de 0.6 y 1.2 %wt. Por lo tanto, el incremento en la actividad catalítica estará relacionado o con un incremento en la dispersión de las láminas de MoS₂ y/o con un incremento en la decoración de estas láminas y/o una combinación de ambas.



Esquema 3.4 Modelo estructural de las fases "CoMoS-I" y "CoMoS-II"

Por otra parte, la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT muestra que los catalizadores más activos tienen una mejor estabilidad catalítica que el catalizador NiMo de referencia. La desactivación de los catalizadores de hidrotratamiento es provocada, por una parte, por la

acumulación de coque en la superficie del soporte que de manera progresiva bloquea las láminas de MoS_2 ³⁵ (Esquema 3.5).



Esquema 3.5. Modelo de un catalizador fresco y uno desactivado.³⁶

La desactivación también puede ser provocada por la disminución de la fase activa (CUS). Al respecto, los cambios en la estructura de estos catalizadores son muy lentos a las temperaturas típicas del hidrotratamiento (300-380 °C). Sin embargo, estos cambios son en su mayor parte irreversibles, provocando una pérdida en la actividad. Además de la acumulación del coque, la desactivación de los catalizadores CoMoS, NiMoS y NiWS ha sido atribuida a la conversión gradual de la fase más activa (tipo II) en la fase tipo I.³⁶ Esto implica la disminución en el número del apilamiento y un incremento en la longitud promedio de las láminas de MoS_2 ,³⁷ provocando que la cantidad de los sitios activos de borde disminuyan.^{38,39}

Nuestros resultados sugieren que la presencia de galio podría disminuir alguna de estas dos formas de desactivación. Por otra parte, el galio en la superficie modificaría la interacción Mo-soporte, permitiendo la formación de más fases activas tipo II ("CoMoS-II" y "NiMoS-II") que, por añadidura, generarían catalizadores más activos.

Las energías de activación aparentes, estimadas para los dos sistemas catalíticos (CoMo, NiMo), sugieren que la naturaleza de los sitios activos no varía cuando la masa de galio aumenta, indicando que el incremento y la disminución en la actividad de los catalizadores están ligados al número de sitios activos.

Como se ha mencionado en el apunte bibliográfico, la HDS del DBT se lleva a cabo por la vía de hidrodesulfuración directa (DDS) y por la vía de hidrogenación (HID). En la

sección 3.2.1 se presentaron los resultados experimentales de la HDS del DBT sobre la serie de catalizadores NiMo con los diferentes contenidos de galio. A partir de las Figuras 3.1-3 se genera la Figura 3.20, en donde se trazan los productos generados a través de la vía de DDS y de HDT (hidrogenación total, incluyendo los productos parcialmente hidrogenados) a una conversión de aproximadamente 30% para todos los casos.

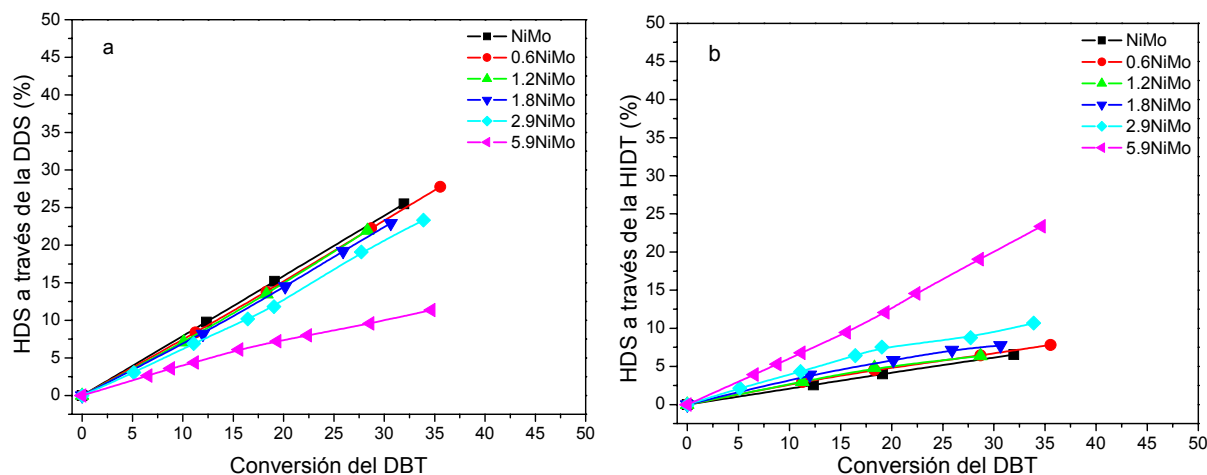


Figura 3.20. HDS del DBT a través de la DDS (a) y de la HDT (b)

Se puede observar que para los catalizadores más activos no existe un cambio en la selectividad respecto al catalizador NiMo de referencia, implicando que el incremento en la actividad se debe más a una mayor cantidad de sitios activos que a una modificación sobre la naturaleza de éstos provocada por el galio. A medida que la masa de galio se incrementa, la vía de DDS disminuye casi la misma proporción que la vía de HDT se incrementa, el caso más remarcable es el del catalizador 5.9NiMo que cambia sensiblemente su selectividad.

En la Figura 3.21 se presenta la selectividad inicial correspondiente a cada una de las vías de reacción expresada en porcentaje con respecto a cada uno de los catalizadores, incluyendo un catalizador no promovido. Si se considera el error experimental, el porcentaje de DDS es muy similar para los tres primeros catalizadores. Sin embargo, para el resto de los catalizadores la DDS disminuye de manera progresiva hasta asemejarse a un catalizador $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ no promovido.

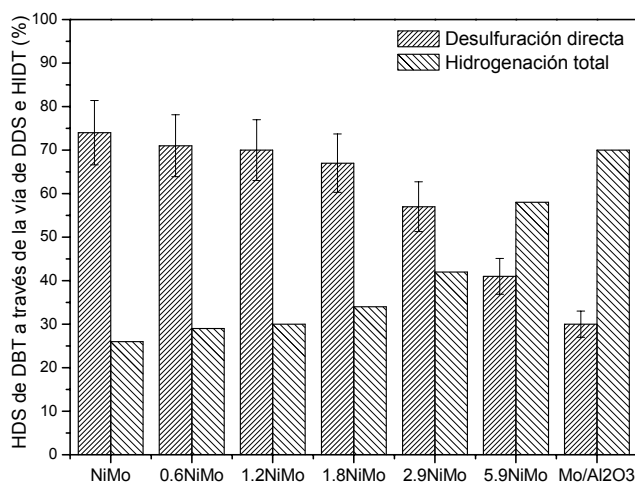


Figura 3.21. Porcentaje de hidrodesulfuración directa e hidrogenación total iniciales.

En la transformación del 4,6-DMDBT sobre el catalizador 0.6NiMo, la r_{DDS} fue 35% mayor que la r_{DDS} sobre el catalizador de referencia, mientras que la r_{HID} fue 23% mayor comparada con el catalizador NiMo. Este resultado indica que existe una mayor promoción puesto que, según la literatura, una mejor promoción de las láminas de MoS₂ se refleja principalmente sobre la vía de DDS.⁴⁰ Para el catalizador 1.2NiMo, la r_{DDS} se incrementa en 16% comparada con la r_{DDS} del catalizador NiMo, mientras la r_{HID} fue 12% mayor, esto implica que existe una menor promoción que la observada en el catalizador 0.6NiMo pero mayor que la del catalizador NiMo de referencia. En contraste, cuando el contenido del Ga se incrementa, ambas rutas de reacción disminuyen, aunque la r_{HID} se ve más afectada que la r_{DDS} aproximándose hacia la selectividad de un catalizador MoS₂/Al₂O₃ no promovido.¹³

La velocidad de desaparición inicial del 4,6-DMDBT sobre el catalizador NiMo ($9.2 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$) fue significativamente mayor a la observada sobre el catalizador CoMo ($15 \times 10^{-8} \text{ mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}$), esto se debe a que el catalizador NiMo tiene una mayor capacidad hidrogenante, lo cual parece ser esencial para llevar a cabo la HDS moléculas altamente refractarias como el 4,6-DMDBT que son transformadas principalmente por la vía de hidrogenación.^{41,42} Algunos trabajos en la literatura han demostrado que el NiMo es más adecuado que el CoMo para la HDS del 4,6-DMDBT.^{41,43}

La selectividad de los catalizadores CoMo presenta una tendencia similar a la observada en los catalizadores NiMo. La presencia de galio provoca ciertas variaciones en la selectividad que, al parecer, son consistentes con las observadas en la HDS del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores xNiMo. En el apunte bibliográfico (Sec. 3.1) se discutió que los productos parcialmente hidrogenados de la HDS del 4,6-DMDBT son generados por la vía de hidrogenación y que reacciones sucesivas sobre esta misma vía producen 3,3'-dimetilciclohexiltolueno y 3,3'-dimetilbiciclohexil, entonces de manera estricta la selectividad hacia la hidrogenación será la suma de las selectividad de productos parcialmente hidrogenados y de los productos desulfurados hidrogenados ($S_{HID}+S_{DMHN}$). En la Figura 3.22, se puede observar que la relación de selectividades ($S_{DDS}/(S_{HID}+S_{DMHN})$) muestra un máximo para el catalizador 0.6CoMo, mientras que para el resto de los catalizadores se aprecia un ligero incremento en su capacidad hidrodesulfurante (error 10%).

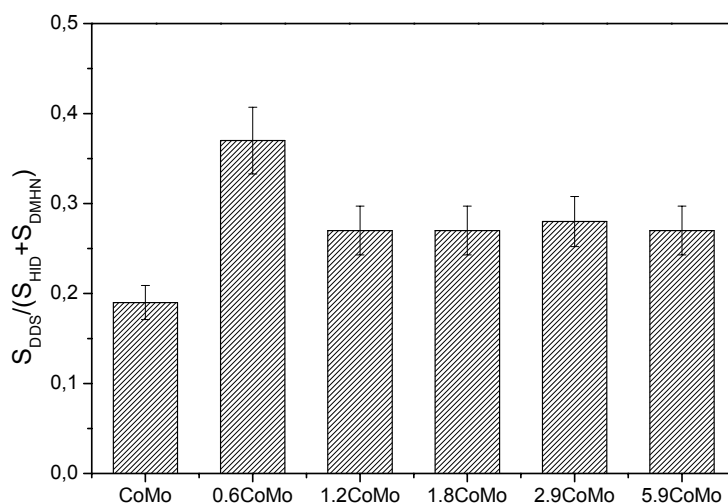


Figura 3.22. Relación de selectividades de los catalizadores CoMo en función del contenido de galio.

Los resultados que se presentaron en la Tabla 3.5 muestran que la velocidad de transformación del 4,6-DMDBT por la vía de DDS (r_{DDS}) sobre el catalizador 0.6CoMo se incrementa en 120% respecto a la r_{DDS} del catalizador CoMo de referencia, mientras que la r_{HID} se incrementa en solo el 21%. Esto implica que existe una mayor cantidad de sitios activos promovidos aunado a la capacidad intrínseca de desulfuración de los catalizadores CoMo/ Al_2O_3 .⁹ La actividad del catalizador CoMo disminuye a medida que la cantidad de galio

supera el 1.2 %wt. La velocidad de desaparición del 4,6-DMDBT a través de la vía de hidrogenación (r_{HID}) sigue una tendencia decreciente con el incremento de la masa de galio, al mismo tiempo que la r_{DDS} permanece casi constante. La disminución de la r_{HID} se puede explicar bajo el mismo principio esgrimido en los catalizadores NiMo: la pérdida de la fase CoMoS (promoción) afecta más la vía de hidrogenación puesto que es la más importante en la HDS del 4,6-DMDBT y la más susceptible a la pérdida de decoración de las láminas de MoS₂.

Estos resultados van en el mismo sentido sobre las hipótesis que se han venido planteando en esta discusión: el galio incrementa el número de sitios activos, lo cual puede suceder por un incremento en la decoración de las láminas de MoS₂ y/o por un incremento en la dispersión de éstas mismas, generando más fases "CoMoS-II"; en este sentido, el galio a altas concentraciones puede provocar que las láminas de MoS₂ sean pobremente promovidas por los iones níquel o cobalto.

La hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT sobre los catalizadores NiW, comparada con los catalizadores molibdeno promovidos por níquel o cobalto, presenta diferencias substanciales. En la Tabla 3.7 se puede apreciar que la presencia del galio en general tiene un efecto positivo sobre el catalizador NiW, este efecto se ejemplifica de manera gráfica en la Figura 3.23. Al incrementar la masa de galio gradualmente hasta el 1.8% en peso, la velocidad inicial de transformación del 4,6-DMDBT aumenta casi de manera lineal. Los catalizadores con la mayor masa de galio disminuyen su actividad con respecto al catalizador más activo (1.8NiW). Sin embargo, estos catalizadores superan la actividad del catalizador NiW de referencia. En las pruebas de HDS de 4,6-DMDBT en continuo se observa un comportamiento muy similar en las cuatro diferentes temperaturas a las que fueron probadas estos catalizadores (Figura 3.23).

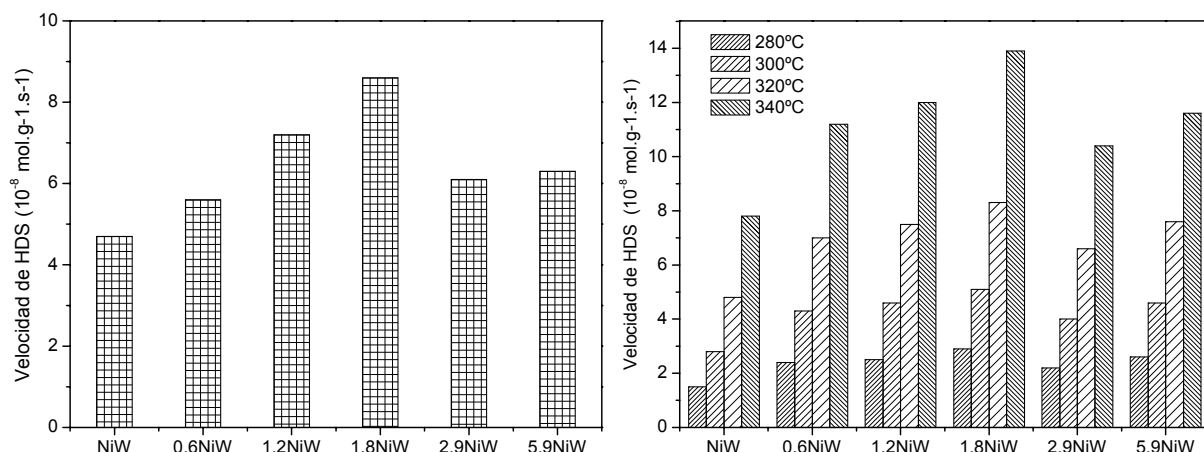


Figura 3.23. HDS del 4,6-DMDBT en un reactor batch (izq) y en un reactor trifásico en continuo (der).

Parte de los resultados obtenidos en estas pruebas catalíticas se pueden explicar bajo las mismas hipótesis planteadas para los catalizadores xNiMoS y xCoMoS. Es decir que el incremento en la actividad estará relacionado con una mayor cantidad de sitios activos (CUS). Sin embargo, es evidente que existen otros factores que inducen al NiW a incrementar su actividad cuando la gama alúmina contiene diferentes masas de galio. Así debe considerarse que uno de los principales problemas de los catalizadores de tungsteno soportados en alúmina es su fuerte interacción con el soporte⁴⁴⁻⁴⁸ y su pobre sulfurabilidad; dado que a condiciones típicas de sulfuración solamente el 65% del WO₃ es transformado en su sulfuro correspondiente (WS₂).⁴⁹⁻⁵¹ Algunos estudios en la literatura demuestran que la adición de aditivos a la alúmina disminuye las interacciones del tungsteno con el soporte permitiendo así una mejor sulfuración.⁵⁰⁻⁵² En ese mismo contexto podemos suponer que el galio modifica de manera positiva la interacción del tungsteno con el soporte permitiendo su mejor sulfuración y en consecuencia incrementaría el número de vacantes aniónicas insaturadas.

Las pruebas catalíticas en continuo nos indican, al igual que en los catalizadores xNiMoS y xCoMoS, que la presencia de galio provocan una mejor estabilidad catalítica de los catalizadores xNiWS. La explicación de este efecto iría en el mismo sentido previamente expuesto en esta discusión.

Por otra parte, los resultados de selectividad obtenidos en las pruebas catalíticas en el reactor batch aportan información que, en principio, son consistentes con las hipótesis antes expuestas. Como se ha discutido anteriormente, la HDS del 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos vías de reacción la DDS y la HID. Adicionalmente, para que el análisis de productos de reacción sea más explícito, la selectividad se divide en tres partes (al igual que en las secciones anteriores): (i) productos desulfurados producidos por la vía de hidrogenación (S_{HID}), (ii) productos parcialmente hidrogenados no desulfurados (S_{DMHN}) y (iii) productos desulfurados generados por la vía de desulfuración directa (S_{DDS}). Esto nos permite seguir la evolución de la selectividad con mayor precisión tal como se muestra en la Tabla 3.7, en donde se puede observar que la ganancia en actividad se debe básicamente a que hay una menor producción de las moléculas parcialmente hidrogenadas (S_{DMHN}) o que éstas son transformadas rápidamente por la vía de hidrogenación en productos subsecuentes según el Esquema 3.2.

El catalizador 0.6NiW aumenta su selectividad hacia la ruta de hidrogenación (S_{HYD}) en 20% y la S_{DDS} en 0%. Por el contrario, los catalizadores más activos (1.2NiW y 1.8NiW) aumentan la S_{DDS} en 20% y la S_{HID} en sólo 10%; los catalizadores 2.9NiW y 5.9NiW no varían su selectividad con respecto al NiW. La incertidumbre experimental es de 10%, por lo que podemos suponer que la variación de selectividad entre la DDS y la HID (S_{DDS}/S_{HID}) no es muy significativa. En consecuencia creemos que el incremento en la actividad estará relacionado con una mayor participación del promotor en la decoración de las láminas de WS_2 y/o una mayor sulfurabilidad del WO_3 .

Si se considera la selectividad de forma estricta, la selectividad hacia la hidrogenación será la suma de las selectividades de los productos parcialmente hidrogenados y de los productos desulfurados hidrogenados ($S_{HID}+S_{DMHN}$). La relación gráfica entre la selectividades de desulfuración directa (S_{DDS}) y la selectividad total de hidrogenación ($S_{HID}+S_{DMHN}$) muestra cambios sensibles, según se puede observar en la Figura 3.24. En donde los dos catalizadores más activos muestran un incremento hacia la vía de desulfuración directa. Por lo tanto, creemos que estos catalizadores (1.2NiW y 1.8NiW) presentan una mayor cantidad de fases "NiWS" tipo II, de manera análoga al "CoMoS-II".

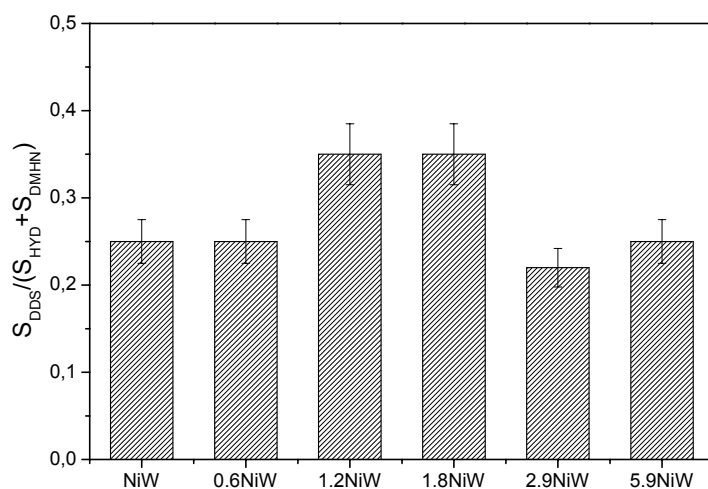


Figura 3.24. Variaciones de la relación de selectividades de los catalizadores NiW.

Como conclusión, se considera que la causa principal del incremento en la actividad de los catalizadores NiMoS, CoMoS y NiWS se debe a modificaciones en las interacciones de los metales Mo, W, Co y Ni con el soporte lo cual podría impactar de manera directa sobre la interacción de estos metales con el soporte y sobre la interacción entre ellos mismos. Para dar paso a la caracterización de los catalizadores creemos conveniente aplicar todas las técnicas disponibles, evidentemente, sobre los catalizadores más atractivos para incrementar la HDS profunda, sin embargo creemos que la caracterización de los catalizadores menos activo sería de gran ayuda para poder elaborar un marco que coadyuve a la confirmación o negación de las hipótesis hasta ahora expuestas.

Bibliografía

1. D.R. Kilanowski, H. Teeuwen, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, G.C.A. Schuit, H. Kwart, *J. Catal.* 55 (1978) 129.
2. M. Houalla, D.H. Broderick, A.V. Sapre, N.K. Nag, V.H.J. de Beer, B.C. Gates, H. Kwart, *J. Catal.* 61 (1980) 523.
3. M.J. Girgis, B.C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30 (1991) 2021.
4. A. Ishihara, H. Tajima, T. Kabe, *Chem. Lett.* 4 (1992) 669.
5. T. Kabe, A. Ishihara, H. Tajima, *Ind. Eng. Chem. Res.* 31 (1992) 1577.
6. T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, *Appl. Catal. A* 97 (1993) L1.
7. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 131 (1995) 143.
8. X.L. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 35 (1996) 2487.
9. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, *Hydrotreatment Catalysts*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, (1996).
10. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170 (1997) 29.
11. T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian, *Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation*, Kodansha, Tokyo, Wiley-VCH, Weinheim, (1999).
12. F. Bataille, J.L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, *J. Catal.* 191 (2000) 409.
13. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417.
14. S.K. Ihm, S.J. Moon, H.J. Choi, *Ind. Eng. Chem. Res.* 29 (1990) 1147.
15. M. Nagai, T. Kabe, *J. Jpn. Petrol. Inst.* 23 (1980) 82.
16. G.H. Singhal, R.L. Espino, J.E. Sobel, *J. Catal.* 67 (1981) 446.
17. M. Vrinat, L. De Mourgues, *J. Chim. Phys. Chim. Biol.* 79 (1982) 45.
18. E. Olguin Orozco, M. Vrinat, *Appl. Catal. A: General* 170 (1998) 195
19. L.S. Byskov, J.K. Nørskov, B.S. Clausen, H. Topsøe, *J. Catal.* 187 (1999) 109.
20. H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, *J. Catal.* 212 (2002) 33.
21. S. Helveg, J.V. Lauritsen, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 84 (2000) 951.

22. J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, and F. Besenbacher, *J. Catal.* 197 (2001) 1.
23. J. Mijoin, G. Perot, F. Bataille, J.L. Lemberton, M. Breysse, S. Kasztelan, *Catal. Lett.* 71 (2001) 139.
24. D.D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, *Adv. Catal.*, 42 (1998) 345.
25. M. Macaud, A. Milenkovic, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 193 (2000) 255.
26. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 221 (2004) 11.
27. M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 224 (2004) 278.
28. X.L. Ma, K. Sakanishi, T. Isoda, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 34 (1995) 748.
29. B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
30. T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 150 (1997) 1.
31. R. Prins, V.H.J. de Beer, G.A. Somorjai, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 31 (1989) 1.
32. J. Grimblot, *Catal. Today* 41 (1998) 111.
33. J. Miciukiewicz *Appl. Catal.* 49 (1989) 247.
34. R. Candia, O. Sorensen, J. Villandsen, N. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim Belg.* 93 (1984) 763.
35. E. Furimsky, F.E. Massoth, *Catal. Today* 52 (1999) 381.
36. J. van Dorn, J.A. Moulijn, G. Djega-Mariadassou, *Appl. Catal.* 63 (1990) 77.
37. N. Yueqin, Z. Jingling, Z. Yan, W. Jifeng, in: B. Delmon, G.F. Froment (Eds.), *Catalyst Deactivation*, Elsevier, Amsterdam (1994).
38. Y. Yokoyama, N. Ishikawa, K. Nakanishi, K. Satoh, A. Nishijima, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Nomura, *Catal. Today* 29 (1996) 261.
39. H. Makishima, Y. Tanaka, Y. Kato, S. Kure, H. Shimada, N. Matsubayashi, A. Nishijima, M. Nomura, *Catal. Today* 29 (1996) 267.
40. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 211 (2004) 179.
41. T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Appl. Catal. A* 150 (1997) 1.
42. F. van Looija, P. van der Laan, W.H.J. Stork, D.J. DiCamillo, J. Swain, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 1.
43. X. Ma, K. Sakanishi, I. Mochida, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 218.

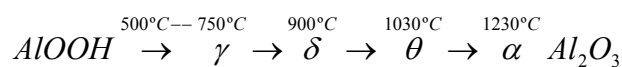
44. K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2094.
45. B. Scheffer, P. Molhoek and J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 11.
46. L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 3700.
47. S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell and N.C. Dispenziere, *J. Catal.*, 92 (1985) 1.
48. I.E. Wachs, C.C. Chersich and J.H. Hardenbergh, *J. Catal.* 13 (1985) 335.
49. H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *J. Catal.*, 196 (2000) 315.
50. M. Sun, T. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, R. Prins, *J. Catal.* 201 (2001) 258.
51. W. Zhang, M. Sun, R. Prins, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 10977
52. A. Benitez, J. Ramirez, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 343.

4.0 Estudio de la Influencia del Galio Sobre la Alúmina

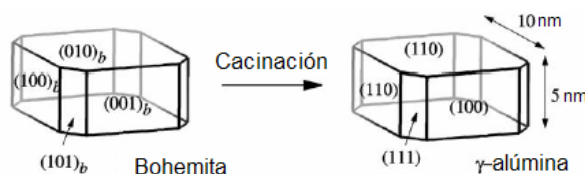
En el inicio de este capítulo se presenta un apunte bibliográfico que expone algunos conceptos generales sobre la fisicoquímica de la solución del nitrato de galio y la naturaleza de los sitios de la gama alúmina con los que presumiblemente este metal puede interactuar durante el proceso de impregnación y calcinación. Como punto de partida se inicia con aspectos generales de la alúmina.

4.1. Apunte bibliográfico

El precursor de la γ - Al_2O_3 , como soporte de catalizadores, es el hidróxido de aluminio (boehmita)¹. La estructura de la boehmita y su descomposición imponen una ruta cinéticamente favorecida hacia α -alúmina (forma del óxido de aluminio termodinámicamente estable) vía la secuencia de óxidos de aluminio de transición²:



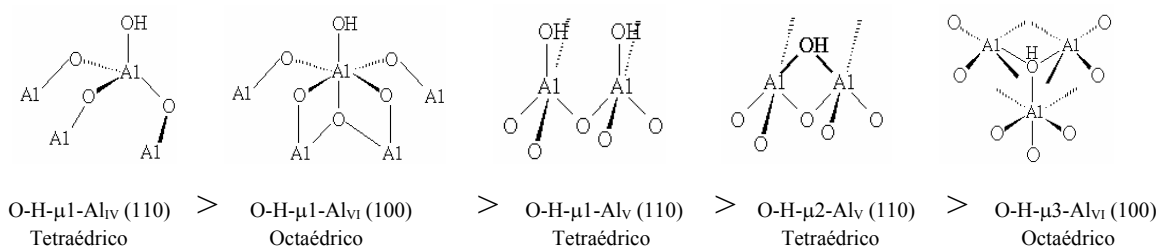
La transición en esta secuencia es topotáctica hasta, probablemente, la fase θ ^{3,4}. Esto implica que la naturaleza de los planos y el área superficial están relacionadas con el óxido precursor. Análisis cristalográficos muestran que existe una relación precisa entre la superficie de la boehmita y de la γ - Al_2O_3 .⁵ La forma de un nanocrystal de boehmita es hexagonal y la alúmina hereda esta forma geométrica (esquema 4.1).



Esquema 4.1. Transformación de nanopartículas de boehmita en γ - Al_2O_3 .

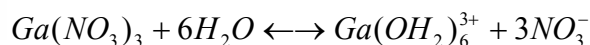
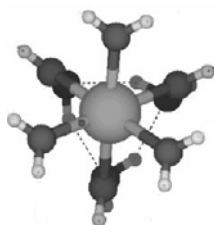
Por otra parte, la γ - Al_2O_3 es conocida por tener una estructura tipo espinela AB_2O_4 ,⁶ en donde A y B se reemplazan por el aluminio con diferentes coordinaciones, la red del oxígeno es tipo fcc (cúbica centrada en las caras). Si se utiliza la indexación cristalográfica tipo espinela tendremos: la superficie (100) que exhibe una subred cuadrada de átomos de oxígeno,

la superficie (110) con forma rectangular y la superficie (111) con forma hexagonal⁵. La superficie (110) predomina con el 74% del área total, seguida por las superficies (100) y (111) con 16 y 10%, respectivamente^{7,8}. Estas tres superficies tiene un comportamiento térmico diferente: la superficie (100) se encuentra totalmente deshidratada a partir de los 330 °C, mientras que la superficie (111) permanece totalmente hidratada a los 530 °C. El comportamiento de la superficie (110) es intermedio: entre 330 y 730 °C la concentración de O-H's nm⁻² disminuye de 11.8 a 3.0. A 450 °C (temperatura de calcinación del galio sobre la alúmina en este trabajo) el número de O-H's nm⁻² es de 6.5. Cabe mencionar que la superficie (110) totalmente hidratada contiene 17.1 O-H's nm⁻². Según un estudio reciente realizado por Digne y colaboradores⁹, las superficies (100) y (110) tienen los siguientes grupos O-H's:



Esquema 4.2. Hidroxilos presentes en diferentes superficies de la alúmina, ordenados de por fuerza ácida (Brønsted). μ representa el grupo terminal del O-H y Al_n es la coordinación del aluminio.

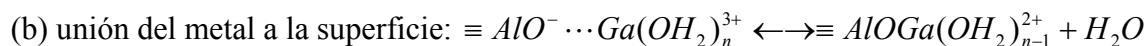
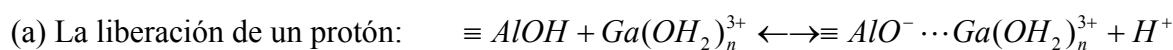
Se ha probado que la fuerza de acidez de Lewis (Al³⁺), generada por de-gasificación a 530 °C, está estrechamente relacionada con la reactividad de los grupos O-H's (Esq. 4.2). Dichas estructuras difieren del modelo clásico de Knözinger¹⁰ que en su tiempo fue la mejor aproximación posible. A partir de esta información y considerando que la interacción de los metales con la alúmina ocurre a través de los grupos O-H's más reactivos,¹⁰⁻¹³ la superficie (111) no se considerará de aquí en adelante.



Esquema 4.3. Modelo estructural del Ga(OH₂)₆³⁺ y ecuación de disociación del nitrato de galio.

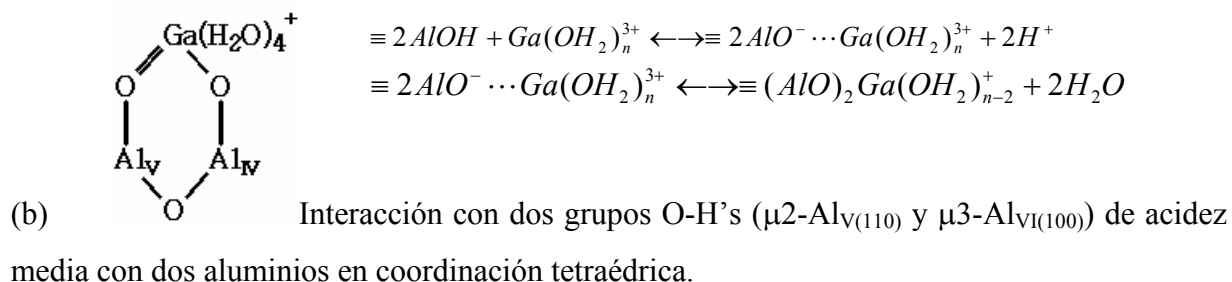
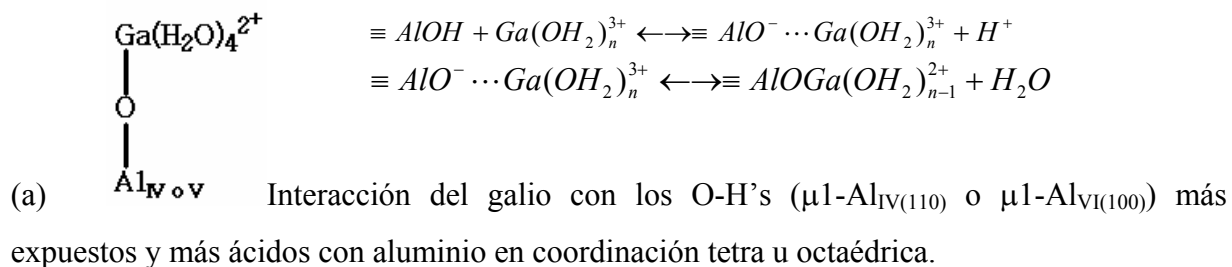
El nitrato de galio en solución genera galio (III) hidratado: hexagalio (III) que en su primera esfera de hidratación tiene una coordinación octaédrica¹⁴ (Esquema 4.3).

Lin y colaboradores¹⁵ han propuesto que la adsorción del $Ga(OH_2)_6^{3+}$ sobre la alúmina se realiza en dos pasos:



Este mecanismo es análogo al mecanismo de sustitución nucleofílica unimolecular (SN1).

Existen dos posibilidades de interacción entre el galio y el aluminio que estarán gobernadas por la acidez de los O-H's de la alúmina y por el mecanismo de adsorción del galio en solución sobre la alúmina:



Después del proceso de calcinación, se ha determinado que el galio tiene una fuerte preferencia por los sitios tetraédricos.^{16,17} Estudios recientes de EXAFS y XANES, realizados por Shimizu y colaboradores,¹⁸⁻¹⁹ demuestran que el galio soportado y calcinado a 550 °C tiene una relación de galio tetraédrico/octaédrico (Ga_t/Ga_o) igual a tres para contenidos menores a 3 wt% del metal. Esta relación disminuye a medida que se aumenta la masa de galio. Los parámetros estructurales indican que las distancia del Ga_t-O (1.7 Å) y del Ga_o-O (1.88 Å) son

muy similares a las distancias del Al_t-O (1.72 Å) y del Al_o-O (1.95 Å) en la alúmina. Lo que indica que el galio se incorpora en la superficie de la alúmina con probables estructuras locales GaO₄ y GaO₆.

4.2 Adsorción de N₂

Las pruebas de adsorción de N₂ muestran que el área superficial por gramo de sólido no presenta variaciones importantes con el incremento del galio. Sin embargo, el área por gramo de soporte puro (γ -Al₂O₃) revela un ligero incremento en el área específica para las muestras con una masa de galio mayor a 2.9 %wt (Tabla 4.1). Para las muestras con bajos contenidos en galio el área específica permanece constante, pero las fluctuaciones a altos contenidos se pueden deber a que existen partículas sobre la superficie con un tamaño tal que no obstruye el acceso a los poros y que aportan cierta área superficial externa.

Tabla 4.1. Propiedades texturales de los soportes preparados.

Soporte	A _{BET} (m ² g ⁻¹ _{-sólido})	A _{BET} (m ² g ⁻¹ _{γ-alúmina})	dp (Å)	Vp (cm ³ g ⁻¹)
γ -Al ₂ O ₃	250	250	109	0.66
0.6Ga/Al ₂ O ₃	251	253	103	0.59
1.2Ga/Al ₂ O ₃	251	254	103	0.58
1.8Ga/Al ₂ O ₃	249	254	104	0.59
2.9Ga/Al ₂ O ₃	260	268	103	0.60
5.9Ga/Al ₂ O ₃	255	271	102	0.61

La propagación de error se estimó en \pm 5%

El volumen de poro (Vp) y el diámetro de poro (dp) son casi constante para toda la serie de soportes Ga/Al₂O₃.

4.3 Caracterización por difracción de rayos-X

En la Figura 4.1, se presentan los perfiles de difracción de tres tipos de óxidos de galio: el primero con una alta cristalinidad corresponde al β -Ga₂O₃ comercial que normalmente se obtiene mediante la calcinación del nitrato de galio [Ga(NO₃)₃*8H₂O] a 1200 °C; el segundo, que se preparó por descomposición del Ga(NO₃)₃*8H₂O a 600 °C, presenta líneas de difracción que corresponden al β -Ga₂O₃ pero con baja cristalinidad que según la literatura corresponde a la fase ε -Ga₂O₃,²⁰ y el tercero, preparado por la descomposición de la misma sal a 450 °C^a, presenta líneas de difracción que corresponden a la gama galia (γ -Ga₂O₃) pobremente cristalizado.

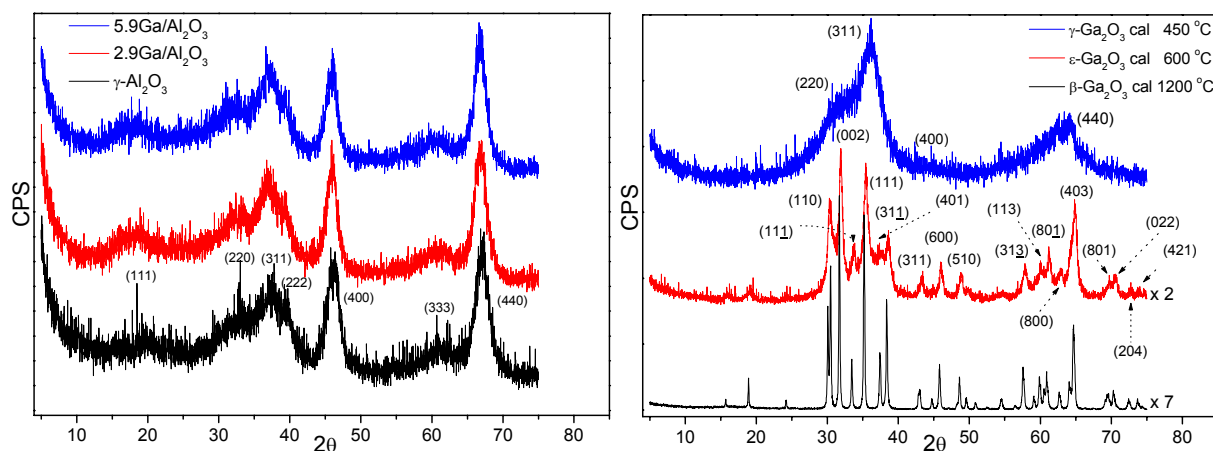


Figura 4.1. Perfiles de difracción del Ga/Al₂O₃ (izq) y del Ga₂O₃ calcinado a tres temperaturas

En la Figura 4.1, se muestra el perfil de difracción de la alúmina. Las líneas de difracción más intensas se encuentran en: $2\theta = 32^\circ, 39^\circ, 46^\circ$ y 67° que corresponden a la difracción de las superficies (220), (311), (400) y (440) respectivamente. A bajos contenidos de galio (<1.8 %wt), la intensidad de los picos de la alúmina no se ven afectados y tampoco se observa la aparición de nuevas líneas de difracción que puedan pertenecer a la difracción de alguna especie γ , ε ó β del óxido de galio.

^a Temperatura de calcinación de los soportes galio/alúmina.

En la Figura 4.1, se observa que a contenidos de galio por arriba del 2.9 %wt existen diferencias sutiles sobre el perfil de difracción de la γ -alúmina. Debido a que estos sistemas presentan una reflexión con señales anchas que están directamente relacionadas con el desorden de la red cristalina, una estimación lo más cuantitativa posible podría ayudarnos a su interpretación. El ajuste de todo el perfil de difracción y la deconvolución de las diferentes zonas cristalográficas se llevaron a cabo con el programa PEAKFIT (Jandel 1991-1995). Se encontró, por prueba y error, que la función simétrica Lorentziana+Gaussiana (Lorentz-Gauss) es la que mejor describe los perfiles de difracción de los sólidos. Los resultados se ilustran en la Figura 4.2, en donde los perfiles están indexados con base en la celda tipo espinela; el valor que corresponde al ancho total a media altura de la Lorentziana+Gaussiana se lista junto a sus correspondientes valores *hkl*, a este parámetro se le llamará como FWHM (acrónimo en inglés de *Full Width Half Maximum*) y se presentan las intensidades relativas en porcentaje.

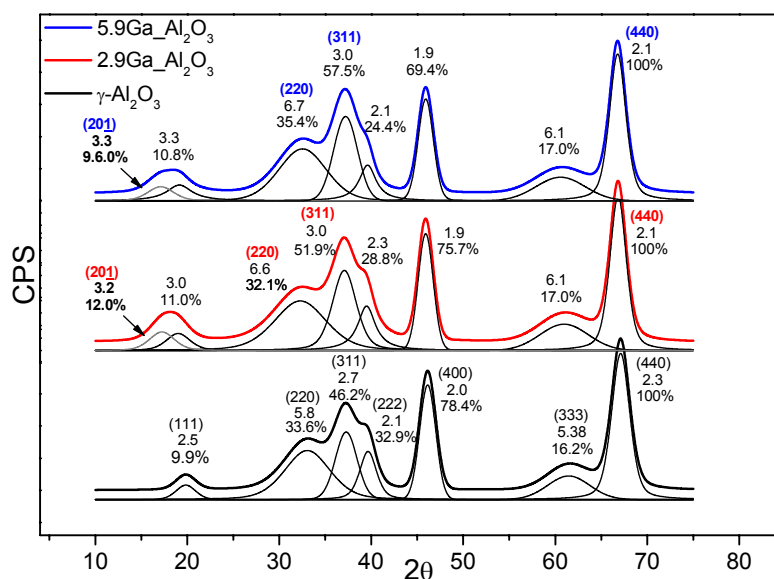


Figura 4.2. Ajuste de los perfiles de difracción de la γ -Al₂O₃ y del Ga/Al₂O₃. Los valores sobre los picos son los *hkl*'s, FWHM y la intensidad relativa (%).

El perfil extraído de la difracción de la gamma alúmina muestra la reflexión típica de las superficies (111), (220), (311), (222), (400), (333) y (440), las principales diferencias se observan en las reflexiones de las superficies (311), (222) y (400). El pico con *hkl* de (311) de la alúmina con una intensidad relativa de 46.2% se incrementa a 51.9% cuando la masa de

galio soportada es de 2.9%, mientras que su FWHM permanece casi constante; este mismo pico incrementa su intensidad a 57.5% cuando la masa de galio presente es de 5.9%. El FWHM de la reflexión con *hkl* (222) permanece constante mientras que su intensidad relativa disminuye de 32.9% a 28.8% y a 24.4% para los soportes con 2.9 y 5.9 %wt de galio, respectivamente. El pico con *hkl* de (400) disminuye su intensidad relativa de 78.4% a 75.7% y a 69.4% con el incremento del galio, sin presentar importantes variaciones en su FWHM.

Por otra parte, la presencia de galio promueve la aparición de un nuevo pico que corresponde a la reflexión de la superficie (201). Si se considera el perfil de difracción de la γ -Ga₂O₃ presentado en la Figura 4.1, se puede observar que el incremento en la intensidad relativa de los picos con *hkl* (220) y (311) de la alúmina, corresponde a la reflexión más intensa de las superficies (220) y (311) de la γ -Ga₂O₃, lo cual implicaría que a altos contenidos puedan existir cristales de γ -Ga₂O₃ (\approx 4 nm) o un ordenamiento de la espinela en la superficie. Lo que resulta de este estudio es que el galio a bajos contenidos está altamente disperso.

4.4 Caracterización espectroscopia de rayos-X (XPS)

Como se ha mencionado en el capítulo uno, la fase activa de los catalizadores típicos de hidrotratamiento se encuentra en estado sulfuro. La técnica de caracterización de XPS permite conocer el estado de oxidación de un elemento y, en algunos casos, obtener información relativa a los efectos electrónicos derivados de interacciones entre un metal y un soporte. Por lo tanto, es posible conocer con esta técnica los efectos de la sulfuración sobre el galio y la interacción de éste con el soporte. Las muestras analizadas fueron: (a) β -Ga₂O₃, (b) α -Ga₂S₃ (comerciales), (c) 5.9Ga/Al₂O₃ después de la calcinación (400 °C) y (d) 5.9Ga/Al₂O₃ después de la sulfuración (400 °C). Para los primeros dos casos, la referencia interna fue el C1s con una energía de enlace (EE) de 284.3 eV. La energía de enlace del Al2p (74 eV) se utiliza para las otras muestras.

En la literatura, generalmente la interpretación de los espectros de XPS para el Ga₂O₃ se realiza a través de la señal Ga3d debido a que ésta es la más intensa. Sin embargo, cuando el galio está soportado en la alúmina existe una superposición entre los espectros que corresponden al Ga3d y al O2s, lo cual introduce un error suplementario al determinar el

centro de la señal Ga3d. Por lo tanto, nuestra interpretación se llevará a cabo usando el nivel Ga2p_{3/2}.

Tabla 4.2. Energía de enlace de los soportes 5.9Ga/Al₂O₃ referidos a la posición Al2p. Las muestras comerciales están referidas a la posición de C 1s.

Muestra	Ga3d (EE, eV)	Ga2p _{3/2} (EE, eV)
^b β-Ga ₂ O ₃	20.5	1118.7
^b α-Ga ₂ S ₃	20.2	1118.4
5.9Ga/Al ₂ O ₃ calcinado	21.1	1119.5
5.9Ga/Al ₂ O ₃ Sulfurado	20.3	1118,5
Ga ₂ O ₃	20.5 ^a	
Ga ₂ O	19.0 ^a	
Ga ^o	18.7 ^a	

^a referencia [16]. ^b comercial. EE: energía de enlace (±0.1 eV)

La Tabla 4.2 enlista los valores de energía de enlace de las dos señales (Ga3d y Ga2p_{3/2}) con el objetivo de comparar con los resultados reportados en la literatura. La energía de enlace de la señal Ga2p_{3/2} de la muestra sulfurada (α-Ga₂S₃) exhibe una diferencia de -0.3 eV (± 0.2) con respecto a la muestra en estado óxido (β-Ga₂O₃). La EE de enlace Ga2p_{3/2} de la muestra óxido soportada (5.9Ga/Al₂O₃) presenta una diferencia de +1.0 eV (± 0.2) con respecto a su similar en estado sulfuro. Por otra parte, la diferencia de energía de enlace (Δ_{EE}) entre el óxido y el sulfuro de las muestras soportadas es mayor que la diferencia entre el óxido y el sulfuro no soportado (másico), dicha variación se debe, tal vez, a una diferencia de carga entre el galio másico (Ga³⁺) y del galio soportado (Ga^{3+δ+}) que experimenta los efectos del soporte. La Δ_{EE} no puede asignarse a otro tipo de óxido de galio porque se ha observado por XRD que la descomposición del Ga(NO₃)₃*8H₂O a 450 °C produce sólo óxido de galio (III). Por lo tanto, la energía de enlace a 1119.5 eV (± 0.1) del Ga2p_{3/2} es asignada a especies Ga^{3+δ+} soportadas y el valor 1118.7 eV (± 0.1) se asigna al Ga³⁺ másico.

Como conclusión, se puede pensar que la diferencia de energía de enlace (Δ_{EE}= 1.0 eV) del Ga2p_{3/2} entre la muestra calcinada y sulfurada es un indicio de que el Ga soportado sobre

la alúmina se sulfura. La diferencia de energía de enlace entre el óxido de galio másico y soportado ($\Delta_{EE} = 0.8$ eV) nos permite pensar que el galio tiene una fuerte interacción con el soporte permitiendo una buena dispersión.

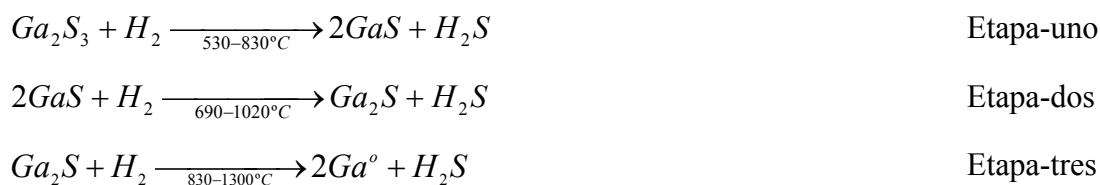
4.5 Análisis de Ga/Al₂O₃ por Reducción a Temperatura Programada (TPR-S)

Con esta técnica se pretende corroborar los resultados obtenidos por XPS y conocer los perfiles correspondientes a los soportes Ga/Al₂O₃ sulfurados a condiciones típicas. En primera instancia, se requiere conocer el perfil de reducción del α -Ga₂S₃ para determinar si a nuestras condiciones experimentales podemos lograr la reducción total del sulfuro de galio, esto como una consecuencia de la falta de estudios de TPR-S reportados en la literatura.

4.5.1 TPR-S de sulfuro de galio (III) másico

El perfil de TPR-S del sulfuro de galio comercial (α -Ga₂S₃) se muestra en la Figura 4.3a. Se observan tres picos importantes entre 550 °C y 1050 °C indicando tres etapas de reducción. Los análisis cuantitativos indican que el grado de reducción del α -Ga₂S₃ es de ca. 74%. Debido a nuestras condiciones experimentales, no fue posible continuar la reducción por arriba de los 1050 °C, aunque con ayuda del programa PEAKFIT (Jandel 1991-1995) se pudo extrapolar razonablemente una línea de confianza que nos permitió completar el perfil de reducción (Figura 4.3b).

Por lo tanto, se sugiere, tomando en cuenta algunos resultados de la literatura,²¹ que la reducción del α -Ga₂S₃ se lleva a cabo en tres etapas, según las ecuaciones siguientes:



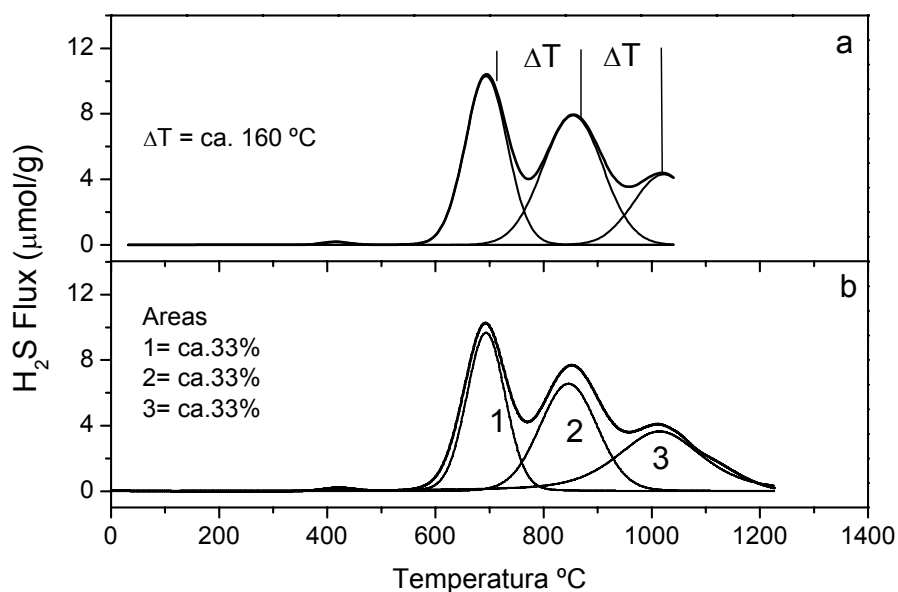


Figura 4.3. Perfiles de TPR-S: (a) reducción experimental del α -Ga₂S₃ comercial y (b) predicción del perfil de reducción total del α -Ga₂S₃ comercial

En el perfil de TPR-S experimental (Figura 4.3a), el pico entre 550 y 830 °C (Etapa-uno) corresponde al 42% del total de H₂S producido (área bajo la curva); el pico entre 690 y 1020 °C (Etapa-dos) representa el 42% del total de H₂S producido, y el pico entre 830 y 1050 °C se ajusta al 16% del H₂S total producido. Se puede observar que la diferencia de temperatura (ΔT) entre cada pico adyacente es de ca. 160 °C.

El perfil de TPR-S en la Figura 4.3b corresponde a la predicción de la reducción de Ga₂S₃ a temperaturas superiores a 1050 °C. Esta estimación se basó en dos principios: (a) cada etapa de reducción del Ga₂S₃ en teoría debe generar 33.3% del H₂S total, y (b) los análisis cuantitativos en la TPR-S y los análisis químicos elementales de azufre por combustión (a 1350 °C sobre los sólidos después de la TPR-S) indican que el H₂S total producido corresponde a la estequiometría del Ga₂S₃ (Err. $\pm 10\%$)

Por otra parte, al generar curvas simétricas (Gaussianas-Lorenzianas) con un área interna de 33% y respetando los intervalos de temperatura experimental, se obtiene un perfil teórico que, desde nuestro punto de vista, es una buena aproximación a la reducción total del Ga₂S₃ bajo nuestras condiciones experimentales.

4.5.2 Galio soportado en alúmina

En la Figura 4.4, se presenta el perfil de reducción de la γ - Al_2O_3 sulfurada a condiciones típicas. Se observa entre los 20 y los 220 °C una producción de H_2S que se ha considerado como la desorción de H_2S fisisorbido. Otra zona de producción de H_2S se encuentra entre 330 y 630 °C, la cual corresponde a la reducción de algunas impurezas o a la reducción de azufre elemental^b producido por la descomposición del H_2S durante la sulfuración, según se ha reportado en la literatura.^{22,23}

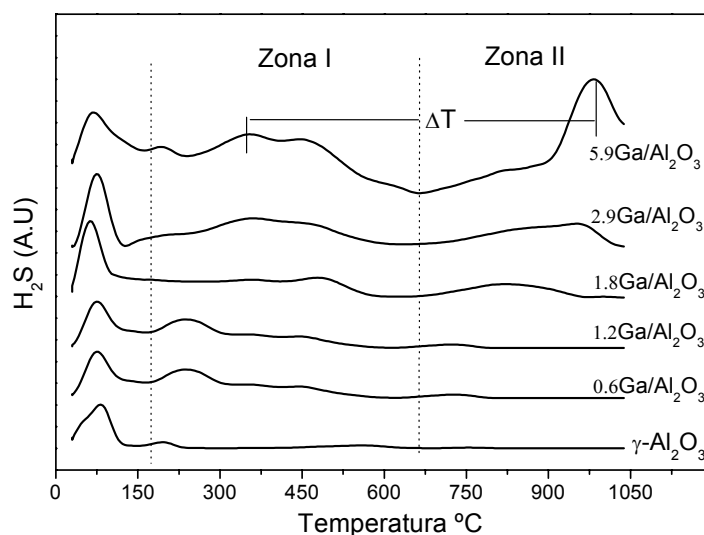


Figura 4.4. Perfiles experimentales de TPR-S de los soportes γ - Al_2O_3 y $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurados.

Los perfiles de reducción del $\text{Ga}/\text{Al}_2\text{O}_3$ con varios contenidos de galio se presentan en la Fig. 4.4, los cuales cambian conforme la cantidad de Ga aumenta: las principales diferencias se observan entre los 230 y 630 °C y entre los 720 y 1050 °C. Como se puede observar, el perfil de reducción del Ga soportado difiere del perfil de reducción del α - Ga_2S_3 másico (conf. Fig. 4.3 y 4.4). En la Figura 4.4 se puede observar que existen dos Zonas de producción de H_2S . La Zona I, entre 180 y 580 °C, la cual aumenta casi linealmente con respecto al contenido de Ga. La Zona II, entre 680 y 1050 °C, la cual a masas mayores a 2.9 wt% de galio muestra una intensidad comparable e incluso mayor que la intensidad de la Zona I.

^b Se ha reportado en la literatura que el azufre elemental sólo se produce en la alúmina pura y éste no se forma cuando hay metales soportados tales como el Ni, Co o Mo.²⁴

En la Tabla 4.3 están reportadas las estimaciones cuantitativas de los perfiles de TPR-S, en donde se puede observar claramente la evolución de la producción de H₂S en cada zona en función de la masa de galio. A partir de estos valores, y considerando también los análisis químicos elementales, se puede estimar la cantidad de galio que fue sulfurado (Err. ±10%). Los resultados nos indican que a 400 °C el galio se sulfura en aproximadamente 30%, para corroborar nuestras estimaciones, se realizó la sulfuración del 5.9Ga/Al₂O₃ a 600 °C. La producción de H₂S por análisis químicos elementales de azufre y por TPR-S fue 2.5 veces superior a la cantidad producida por el 5.9Ga/Al₂O₃ sulfurado a 400 °C dando una sulfuración parcial de 87%.

Tabla 4.3. Producción de H₂S en la TPR-S de los soportes Ga/Al₂O₃ y del sólido α-Ga₂S₃.

Soporte	^a Zona I (μmol.gcat ⁻¹)	^a Zona II (μmol.gcat ⁻¹)	Análisis Quím. (μmol.gcat ⁻¹)	H ₂ S total (μmol.gcat ⁻¹)	^b Sulfuración (%)
γ-Al ₂ O ₃	0	0	0	0	0
0.6Ga/Al ₂ O ₃	19.0	0.50	0	19.5	32
1.2Ga/Al ₂ O ₃	38.2	3.00	0	41.2	23
1.8Ga/Al ₂ O ₃	41.1	24.3	0	65.4	27
2.9Ga/Al ₂ O ₃	60.4	55.0	0	115.4	26
5.9Ga/Al ₂ O ₃	130	133	4	267.0	36
^c 5.9Ga/Al ₂ O ₃	290	294	50	634	87
^d α-Ga ₂ S ₃	-	532	194	726	100

^a. Valores después de la sustracción del H₂S producido por la TPR-S de la alúmina.

^b. Calculado en función del H₂S estequiométrico según la reducción del Ga₂S₃ propuesta en la sección 4.2.

^c. Sulfurado a 600 °C conservando los mismos flujos de H₂S/H₂.

^d. La cantidad analizada corresponde a la masa de galio presente en el soporte 5.9Ga-Al₂O₃. H₂S producido en la TPR-S y en los análisis químicos elementales.

Como conclusión y en conformidad con los resultados de XPS, se puede decir que el galio se sulfura parcialmente a las condiciones típicas de sulfuración y que existen dos tipos de especies sulfuro de galio que se reducen a diferentes temperaturas. Estas especies corresponden al galio en coordinación tetraédrica y octaédrica con el soporte según se ha discutido en el apunte bibliográfico.

4.6 Discusión

Después de la impregnación del galio y calcinación del soporte, las propiedades texturales de la alúmina no cambian, indicando que no existen partículas de galio con el tamaño suficiente para bloquear los poros de la alúmina. Los resultados de XRD a bajas masas de galio son consistentes. Sin embargo, los perfiles de difracción se ven ligeramente modificados a altos contenidos de galio. La explicación más plausible considerando los resultados de XPS y de adsorción de N_2 puede ser: la energía de enlace del galio soportado (5.9 %wt) se encuentra a 0.8 eV por encima de la EE del galio másico, diferencia suficiente para considerar que el galio soportado no forma cristales másicos. Aunque el efecto del tamaño del óxido de metal sobre la energía de enlace en XPS no ha sido reportado, se ha probado que el desarrollo de la interfase TiO_2-SiO_2 modifica la energía de enlace del $Ti2p$ dependiendo del contenido de Ti .²¹ Los valores en el desplazamiento de EE, en el óxido de galio soportado, indican cambios sobre la energía de relajación extra-atómica (*extra-atomic relaxation energy*).^{26,27} En principio, los cambios sobre la energía de relajación del óxido pueden indicar efectos importantes del soporte. Sobre este punto, el trabajo de Shimizu y colaboradores¹⁸⁻¹⁹ puede ayudarnos a la interpretación de nuestros resultados. Los espectros de XANES sobre el galio soportado en SiO_2 muestran que la estructura del Ga_2O_3 sobre SiO_2 es similar al galio octahédrico (Ga_6-O) de la $\alpha-Ga_2O_3$ (estructura *corundum*). Los espectros XANES del Ga_2O_3/Al_2O_3 no se asemejan a los espectros individuales del β o $\alpha-Ga_2O_3$ indicando que existe una fuerte interacción con la alúmina con preferencia sobre los sitios tetraédricos.^{16,17} Los espectros de EXAFS muestran que las distancias de enlace del Ga_T-O y del Ga_O-O permanecen constantes a contenidos menores a 15 %wt de galio ($R_t = 1.70 \text{ \AA}$ y $R_o = 1.88 \text{ \AA}$). Éstas son menores que las distancias de enlace del $\beta-Ga_2O_3$ ($R_t = 1.86 \text{ \AA}$ y $R_o = 2.02 \text{ \AA}$) y muy parecidas a las de la $\gamma-Al_2O_3$ ($R_t = 1.72 \text{ \AA}$ y $R_o = 1.95 \text{ \AA}$).

En consecuencia, en los análisis de XRD, el incremento del pico en 39° (*hkl*, 311) y la disminución del pico en 46° (*hkl*, 400) se atribuye a la incorporación del galio en la superficie de la alúmina formando fase tipo $GaAl_2O_x$ que podría ser muy similar al modelo de espinela superficial propuesto por Hércules y col.²⁸ para el Ni y Co. La formación de esta espinela

superficial puede ser más ordenada que la espinela intrínseca de la alúmina, lo cual pudiera explicar el aumento en la intensidad de la superficie (311).

La temperatura de calcinación de nuestros soportes fue a 450 °C, 100 °C menos que los materiales preparados por Shimizu. Esta diferencia puede modificar la relación de especies tetraédricas y octaédricas del galio. Nuestros resultados de TPR-S demuestran, en primera instancia, que el galio se sulfura parcialmente, tal como lo sugieren los resultados de XPS. En segunda instancia, la técnica nos permitió observar dos zonas de producción de H₂S. Si la Zona I se asigna a la reducción de especies tetraédricas debido a que, entre 0.6 y 1.8 %wt de galio, éstas serán considerablemente mayores que las especies octaédricas, entonces el trazo de la relación Ga_t/Ga_o versus el contenido de galio seguirán una tendencia similar a los resultados de Shimizu, lo que se confirma en la Figura 4.5.

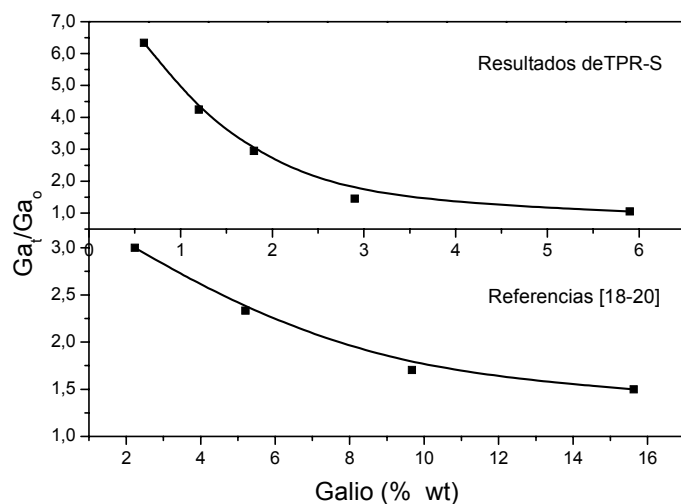


Figura 4.5. Relación de las especies tetraédricas/octaédricas de galio en función del contenido de galio.

Es evidente que no existe comparación entre la precisión de la técnica EXAFS y la TPR-S. Sin embargo, la Figura 4.5 nos muestra que la interpretación de nuestros resultados es consistente con la literatura. Más aún, las interpretaciones de la caracterización realizada sobre los soportes Ga/Al₂O₃ son consistentes entre sí.

Estos resultados nos permiten determinar a nuestras condiciones experimentales que el galio se encuentra bien disperso en la alúmina formando fases tipo espinela con coordinación preferentemente tetraédrica que a 400 °C se sulfuran parcialmente.

Bibliografía

1. X. Krokidis, P. Raybaud, A.E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen and H. Toukhoat, J. Phys. Chem. B 105 (2001) 5121.
2. R.S. Zhou and R.L. Snyder, Acta Crystallographic B47 (1991) 617.
3. B. C. Lippens, J. H. De Boer, Acta Crystallographic 17 (1964) 1312.
4. M. Boudart, Catal. Rev.-Sc. Eng. 27(4) (1985) 515.
5. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P Euzen, H. Toulhoat, J. Catal. 226 (2004) 54.
6. R.W. G. Wyckoff, Crystal Structures; Interscience: New York, (1963)
7. J.P. Beaufils, Y. Barbaux, J. Chem. Phys. 78 (1981) 347.
8. P. Nortier, P. Fourre, A.B. Mohammed Saad, O. Saur, J.-C. Lavalley, Appl. Catal. 61, (1990) 141.
9. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P Euzen, H. Toulhoat, J. Catal. 211 (2002) 1.
10. H. Knözinger, P. Ratnasamy, Catal. Rev. 17-1 (1978) 31.
11. K. Hachiya, M. Sasaki, Y. Saruta, N. Mikami, and T. Yasunaga, J. Phys. Chem. 88 (1984) 23.
12. B. Wehrli, S. Ibric and W. Stumm, Colloids Surf. 51 (1990) 77.
13. K.S. Chang, C.F. Lin, D.Y. Lee, S.L. Lo, T. Yasunaga, J. Colloids Interface Sci. 165 (1994) 169.
14. W.W. Rudolph, C.C. Pye and G. Irmer, J. Raman Spectroscopy 33 (2002) 177.
15. C.F. Lin, K.S. Chang, C.W. Tsay, D.Y. Lee, S.L. Lo and T. Yasunaga, J. Colloids Interface Sci. 188 (1997) 201.
16. A. Camino, M. Lo Jacono and M. Schiavello, J. Phys. Chem. 79 (1975) 243.
17. M.L. Jacono, M. Schiavelo, V.H.J. de Beer and G. Minelli, J. Phys. Chem. 81 (1977) 16.
18. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, Chem. Commun. (1996) 1827.
19. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1542.

20. K. Nishi, K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10190
21. J.C. Hutter, *Nouveau Traité de chimie minérale*. P. Pascal, A. Chrétieu, Y. Trambouze, J.C. Hutter, W. Freundlich (Eds.), Tome IV, Masson et Cie. Paris (1961) p. 669
22. N.K. Nag, D. Frankel, J.A. Moulijn, B.C. Gates, *J. Catal.* 66 (1980) 162.
23. P. Arnoldy, J.A.M. Heijkant, G.D. De Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
24. B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31.
25. S.E. Collins, M.A. Baltanás, J.L. Garcia Fierro, A.L. Bonivardi, *J. Catal.* 211 (2002) 252.
26. C.D. Wagner, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* 60 (1975) 291.
27. C.D. Wagner, A. Joshi, *J. Electron Spectroscopy Relat. Phenom.* 47 (1988) 283.
28. R.L. Chin, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 360.

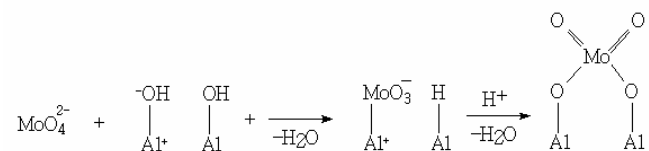
5.0. Estudios de la Influencia del Ga Sobre los Catalizadores de HDT

En este capítulo se estudia sistemáticamente la influencia del galio sobre la fase activa de los catalizadores NiMo, CoMo y NiW. Los resultados de cada técnica de caracterización están acompañados de una discusión simultánea y al final del capítulo se presenta una discusión general que permite elaborar un modelo que intente representar los cambios provocados por el galio sobre la fase activa y su interacción con el soporte. Como punto de partida se inicia con un apunte bibliográfico que pretende presentar, de manera general, las formas más aceptadas de interacción entre la alúmina y los metales de molibdeno, cobalto o níquel durante la preparación y activación de los catalizadores.

5.1. Apunte bibliográfico

La naturaleza de las fases de óxido sobre la alúmina depende del contenido de molibdeno que en solución^a, a partir de la sal de heptamolibdato de amonio, sigue el siguiente equilibrio¹: $(Mo_7O_{24})^{6-} + 4H_2O \leftrightarrow 7(MoO_4)^{2-} + 8H^+$

Se ha determinado que a contenidos de 1 átomo por nm² de metal, las especies predominantes serán los monomolibdatos $(MoO_4)^{2-}$; entre 1-3 átomos por nm² se observa la aparición de especies polimolibdatos $(Mo_7O_{24})^{6-}$; a mayores contenidos (> 4.5 átomos nm⁻²) la superficie de la alúmina se satura, dando paso a cristales MoO₃ máxicos². Se considera que los iones molibdato reaccionan con un O-H básico de la alúmina y con un O-H casi neutro para formar especies tetraédricas (1 átomo nm⁻²). Esta interacción produce:



El primer paso se lleva en solución y el segundo durante la calcinación³⁻⁷. Cuando el contenido de molibdeno está entre 1 y 3 átomos por nm² se forman polimolibdatos bien

^a Otros factores que influyen son el pH, el punto iso-eléctrico del soporte y la temperatura².

dispersos.^{2,8} La fijación de los polimolibdatos es favorecida por la fuerte interacción con el soporte⁹. Es ampliamente aceptado que la sulfuración se lleva a través de especies oxisulfuros para transformarse en cristales más ordenados tipo MoS₂ con un tamaño relativo mayor² (Figura 5.1).

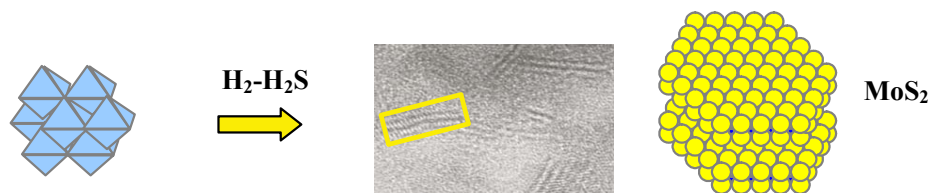


Figura 5.1. Esquema de transformación de la fase óxido a la fase sulfuro desde un punto de vista morfológico para un catalizador con 2.8 átomos por nm² de molibdeno soportado en alúmina (220 m².g⁻¹)¹⁰

La adición del promotor (Co o Ni) genera un incremento remarkable sobre la actividad catalítica del MoS₂. El promotor se sitúa en los bordes de las laminillas de MoS₂ sobre el mismo plano que los átomos de molibdeno, formando la fase mixta “CoMoS” (NiMoS)¹¹⁻¹⁴. Este es el modelo más aceptado y sus detalles se han discutido en el Capítulo I. A pesar de esta fase activa, el Ni (Co) puede estar presente como especies independientes menos activas dependiendo de la cantidad de metal y de la temperatura de calcinación.^{9,13,15,16} Para catalizadores calcinados a 550 °C, se ha observado que aproximadamente el 50% del total del promotor es inactivo. Por lo tanto, el Ni (Co) puede estar presente como NiS (CoS), Ni₃S₂ (Co₉S₈) o como especies NiAl₂O₄ (CoAl₂O₄) tipo espinela.¹⁷ En suma, las especies óxido pueden dividirse en microcristales NiO (CoO y Co₃O₄), iones en coordinación octaédrica, promotor en la fase NiO.MoO₃ (CoO.MO₃) y iones en coordinación tetraédrica que pueden estar en el seno y superficie de la alúmina, éste compuesto es muy difícil de sulfurar a 400 °C.

La adición de un tercer metal puede influenciar la especiación del promotor y a su vez modificar la interacción del molibdeno con el soporte para generar catalizadores con propiedades físicas similares pero más activos. Cimino y Lo Jacono^{18,19} reportaron que pequeñas cantidades de Ga³⁺, Zn²⁺ o Ge⁴⁺ (0.6%) modifican la especiación del Ni y Co (1.2%) hacia sitios octaédricos. Sin embargo, al modificar los porcentajes, la especiación del Ni o Co (>1.2%) se dirige hacia sitios tetraédricos. Cabe mencionar que la temperatura de calcinación utilizada es de 600 °C durante 24 h. Magnus y et al.,¹⁷ han demostrado que a temperaturas de

400 °C de calcinación el efecto del tercer metal (Zn^{2+}) es diferente, es decir que la especiación se desplaza hacia coordinaciones octaédricas. Por otra parte, se ha probado que al galio sobre la alúmina promueve la formación de especies $CoMoO_4$ cuando la impregnación del Co y del Mo es simultánea.^{18,19} No obstante, no se han encontrado trabajos más profundos de caracterización y de actividad sobre el sistema $CoMo/Ga/Al_2O_3$.

5.2. Caracterización de los catalizadores $NiMo/Ga/Al_2O_3$

5.2.1. Adsorción de N_2

La Tabla 5.1 enlista los valores de las áreas específicas de los catalizadores NiMo. El área original de la alúmina ($250 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) disminuye aproximadamente 35 unidades de área cuando se impregnan los metales níquel y molibdeno, esta disminución es casi constante para el resto de los catalizadores, a excepción del catalizador con la mayor masa de galio. Sin embargo, el área por gramo de soporte puro ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) permanece casi constante, las fluctuaciones en los valores se ubican dentro del error estimado de la técnica ($\pm 10\%$)

Tabla 5.1 Propiedades texturales de los soportes preparados.

Catalizador	$A_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1} \text{-sólido})$	$A_{BET} (\text{m}^2 \text{ g}^{-1} \gamma\text{-alúmina})$	$dp (\text{Å}^\circ)$	$V_p (\text{cm}^3 \text{ g}^{-1})$
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	250	250	109	0.66
NiMo	213	239	102	0.55
0.6NiMo	218	246	100	0.49
1.2NiMo	220	250	100	0.50
1.8NiMo	219	250	100	0.52
2.9NiMo	215	248	98	0.43
5.9NiMo	196	234	96	0.44

El volumen de poro (V_p) y el diámetro de poro (dp) no muestran variaciones importantes entre los catalizadores NiMo.

5.2.2. Caracterización por difracción de rayos-X

En la Figura 5.2a se presentan los perfiles de difracción de los catalizadores NiMo con diferentes contenidos de galio. El catalizador NiMo (0 %wt Ga) presenta señales anchas a lo largo de todo el perfil de difracción que corresponden básicamente a las señales de reflexión de la gamma alúmina (ver sec. 4.3); no se observan líneas de XRD de molibdeno o NiMoO₄ debido a que el diámetro de partícula se encuentra por debajo del límite de detección de la técnica (4 nm). La difracción de los catalizadores con 0.6 y 1.2 %wt de galio no muestra ninguna variación con respecto a la del NiMo, las intensidades relativas de los picos son prácticamente las mismas para los tres primeros catalizadores. Sin embargo, los catalizadores con masas mayores a 1.8 %wt de galio presentan ciertas variaciones sobre todo en la reflexión de las superficies (311), (220) y (400) que están resaltadas en negritas en la Figura 5.2a.

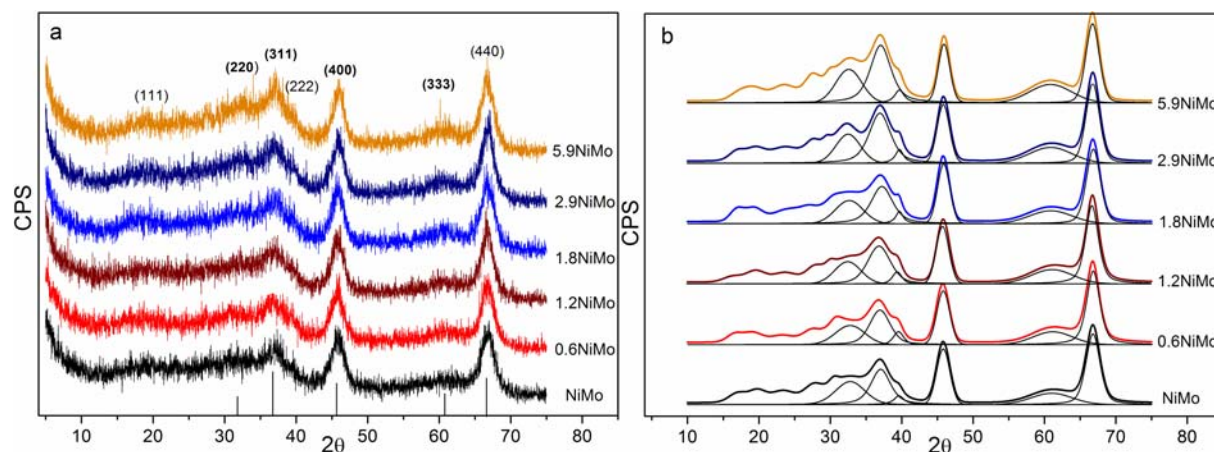


Figura 5.2. (a) Perfiles de difracción de los catalizadores NiMo/Ga/Al₂O₃, las líneas en la base representan las líneas de difracción del NiO y/o de NiAl₂O₄. (b) Ajuste de los perfiles de difracción NiMo

Las reflexiones (220), (311) y (400), también corresponden a la difracción del aluminato de níquel (NiAl₂O₃)²⁰ y del óxido de níquel (NiO)^{21,22} y es difícil establecer la especie química y la fase estructural, basados en la caracterización de XRD, debido a que tanto el NiAl₂O₃ como el NiO tienen una estructura cúbica tipo espinela con difracciones casi idénticas. Hay que recordar también que la variación sobre las superficies (311) y (400) también se observa en los sólidos xGa/Al₂O₃.

Con el objetivo de hacer una interpretación más clara, siguiendo el mismo protocolo utilizado para los soportes Ga/Al₂O₃, se realizó una estimación cuantitativa para todo el perfil de difracción tal como se muestra en la Figura 5.2b y que genera los valores reportados en la Tabla 5.2. Las reflexiones entre $\theta = 20^\circ$ y $\theta = 30^\circ$ corresponden a la zona de difracción de las especies molibdeno que se encuentran bien dispersas² y sobre las cuales no se observa variación alguna.

Tabla 5.2. Valores obtenidos a partir de la deconvolución de los perfiles extraídos de la difracción de los catalizadores NiMo.

<i>hkl</i>	NiMo		0.6NiMo		1.2NiMo		1.8NiMo		2.9NiMo		5.9NiMo	
	FWHM	Int	FWHM	Int	FWHM	Int	FWHM	Int	FWHM	Int	FWHM	Int
220	4.8	29	4.8	28	4.9	28	4.5	31	4.1	37	4.2	41
311	3.2	50	3.4	47	3.7	48	3.6	50	3.6	63	3.4	73
400	2.2	79	2.1	73	2.1	73	2.0	76	2.1	73	1.9	74

Int: Intensidad relativa en porcentaje (%).

FWHM: Ancho total a media altura.

Según la Tabla 5.2, las variaciones más importantes en intensidad relativa se encuentran en las reflexiones que coinciden con la difracción de las especies del níquel. Este efecto solo se observa para los catalizadores con mayor contenido de galio.

A partir de los resultados anteriores se puede pensar que la presencia del galio modifica la interacción del Ni con la superficie del soporte, provocando ligeras modificaciones en los perfiles de difracción de la γ -Al₂O₃. Estas modificaciones tal vez sean producto de un cambio en la especiación de los iones níquel. Si consideramos que el galio ocupa sitios tetraédricos superficiales de la alúmina se podría pensar que el Ni²⁺ ocupará sitios octaédricos.

Para disminuir la incertidumbre de las interpretaciones anteriores se realizaron estudios de XRD sobre el sistema Ni/Al₂O₃ (Ni/Ga/Al₂O₃) preparado según el protocolo experimental.

La Figura 5.3a muestra los perfiles de difracción del níquel soportado en alúmina con diferentes masas de galio. Las reflexiones con *hkl* (311) y (400) son las que presentan las diferencias más notorias. Los sólidos con bajo contenido en galio no presentan variaciones importantes. Por el contrario, los sólidos que tienen altos contenidos de galio presentan

diferencias significativas. En la Figura 5.3b se observa que la intensidad relativa de la reflexión (311) es ligeramente mayor a medida que el galio se incrementa sin variar su FWHM, mientras que la intensidad relativa de la reflexión (400) disminuye casi en la misma proporción que la reflexión (311) aumenta.

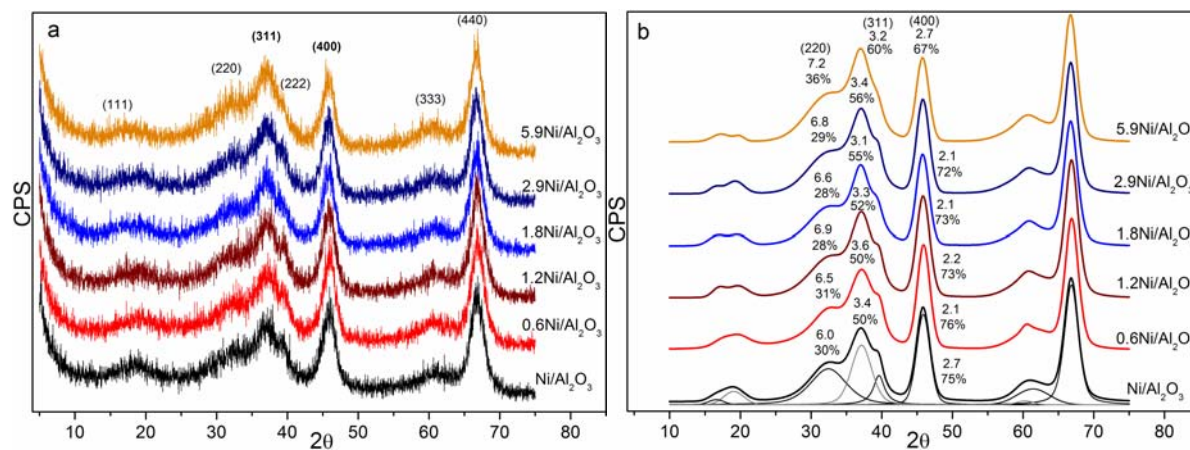


Figura 5.3. (a) Perfiles de difracción de los sólidos Ni/Al₂O₃. (b) Ajuste de los perfiles de difracción.

Como conclusión se puede decir que el efecto más importante del galio se relaciona con especies níquel, debido a que las variaciones en las intensidades relativas de las reflexiones en (311) y (400) son más importantes que las observadas en los soportes Ga/Al₂O₃. Esto implicaría un cambio en la coordinación del níquel que podría provocar modificaciones susceptibles en el arreglo cristalino superficial de la γ -Al₂O₃, principalmente en los planos (311) y (400). Sin embargo, la técnica de XRD no puede aportar pruebas definitivas sobre los cambios en coordinación. Para obtener este tipo de información la técnica de espectroscopía de UV-visible puede ayudarnos determinar estas variaciones.

5.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Visible): NiMo

Los espectros de reflectancia de UV-Visible de toda la serie de catalizadores NiMo se presentan en la Figura 5.4. Debido a que el ion molibdeno (VI) tiene una configuración electrónica d^0 , la única banda de absorción que puede observarse en el rango de UV-Visible es la transferencia de carga del ligante-metal ($O^{2-} \rightarrow Mo^{6+}$) que se encuentra entre los 200 y 400 nm.²³ Como se ha reportado en la literatura,²⁴ las bandas de absorción en 260-280 nm y 300-

320 nm se asignan a las especies aisladas de molibdatos y polimolibdatos, normalmente referidas como especies tetraédricas y octaédricas,²⁵ respectivamente. Se puede observar que al incrementar la concentración de galio no existen variaciones sobre la banda correspondiente a las especies de molibdeno. La banda situada en los 400 nm presenta ligeros desplazamientos hacia una mayor longitud de onda. Estas modificaciones han sido estudiadas por Fournier y col.²⁵ quienes sugieren que el desplazamiento de esta banda se debe a una modificación en el tamaño de las especies polimolibdatos. Sin embargo, creemos que la variaciones que se observan pueden ser producto del error experimental que conlleva la técnica y no al cambio en el tamaño de las especies polimolibdatos, esto debido a que el desplazamiento no se ve relacionado con el contenido de galio.

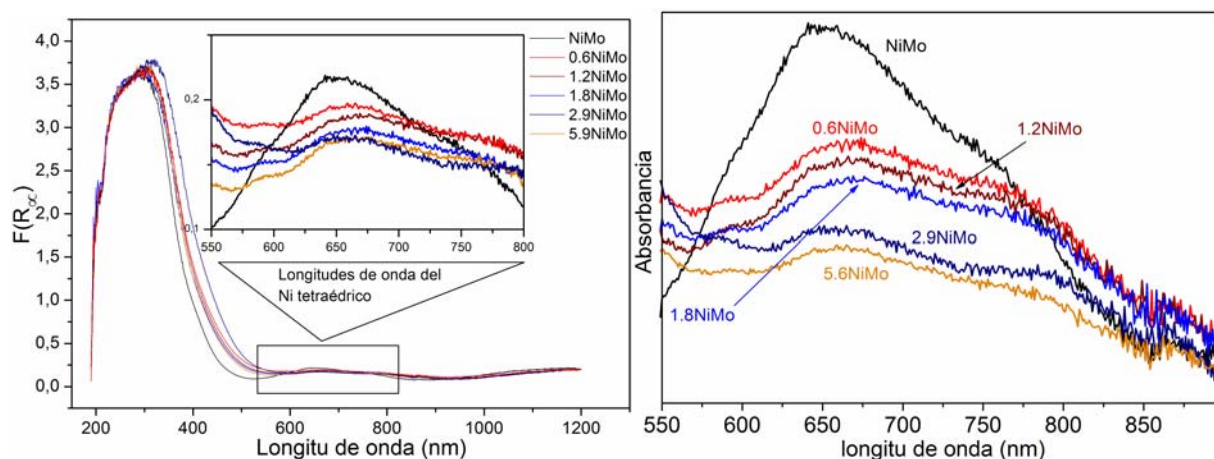


Figura 5.4. Espectro de UV-Visible de los catalizadores NiMo con diferentes masas de galio

En la región visible, se ha asignado que la banda en los 405 nm corresponde a las especies del níquel en coordinación octaédrica ($\text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$), mientras que las bandas con longitudes de onda entre los 590 y 700 nm pueden asignarse a transiciones electrónicas $d-d$ en las especies en coordinación tetraédrica del níquel ($\text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}$).^{18,21} En la Figura 5.4, se puede observar que la absorción de las especies octaédricas del níquel se ve ensombrecida por la señal de las especies molibdeno, por tal motivo no podemos decir, a partir de esta técnica, si las especies $\text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$ varían con la presencia de galio. Sin embargo, se puede apreciar que las bandas de absorción de las especies $\text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}$ varían en su intensidad conforme la masa de galio se incrementa. Esta variación implicaría, por añadidura, que el número de especies inactivas

tipo NiAl_2O_4 se reduce, sugiriendo que el galio recubre ciertos sitios de la alúmina que impiden la interacción del níquel con los iones Al^{3+} en coordinación tetraédrica.

5.2.4. Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X (XPS)

Para el catalizador NiMo en fase sulfuro, la banda del Mo3d está identificada por un doblete con energía de enlace ($\text{Mo3d}_{5/2}$) igual a 228.7 eV (± 0.1) (Figura 5.5a), esta posición no varía con la presencia de galio (Tabla 5.3). También se observa la doble señal correspondiente al Mo^{5+} , indicando la existencia de especies oxisulfuro, las cuales disminuyen ligeramente a bajas concentraciones de galio y después parecen incrementarse cuando la masa de galio aumenta.

En la Figura 5.5 se puede observar la banda del azufre 2s, la posición de su máxima energía de enlace se encuentra en los 226.0 eV (± 0.1) y ésta no varía con la presencia de galio. Sin embargo, el ancho total a media altura (FWHM) correspondiente al catalizador NiMo de referencia varía de 2.55 a 2.92 y a 2.83 para los catalizadores 0.6NiMo y 5.9NiMo, respectivamente, lo cual indica que existe una mayor cantidad de azufre para los catalizadores con galio. Normalmente, el área bajo la curva correspondiente al azufre 2s se establece a partir de la señal del azufre 2p que se caracteriza por tener un pico fino con una energía de enlace de 161.6 eV (± 0.1), lo cual facilita la deconvolución del doblete perteneciente al Mo. No obstante, cuando hay galio presente existe una superposición entre el S2p y el Ga3d, haciendo menos precisa la identificación del área y centro de la señal correspondiente al azufre 2p.

Para el catalizador NiMo de referencia, la banda que identifica al Ni2p tiene su nivel máximo de energía de enlace en 853.9 eV (± 0.1). Para el catalizador 0.6NiMo la posición máxima se desplaza hacia una energía de enlace mayor (854.1 ± 0.1 eV), mientras que para el catalizador 5.9NiMo se observa un claro desplazamiento de la línea Ni2p hacia una menor energía de enlace (853.6 eV ± 0.1) (Figura 5.5). Para todos los catalizadores, los resultados de la deconvolución del espectro en la región de Ni2p revelan una pequeña banda que corresponde a NiO con una energía de enlace de 857 eV.²⁶ Se observa la presencia de un pequeño satélite con una energía de enlace de 859.5 eV que se asigna al aluminato de níquel (NiAl_2O_4).^{27,28} El tamaño de este pico disminuye con el aumento del galio. El desplazamiento de la EE del Ni2p y la disminución del tamaño del pico a 859.5 eV, nos permite considerar

que algunos sitios de la alúmina que tienen interacciones químicas con el níquel, formando NiAl_2O_4 , están ocupados por las especies de galio permitiendo que el níquel esté más libre y fácil de sulfurar. Este fenómeno se observará más adelante en los resultados de TPR-S.

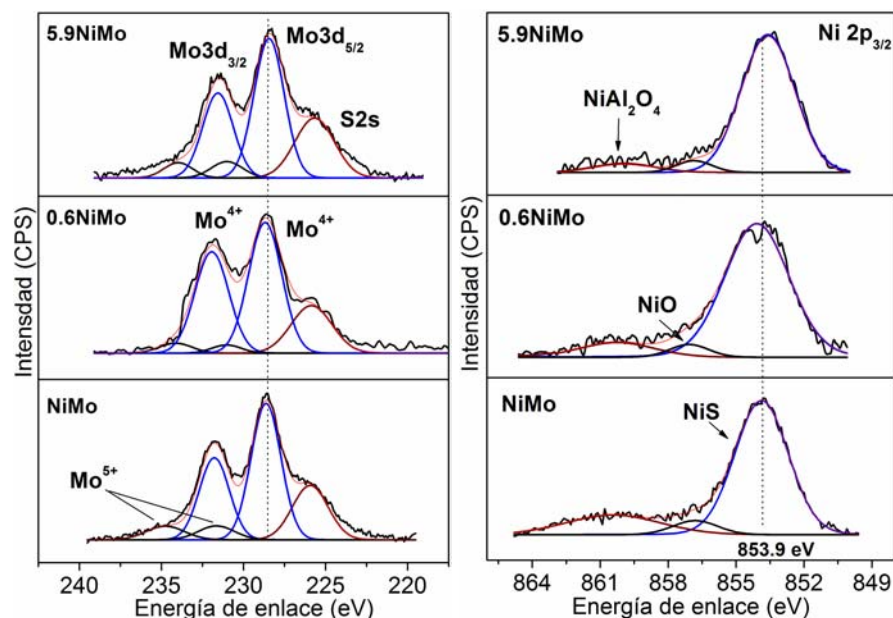


Figura 5.5. Espectros de XPS del Mo3d, S2s y Ni2p3/2. Se incluyen las curvas de ajuste.

Las relaciones atómicas de XPS se estimaron después de una deconvolución apropiada de los espectros. La Tabla 5.3 lista los valores obtenidos para todos los metales impregnados. La interpretación de estos resultados se hará tomando como referencia las relaciones atómicas obtenidas por análisis químicos elementales (AQ), presentados en la Tabla 5.4.

Los análisis químicos muestran que las relaciones atómicas del Ni/Al y Mo/Al son menores que las relaciones obtenidas por XPS para el Mo3d/Al2p y para el Ni2p/Al2p, esto indica que el níquel y molibdeno se encuentran dispersos sobre la superficie del soporte. Por otra parte, se observa que la relación Ni/(Ni+Mo) por XPS es mayor que la determinada por análisis químicos. Hay que recordar que la relación Ni/(Ni+Mo) para la preparación de los catalizadores se estableció en un valor de 0.3. Esto sugiere ligeras diferencias en las concentraciones superficiales de los catalizadores estudiados.

Tabla 5.3. Energías de enlace y relaciones atómicas por XPS de los metales impregnados sobre la alúmina.

Muestra	Mo3d (eV)	Ni2p _{3/2} (eV)	Ni2p _{3/2} /Al2p	Mo3d/Al2p	Ga2p _{3/2} /Al2p	Ni/(Ni+Mo)
NiMo	228.7	853.9	0.037	0.075	0	0.33
0.6NiMo	228.7	854.1	0.053	0.083	0.021	0.38
5.9NiMo	228.6	853.6	0.047	0.093	0.055	0.31

Tabla 5.4. Relaciones atómicas por análisis químicos elementales (ICP-OES).de los metales impregnados sobre la alúmina.

Muestra	Ni/Al	Mo/Al	Ga/Al	Ni/(Ni+Mo)
NiMo	0.030	0.068	0	0.308
0.6NiMo	0.030	0.069	0.006	0.302
5.9NiMo	0.032	0.072	0.068	0.307

Para el catalizador 0.6NiMo se observan cambios importantes sobre las relaciones atómicas por XPS. La relación Ni2p_{3/2}/Al2p es considerablemente mayor que la estimada por análisis químicos implicando que existe una mayor cantidad níquel en la superficie y por ende una mayor dispersión. En el caso del molibdeno la diferencia entre las dos relaciones atómicas es menos importante que la del níquel pero de cualquier forma se observa el efecto positivo del galio sobre la dispersión del molibdeno. Se puede observar que el aumento del níquel en la superficie modifica considerablemente la relación atómica Ni/(Ni+Mo) permitiendo, tal vez, una mayor interacción entre las especies NiS con los laminillas del MoS₂ dando paso a la fase NiMoS. Esto se vio reflejado en el aumento en la actividad en las reacciones de HDS.

Los resultados que se obtuvieron para el catalizador 5.9NiMo deben de interpretarse con prudencia. Por una parte, los átomos de aluminio presentes en el catalizador disminuyen en aproximadamente 6%, y, por la otra, los átomos de galio en la superficie cubrirán cierto número de átomos de aluminio. Esto, en principio, modifica las relaciones atómicas obtenidas por XPS. Como se mostró en el capítulo II, el por ciento en masa de los metales es constante para todos los catalizadores, sin embargo el por ciento atómico varía tomando como referencia los átomos de aluminio (ver Tabla 5.4).

Para el catalizador 5.9NiMo, la relación atómica de Ni2p_{3/2}/Al2p aumenta con respecto a la relación del NiMo pero disminuye con respecto al 0.6NiMo. Este fenómeno se puede

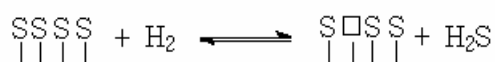
explicar de la siguiente manera: si el galio, como se ha discutido en el Capítulo IV, a altas concentraciones tiene preferencia por los sitios tetraédricos y octaédricos de la alúmina, éste puede promover el aumento de níquel libre en la superficie, generando microcristales de mayor tamaño que no participan en la decoración de las laminillas de MoS₂ y que se encuentran en el límite de detección de la técnica de XRD como se mostró en la sección 5.3. Esto explicaría la menor actividad en las reacciones de HDS. Por otra parte, la relación atómica Mo3d/Al2p del catalizador 5.9NiMo se incrementa en ca. 30% con respecto a la relación atómica de los análisis químicos, lo cual podría ser causado por el cambio en el tamaño de las partículas de molibdeno. Este punto puede ser aclarado más adelante con los resultados de microscopía electrónica de transmisión.

5.2.5. Análisis por Reducción a Temperatura Programada (TPR-S) del NiMo

Como punto de partida y tomando como base algunos trabajos en la literatura²⁹⁻³² se realizó la TPR-S del MoS₂ soportado en alúmina pura para identificar su perfil en ausencia del promotor (Figura 5.6). La deconvolución del perfil se ajustó a cuatro fuentes de H₂S:

El primer pico entre 120 y 225 °C con su máximo a 180 °C (pico-A) se produce principalmente por la desorción del H₂S físisorbido y una pequeña parte del quimisorbido (S_x).

El segundo pico entre 50 y 630 °C con temperatura máxima en 380 °C (pico-B) puede ser asignado al H₂S producido por la recombinación de grupos S-H, por la reacción de H₂ y S-H y por la reacción que puede, tal vez, involucrar H₂ y aniones de azufre superficiales no estequiométricos (S_x) formando H₂S y vacantes aniónicas,^{2,33} como se muestra en la ecuación siguiente.



El tercer pico entre 300 y 1050 °C con máximo en 880 °C (pico-C) se asigna al H₂S producido por la reducción del MoS₂ (tipo-4) altamente disperso y de cristalitos de polimolibdatos con estequiometría casi equivalente a la del MoS₂.^{29,34}

El níquel en el estado óxido soportado en la alúmina se encuentra como: partículas NiO que son fácilmente sulfurables a 400 °C; especies superficiales NiAl₂O₄ en coordinación octaédrica que son parcialmente sulfurables a 400 °C, y especies diluidas NiAl₂O₄ en

coordinación tetraédrica que no son sulfurables a 400 °C, debido a su fuerte interacción con el soporte y a su lenta difusión hacia la superficie a estas condiciones. Por lo tanto, las especies sulfuro presentes en la superficie serán microcristales viz., NiS y especies sulfuradas ultra dispersas (NiO) estabilizadas por uniones Ni-O-Al resistentes a la sinterización y a la reducción.^{29,34} Por supuesto que la reducción de éstas últimas no se lleva a cabo en dos etapas como ocurre para los cristalitas (Ec. 5.1 y Ec 5.2). La primer etapa de reducción ocurre entre los 150 y 320 °C y la segunda entre ca. 300 y 520 °C sin completarse la reducción total a nuestras condiciones experimentales. (ver Figura 5.6).



Con base en el balance de materia podría ser posible determinar la cantidad de sulfuro de níquel disperso en la superficie. Sin embargo, en nuestros experimentos no se pudo llevar a cabo la reducción total del NiS, y si además se considera que la producción de H₂S experimental (470 μmol g⁻¹_{sólido}) supera la producción estequiométrica (408 μmol g⁻¹_{sólido}) de H₂S debido al H₂S desorbido y no estequiométrico (S_x). Luego entonces, la cantidad de níquel disperso no puede ser determinada a partir de nuestras mediciones.

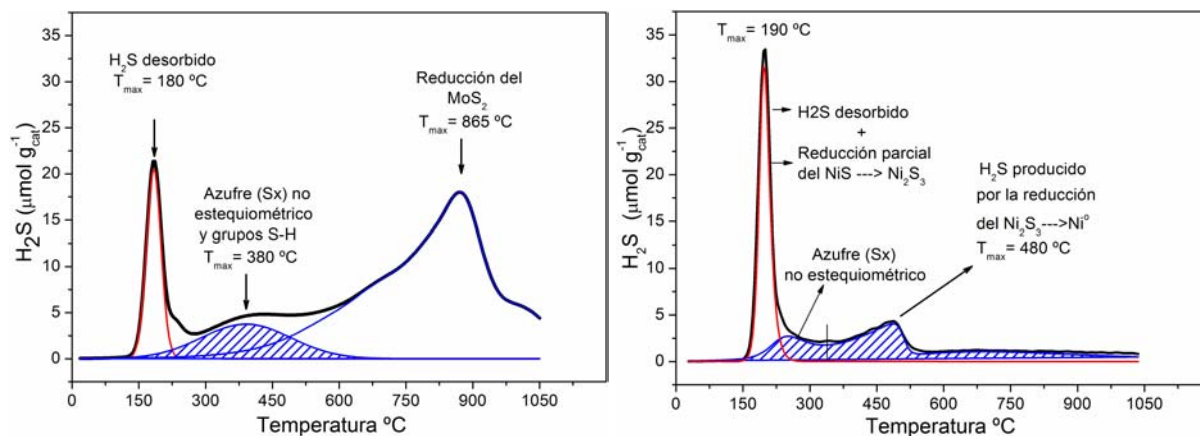


Figura 5.6. Perfiles de TPR-S del Mo soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (izq) y níquel soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a condiciones típicas (der).

En la Figura 5.6 se muestra el perfil de reducción del níquel soportado en alúmina pura. La producción de H₂S (232 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{sólido}}$) entre 150 y 330 °C es mayor que la cantidad calculada (136 $\mu\text{mol g}^{-1}_{\text{sólido}}$) de acuerdo con la etapa-1 de reducción (NiS \rightarrow Ni₃S₂). Por consiguiente, concluimos que esta zona es el resultado de tres fuentes de H₂S: (a) H₂S desorbido (150-250 °C), (b) H₂S producido de la primera etapa de reducción y (c) generado por la reacción de H₂ con especies químisorbidas (150-330 °C), similares al azufre no estequiométrico (S_x) observado en el MoS₂/ γ -Al₂O₃. A partir de las interpretaciones anteriores, se intentarán describir los resultados de TPR-S para los catalizadores NiMo soportados en Ga/Al₂O₃.

La producción de H₂S durante la reducción del galio se superpone con el H₂S producido por la reducción de los catalizadores NiMo sulfurados, aunque la cantidad de H₂S producida por el primero es muy inferior a la producida por el segundo (Conf. Tablas 4.3 y 5.5). En consecuencia, y por simplicidad, se decidió que la deconvolución de los perfiles de TPR-S se hará considerando solamente las especies NiS, MoS₂ y NiMoS. La deconvolución del perfil de la TPR-S del catalizador NiMo de referencia genera cuatro picos a diferencia de los tres generados para el MoS₂/Al₂O₃.

Tabla 5.5. Producción de H₂S durante la reducción de los catalizadores NiMo.

Catalizador	Total ($\mu\text{mol.gcat}^{-1}$)	Pico-I (80-180 °C)	Pico-II (80-660 °C)	Pico-III (350-920 °C)	Pico-IV (400-1050 °C)
NiMo	1737	103	376	434	823
0.6NiMo	1748	101	370	460	816
1.2NiMo	1718	97	354	474	790
1.8NiMo	1727	136	339	477	770
2.9NiMo	1692	118	271	491	762
5.9NiMo	1696	153	253	499	790

En la Figura 5.7, se presenta el perfil del catalizador NiMo. El primer pico entre 80 y 180 °C con su máximo a 120 °C (pico-I) está desplazado ca. 50 °C hacia una menor temperatura con respecto al pico-I del MoS₂/Al₂O₃. Este pico ha sido en algunas ocasiones

relacionado con la actividad del catalizador aunque nosotros pensamos que una buena parte del H_2S producido a estas temperaturas proviene de la desorción del H_2S (tipo-1). Para verificar esta hipótesis sulfuramos dos muestras del catalizador más activo; la primera, después de la sulfuración, se dejó 48 horas en una corriente de N_2 a temperatura ambiente y la segunda se dejó 96 horas. Se observó que el tamaño del pico-A disminuyó proporcionalmente al tiempo bajo el flujo de N_2 (perfiles no mostrados), esto confirma la hipótesis antes mencionada.

El segundo pico entre 80 y 660 °C (pico-II) presenta una mayor producción de H_2S tipo-2 y tipo-3 que la observada en la reducción del MoS_2 .

El pico tres con un máximo entre 350 y 920 °C (pico-III) está situado cerca de la curva de reducción del Ni_3S_2 . Aparentemente, la reducción del Ni_2S_3 se estaría llevando a cabo. Sin embargo, la diferencia de temperatura máxima entre la curva de reducción del Ni_3S_2 y el pico-III es de 150 °C. Se puede pensar que en esta zona se lleva a cabo la reducción de la fase $NiMoS$.

La producción de H_2S entre 400 y 1050 °C (pico-IV) representa la reducción de las especies de MoS_2 . La presencia del promotor no modificó la temperatura máxima de reducción del MoS_2 (878 °C)

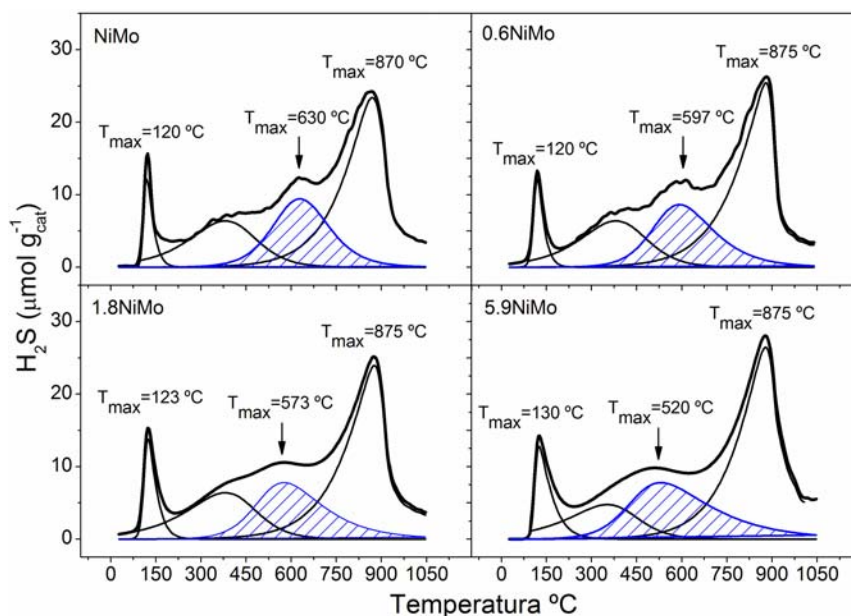


Figura 5.7. Perfiles de TPR-S del catalizador NiMo de referencia y de catalizadores NiMo con tres diferentes masas de galio (0.6, 1.8 y 5.9%wt).

El perfil de la TPR-S del 0.6NiMo es similar al observado para el catalizador NiMo de referencia. El pico-I con máximo en 120 °C no mostró modificación alguna. El Pico-II asignado al H₂S tipo-2 y tipo-3 permanece prácticamente con el mismo perfil y dominio de temperatura comparado con el pico-II del NiMo. El Pico-C muestra un incremento en su área y un desplazamiento de 40 °C hacia una menor temperatura con respecto al NiMo de referencia (Figura 5.7).

En la Figura 5.7 se muestra el perfil de reducción del catalizador 1.8NiMo. El pico-A no muestra cambios importantes, aunque el pico-II disminuye en aproximadamente 7% su área manteniendo el mismo máximo de temperatura. La temperatura máxima del pico-III se desplaza en 60 °C hacia una menor temperatura, pero su área se incrementa en 8%. Sobre el pico-D no se observan cambios remarcables.

El catalizador con el mayor contenido de galio (5.9NiMo) a diferencia de los catalizadores 0.6NiMo y 1.8NiMo muestra cambios importantes sobre casi todo el perfil de TPR-S del NiMo. El pico-II disminuye su área interna en aprox. 28% sugiriendo una pobre producción de H₂S tipo-2 y tipo-3. Para el pico-III, la temperatura máxima continua desplazándose hacia valores menores exhibiendo una diferencia de 110 °C y un incremento en su área de aprox. 15%. El pico-IV muestra una mayor intensidad, comparado con el pico-IV de todos los catalizadores, debido principalmente por el H₂S generado por el galio; su temperatura máxima permanece constante (880 °C).

Como se observa, según los resultados anteriores, el galio afecta principalmente la zona de reducción del Ni y más concretamente la reducción de la fase mixta NiMoS. Para aclarar este punto, se decidió realizar la TPR-S del níquel y del molibdeno por separado. Los metales están impregnados sobre toda la serie de soportes, calcinados y sulfurados según el protocolo experimental.

La Figura 5.8 muestra los perfiles de todos los catalizadores MoS₂/Ga/Al₂O₃ (xMo/Al₂O₃). El perfil de referencia del MoS₂/Al₂O₃ no se ve modificado a bajos contenidos de galio, ni se observan indicios de la contribución de H₂S por la reducción del sulfuro de galio. El catalizador 2.9Mo/Al₂O₃ muestra una pequeña deformación entre 300 y 600 °C con máximo en 400 °C que se acentúa más cuando el contenido de galio se incrementa a 5.9 %wt.

El crecimiento de esta curva coincide con la primera etapa de reducción del galio (según se discutió en el capítulo anterior) y se debería básicamente a la reducción de especies sulfuro del galio (conf. Figuras 4.4 y 5.8). El pico a más baja temperatura permanece sin variación excepto para el catalizador 5.9Mo/Al₂O₃ (+20 °C), esto indicaría que la cantidad de H₂S quimisorbido es mayor que en el resto de los materiales. Un incremento similar se observó sobre el mismo pico en el catalizador 5.9NiMo.

Los perfiles de la TPR-S de los sólidos xNi/Al₂O₃, presentan cambios vinculados a la presencia del galio, sobre todo en la segunda etapa de reducción del NiS. La temperatura máxima (480 °C) de la curva del Ni/Al₂O₃ que representa la reducción de Ni₃S₂ → Ni⁰ se desplaza 52 °C hacia la izquierda según se puede observar en el perfil que corresponde al 0.6Ni/Al₂O₃. Posteriormente, cuando la masa de galio es de 1.2%, la temperatura máxima de esta curva aumenta en 20 °C con respecto al 0.6Ni/Al₂O₃ y disminuye en 20 °C con respecto al Ni/Al₂O₃. A partir del cuarto del perfil correspondiente al sólido 1.8Ni/Al₂O₃, se observa una disminución progresiva de la temperatura máxima hasta alcanzar el valor de 420 °C. También se puede observar que el perfil de los materiales con el mayor contenido de galio se ven modificados por el H₂S producido por la reducción de este metal (conf. Figuras 4.3 y 5.8).

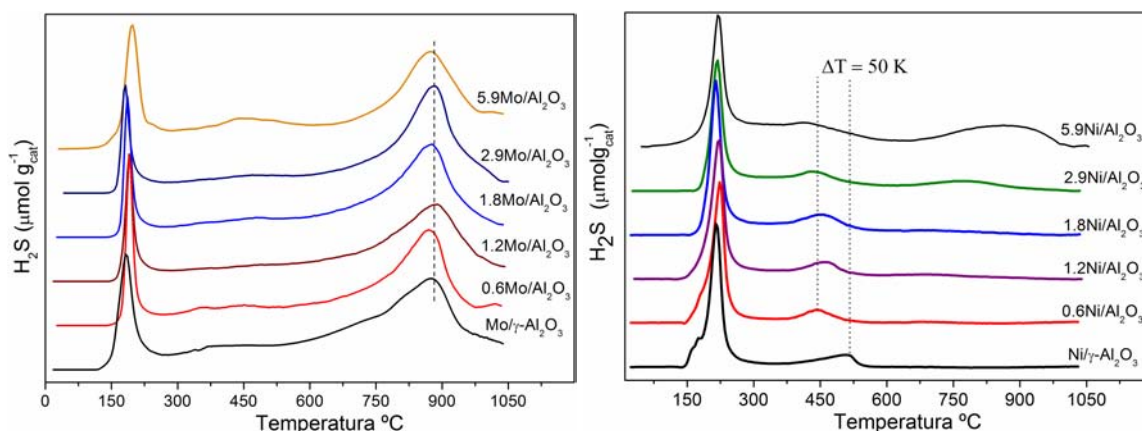


Figura 5.8. Perfiles de TPR-S del catalizador xMo/Al₂O₃ (izq) y del sólido xNi/Al₂O₃ (der) con diferentes masas de galio (0.6-5.9 %wt).

Debido a la complejidad de la TPR-S y la información que de ella podemos obtener, se discuten a continuación estos resultados, lo cual nos permitirá formular algunas conclusiones antes de continuar con el capítulo.

5.2.5.1. Discusión

Los perfiles de TPR-S presentados indican que el pico a 880 °C es producto de la reducción del MoS₂. La altura del pico permanece casi constante en todas las pruebas realizadas, lo que sugiere que la reducción del MoS₂ no se ve significativamente alterada por la presencia del promotor y del galio. Pero si se confrontan los perfiles del MoS₂ y del NiMo, se observa que la forma del pico a 880 °C ha cambiado y además existe una superposición con el pico a 630 °C. Por otra parte, no se observa un pico de reducción independiente que pueda pertenecer al NiS o al Ni₃S₂ indicando que la mayor parte del níquel después de la sulfuración se encuentra en la fase NiMoS. Luego entonces, la superposición entre el pico a 880 °C y el nuevo pico a 630 °C corresponde a la reducción de la fase mixta NiMoS en acuerdo con la literatura.³⁴ Como se ha discutido en la bibliografía, el níquel en la fase NiMoS se sitúa en los bordes de las laminillas de MoS₂. Es de llamar la atención que no se observe un pico de reducción independiente que corresponda al níquel situado en los bordes. La explicación a este comportamiento sería la siguiente: antes de que se alcance la temperatura de reducción de la fase NiMoS, podría llevarse a cabo una sinterización, dando como resultado la formación del Ni₃S₂ y MoS₂, y, en consecuencia, podría ocurrir una fuerte disminución de la fase NiMoS. En conclusión el pico-C corresponde a la reducción del Ni₃S₂ + NiMoS.¹⁷

Cuando se impregna 0.6 %wt de galio en el soporte, el pico-C es particularmente modificado: la temperatura máxima de reducción disminuye en 40 °C y cuando el galio aumenta a 5.9 %wt la diferencia es de 110 °C. Tres posibles escenarios podrían explicar las diferencias remarcables en entre los catalizadores antes discutidos:

(a) Mayor níquel disponible para participar en la decoración del MoS₂, en consecuencia generación de más especies Ni₃S₂ durante la sinterización de la fase NiMoS y, por añadidura, un ligero desplazamiento de la temperatura máxima de reducción (esquema 5.1). Según la literatura, el contenido de níquel hace variar este pico en posición y tamaño³⁴. Esta hipótesis es validada por los resultados de actividad catalítica y de XPS.

(b) Un incremento en el tamaño de los cristales implicaría una segregación de especies NiS y MoS₂ provocando una pobre formación de la fase mixta NiMoS, lo cual se refleja en una disminución importante de la temperatura máxima de reducción (520 °C) del Ni₃S₂ proveniente del NiMoS que se asemeja al segundo pico de reducción (480 °C) del NiS/Al₂O₃ (Ni₃S₂). Los resultados de actividad catalítica y de XPS, concernientes al catalizador 5.9NiMo, también validarían esta hipótesis.

(c) El tamaño de los cristales de MoS₂ puede aumentar a altos contenidos de galio lo cual reduciría automáticamente la cantidad de sitios de borde y esquina de la fase NiMoS modificando la temperatura máxima de reducción de las especies Ni₃S₂ y NiMoS.

Para descartar alguno de estos escenarios, la técnica de microscopía electrónica de transmisión aportará evidencias para formular una hipótesis consistente.

5.2.6. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Las micrografías TEM muestran claramente los bordes de los planos tipo MoS₂ orientados en línea. La Figura 5.9 muestra una micrografía representativa del catalizador NiMo sulfurado. Las láminas están homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la alúmina y la presencia de galio no modifica esta distribución. La estructuras tipo MoS₂ están formadas en pequeñas secciones ordenadas que, en algunos casos, se curvan sugiriendo una fuerte interacción con el soporte.³⁵

Para el catalizador NiMo, el número de apilamiento está entre 1 y 2 con un promedio de 1.7 láminas. La distribución de la longitud de las láminas está principalmente entre 20, 30 y 40 Å, con un promedio de 36 Å de longitud (Figura 5.10). Para el catalizador 0.6NiMo, las láminas también se encuentran homogéneamente distribuidas. El apilamiento está básicamente concentrado en 2 y el resto se distribuye principalmente entre 1 y 3. La distribución de la longitud de las láminas no varía sustancialmente con respecto al NiMo, el promedio de longitud es de 37 Å. El catalizador 5.9NiMo también muestra una distribución homogénea de láminas, según las micrografías. En la Figura 5.10, se observa la distribución del apilamiento

de las láminas que se concentra principalmente en 2 y en 3 con un promedio de 2.1 láminas por cristal. La distribución de la longitud forma una campana tipo Gauss con un máximo en 40 Å, generando un promedio de 54 Å de longitud.

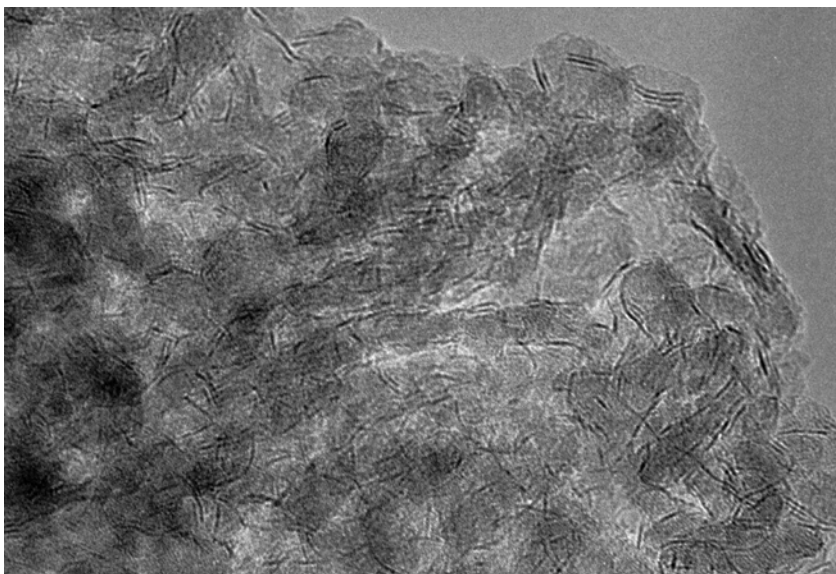


Figura 5.9. Micrografía de TEM. Catalizador NiMo soportado en alúmina (1 cm \approx 10 nm).

De la distribución de apilamiento (Fig. 5.10), se observó un ligero incremento en el apilamiento para los catalizadores con 0.6 y 5.9 %wt de galio. Para el catalizador NiMo, cerca del 50% de los cristales de MoS₂ detectables están presentes como una sola lámina, 35% como láminas dobles y 15% como láminas triples o cuádruples. Para el catalizador 0.6NiMo, una cantidad mayor de láminas se encuentran apiladas: menos del 25% como láminas simples, el 55% como láminas dobles, el 18% como láminas triples y el resto como láminas cuádruples. Para el catalizador 5.9NiMo, la distribución de apilamiento no varía significativamente con respecto al 0.6NiMo: 15% como láminas simples, el 65% como láminas dobles, el 24% como láminas triples y el resto como láminas cuádruples. Estos resultados sugieren que el galio provoca una menor interacción entre las especies molibdeno y el soporte. Con mayor apilamiento y a la misma longitud de laminillas, existen más sitios de borde y de esquina (*edge and corner sites*) lo cual deriva en una mayor actividad según el modelo “CoMoS-II” propuesto por Candia y et al.³⁶ Esta imagen concuerda con los resultados de actividad

catalítica y la caracterización del catalizador 0.6NiMo. Los resultados de actividad del 5.9NiMo son consistentes con la interpretación de los análisis de microscopía, en donde se observa un aumento considerable de la longitud de las laminillas que en consecuencia disminuyen el número de sitios de esquina y de borde, y por añadidura menos sitios promovidos lo cual es coherente con los resultado de XPS.

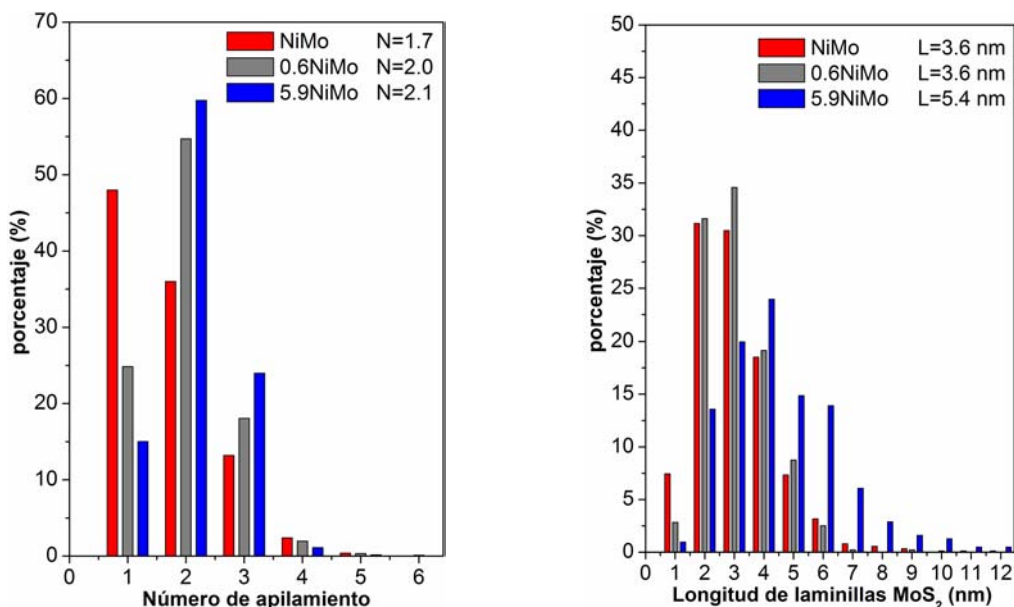
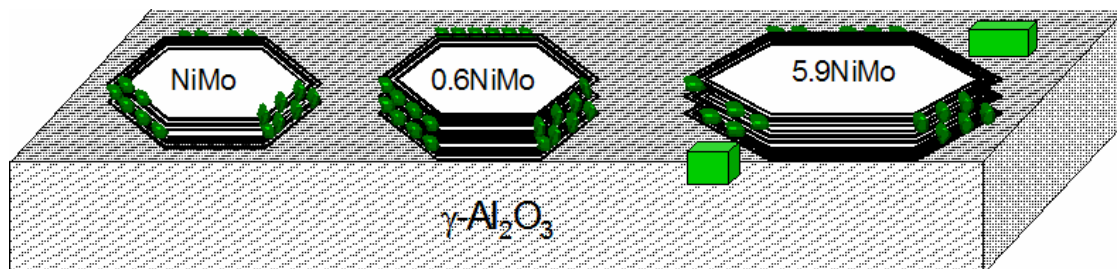


Figura 5.10. Distribución del tamaño de cristalitos de MoS₂ en los catalizadores NiMo, 0.6NiMo y 5.9NiMo. (izq.) número de apilamiento y (der.) longitud de laminillas.

Según los resultados presentados en la Figura 5.10 y las hipótesis planteadas en la discusión de la TPR-S, el Esquema 5.1 representa los efectos del galio a diferentes contenidos. A 0.6 wt% se observa un mayor empilamiento y una mayor promoción de las láminas de MoS₂ por la disponibilidad de níquel tetraédrico. A altas masas, se observa un incremento en la longitud de las láminas MoS₂ que por consecuencia provocan una pobre formación de la fase NiMoS según los análisis de XPS y una segregación de las especies NiS y MoS₂, según los análisis de TPR-S.



Esquema 5.1. Representación simplificada de las laminillas de MoS_2 soportadas en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ decoradas por átomos de níquel.

La Tabla 5.6 reporta las relaciones atómicas obtenidos por Energía de Dispersión por Emisión de Rayos-X (EDX).

Tabla 5.6. Relaciones atómicas por EDX de los catalizadores NiMo

	Mo/Al	Ni/Al	S/(Mo+Ni)	Ni/(Mo+Ni)
NiMo	0.073	0.026	1.552	0.262
0.6NiMo	0.076	0.028	1.624	0.269
5.9NiMo	0.077	0.023	1.985	0.230

Los resultados muestran que gran parte de las láminas de MoS_2 coexisten con las especies níquel resultando en la fase NiMo. La composición atómica sugiere que existe una composición local homogénea para los tres catalizadores NiMo. Sin embargo, la relación atómica por EDX difiere ligeramente de los análisis químicos y de los resultados de XPS.

5.3. Caracterización de los catalizadores CoMo/Ga/Al₂O₃

Debido a la similitud de propiedades fisicoquímicas entre los catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina, muchas de las interpretaciones estarán basadas en la sección anterior. Debido a que las primeras mediciones de área específica de los catalizadores CoMo fueron muy similares a los resultados en los catalizadores NiMo, se consideró que presentar los análisis texturales no nos aportaría información valiosa. Por lo que, esta sección iniciará directamente con los estudios de difracción de rayos-X.

5.3.1. Caracterización por difracción de rayos-X

En la Figura 5.11a se presentan los perfiles de difracción del CoMo con diferentes contenidos de galio. El catalizador CoMo (0 %wt Ga) presenta señales anchas a lo largo de todo el perfil de difracción que corresponden básicamente a las señales de reflexión de la gamma alúmina (sec. 4.3), no se observan difracciones pertenecientes a algunos de los óxidos de metal presentes en la superficie del soporte, lo cual sugiere que no existen partículas mayores a 4 nm indicando que se tiene una buena dispersión. La difracción de los catalizadores con 0.6 y 1.2 wt% de Ga no muestra ninguna variación con respecto a la del CoMo, excepto en la reflexión (400) que disminuye ligeramente (Tabla 5.7). Los catalizadores con masas mayores a 1.8 %wt de galio presentan ciertas variaciones sobre todo en la reflexión de las superficies (311), (220) y (400) (Fig. 5.11a).

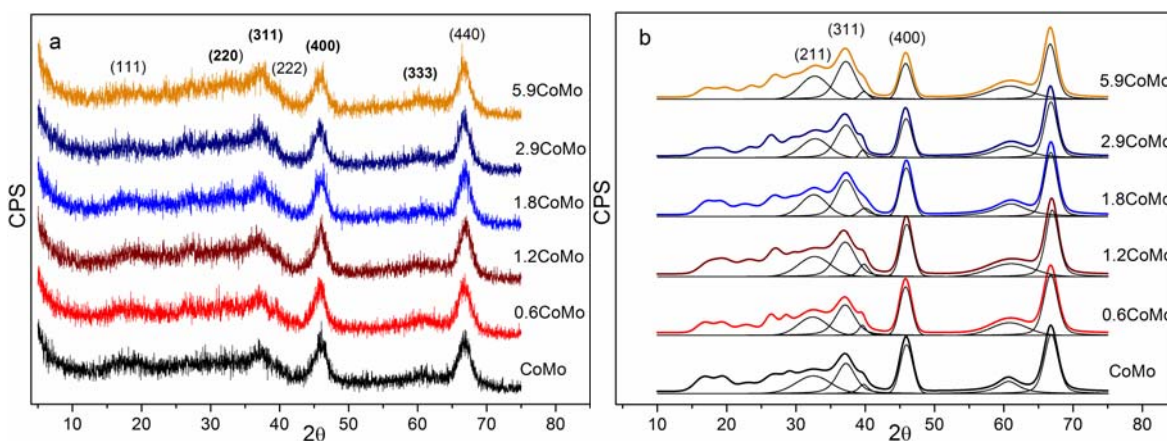


Figura 5.11. (a) Perfiles de difracción de los catalizadores CoMo/Ga/Al₂O₃ (b) Ajuste de los perfiles DRX.

Tabla 5.7. Intensidades a partir de la deconvolución de los perfiles extraídos de la difracción de los catalizadores CoMo.

reflexión	2θ	CoMo	0.6CoMo	1.2CoMo	1.8CoMo	2.9CoMo	5.9CoMo
(211)	32.4°	30	30	30	34	34	42
(311)	37.2°	51	50	52	57	58	68
(400)	45.9°	83	80	78	76	70	65

En la Figura 5.11b, se presentan los perfiles extraídos y la deconvolución de los perfiles de difracción. Las reflexiones entre $\theta = 20^\circ$ y $\theta = 30^\circ$ corresponden a la zona de difracción de las especies molibdato bien dispersas.² En donde las fluctuaciones en los perfiles son producto del ruido de la señal.

En los perfiles de XRD de los catalizadores CoMo no se aprecian diferencias significativas a medida que la masa de galio aumenta. Sin embargo, pensando en la similitud que existe entre el cobalto y el níquel, y siguiendo el mismo protocolo que en la sección 5.2, se presentan los difractogramas de los sólidos $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y sus perfiles extraídos correspondientes con la finalidad de obtener la mayor información posible por esta técnica.

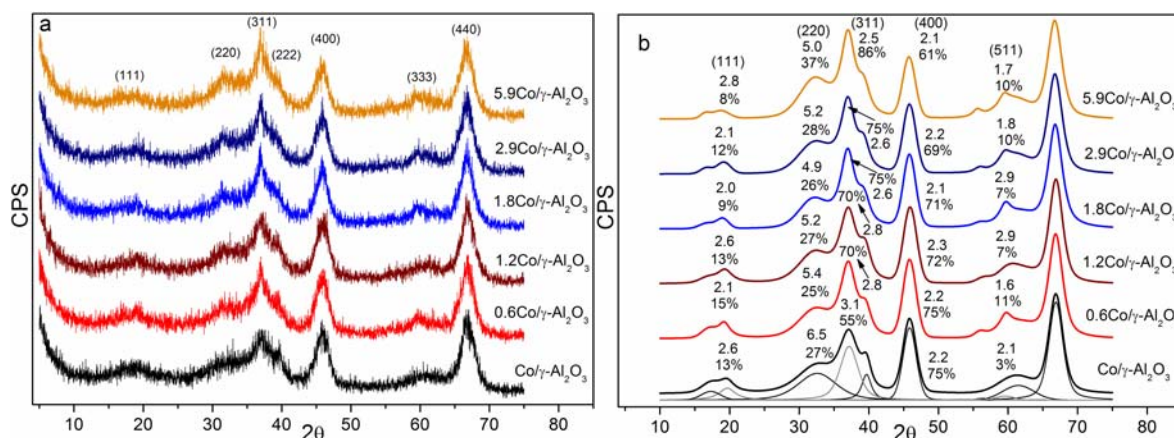


Figura 5.12. (a) Perfiles de difracción de los sólidos $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. (b) Ajuste de los perfiles de difracción.

La Figura 5.12a presenta los perfiles de difracción de los sólidos $\text{Co}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se puede observar que los catalizadores 0.6NiMo y 1.2NiMo no presentan ninguna variación, incluso el catalizador 1.8NiMo presenta una ligera variación que podría asignarse al ruido de la señal. En

el caso de los catalizadores 2.9NiMo y 5.9NiMo la reflexión (311) aumenta su intensidad de manera perceptible. En contraparte, el pico con reflexión (400) disminuye con el aumento de galio. La Figura 5.12b permite observar la evolución de todos los picos.

En conclusión, y de manera análoga a los materiales con níquel (Ni/Al₂O₃ y NiMo/Al₂O₃), la presencia de galio no genera cambios perceptibles en la difracción de los materiales xCoMo. Sin embargo, los perfiles de XRD presentan ciertas variaciones cuando solo se tiene impregnado el cobalto sobre la alúmina modificada con galio. Estas modificaciones se pueden deber a un cambio en la especiación del cobalto que probablemente modifique el arreglo cristalino de la red superficial de la alúmina.

5.3.2. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Visible): CoMo

La Figura 5.13 muestra los espectros de la serie de catalizadores CoMo en donde las bandas más intensas, entre 200 y 400 nm, corresponden a la transferencia de carga del O²⁻→Mo⁶⁺ (ver sec. 5.2.3). Las variación de las intensidades en la banda de absorción del Mo no presentan ninguna secuencia aparentemente lógica (1.8%>1.2%>2.9%≈0%>0.6%>5.9). Por lo que creemos que estas variaciones son producto de la fluorescencia de las muestras y de la presencia de agua que puede favorecer o desfavorecer los fenómenos de difusión. El espectro, en la región visible, está dominado por bandas que corresponden a los iones Co²⁺ en coordinación tetraédrica y su perfil general es cualitativamente similar^{9,37} a la espinela CoAl₂O₄. Estas bandas han sido ampliamente estudiadas en la literatura^{19,38-40} y situadas generalmente en los 550, 590 y 635 nm. La magnitud de este triplete disminuye siguiendo una tendencia casi lineal a medida que la masa de galio se incrementa. Por lo que esta magnitud es mínima para el catalizador 5.9CoMo. Recordando que la banda en 590 nm es la más intensa para el Co_{tet}²⁺, podemos llegar a la conclusión que la cantidad de estas especies es menor a medida que la masa de galio aumenta.

Por otra parte, se ha determinado que alrededor de los 400 nm de longitud de onda absorben las especies octaédricas del cobalto,³⁹ esta banda esta ensombrecida por la adsorción de las especies de molibdeno. Además, la formación de especies Co₃O₄ la descartamos debido

a que en los análisis de XRD no se observan líneas adicionales que indiquen la presencia de aglomerados de Co_3O_4 . Esto parece ser lógico si recordamos que la presencia de galio no modifica el área específica de la alúmina. Luego entonces, podemos suponer que la disminución de $\text{Co}_{\text{tet}}^{2+}$ implica el incremento de $\text{Co}_{\text{oct}}^{2+}$.

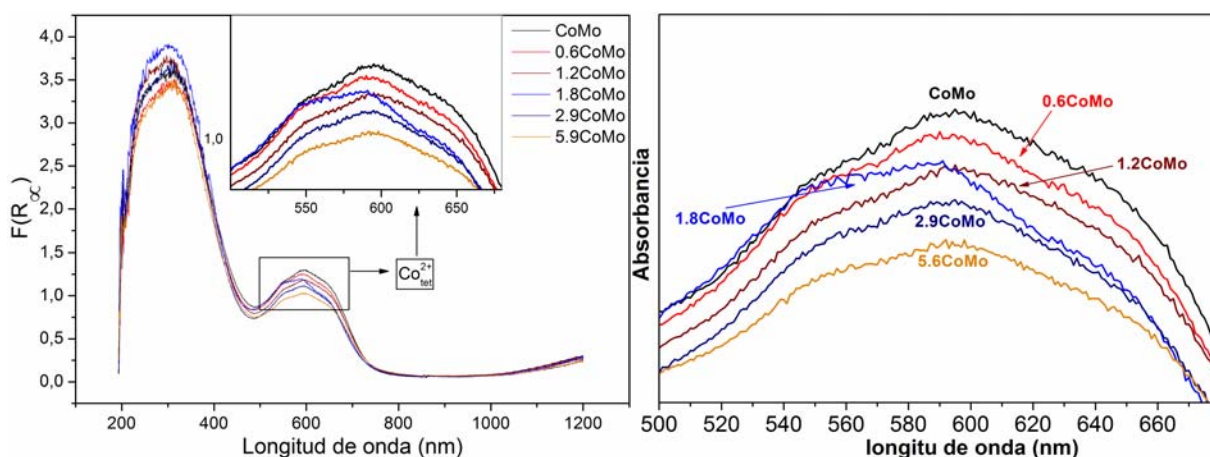


Figura 5.13. Espectro de UV-Visible de los catalizadores CoMo con diferentes masas de galio

Como se muestra en la Figura 5.13, los análisis de DRS sustentan los resultados obtenidos en la sec. 5.2.3 (NiMo) y la idea propuesta en los análisis de XRD (sec. 5.3.1), la cual se refiere a la disminución de las especies tetraédricas con el incremento en el contenido de galio. Por otra parte, La banda situada en los 400 nm no presenta desplazamientos hacia una mayor longitud de onda como se observó en los resultados de DRS en la serie de catalizadores NiMo indicando que no existen modificaciones importantes en el tamaño de las especies de molibdeno.

5.3.3. Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X

La deconvolución de la banda del Mo3d para el catalizador CoMoS arroja una energía de enlace ($\text{Mo}3d_{5/2}$) igual a 228.6 eV (± 0.1), ésta posición no varía con la presencia de galio (Tabla 5.7). En la Figura 5.11, se puede observar que la energía de enlace que corresponde al azufre 2s ($226.0 \text{ eV} \pm 0.1$) no varía con la presencia de galio; sin embargo su señal parece

incrementarse progresivamente para los catalizadores 0.6CoMo y 1.8CoMo, lo cual indicaría que existe una mayor cantidad de azufre para los catalizadores con galio.

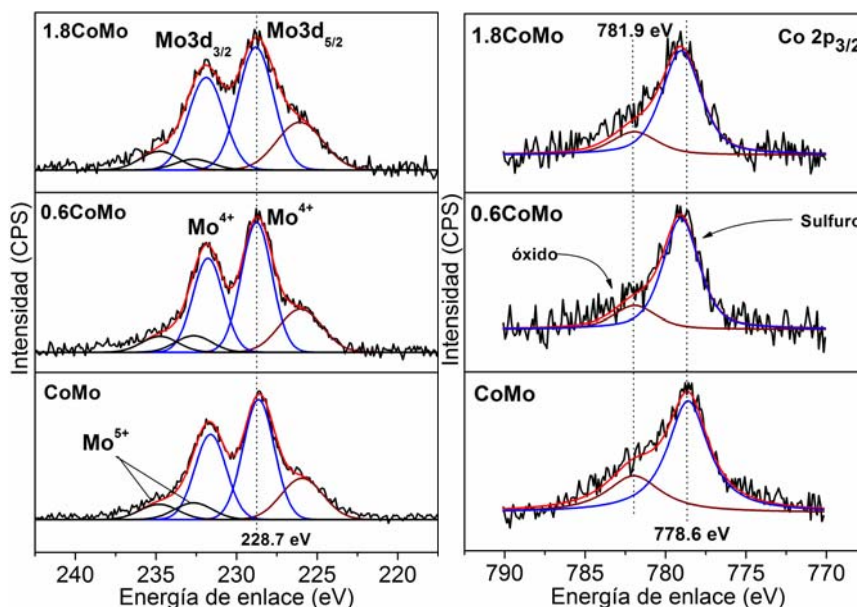


Figura 5.11. Espectros de XPS del Mo3d, S2s y Co2p_{3/2}. Se incluyen las curvas de ajuste.

En la Figura 5.11, se observa la banda que identifica al Co2p. Para el catalizador CoMo de referencia su nivel máximo de energía de enlace se encuentra en 778.6 eV (± 0.1), mientras que para el catalizador 0.6CoMo la posición máxima se desplaza hacia una EE mayor (779.1 ± 0.1 eV), al igual que para el catalizador 1.8CoMo (779.0 ± 0.1 eV). Para todos los catalizadores, los resultados de la deconvolución del espectro en la región de Co2p_{3/2} revelan una banda que corresponde al cobalto en estado óxido²⁶ con una EE de 781.9 eV que disminuye considerablemente con la presencia de Ga. El desplazamiento de la EE del Co2p y la disminución del tamaño del pico en 781.9 eV, nos permite considerar que algunos sitios de la alúmina que tienen interacciones químicas con el cobalto, formando CoAl₂O₄, están ocupados por las especies de Ga permitiendo que el Co esté más libre y fácil de sulfurar.

Tabla 5.7. Energías de enlace y relaciones atómicas por XPS de los metales impregnados sobre la alúmina.

Muestra	Mo3d _{5/2} (eV)	Co2p _{3/2} (eV)	Co2p _{3/2} /Al2p	Mo3d/Al2p	Ga2p _{3/2} /Al2p	Co/(Co+Mo)
CoMo	228.6	778.6	0.036	0.091	0	0.283
0.6CoMo	228.7	779.1	0.035	0.093	0.029	0.273
1.8CoMo	228.8	779.0	0.037	0.097	0.061	0.276

Tabla 5.8. Relaciones atómicas de los metales impregnados en alúmina determinadas (análisis químicos).

Muestra	Co/Al	Mo/Al	Ga/Al	Co/(Co+Mo)
CoMo	0.030	0.075	0	0.284
0.6CoMo	0.030	0.076	0.008	0.264
1.8CoMo	0.029	0.073	0.029	0.290

La Tabla 5.7 muestra las concentraciones superficiales del cobalto, molibdeno y galio relativas al aluminio determinadas por la XPS de los catalizadores investigados^b. Estas mismas concentraciones se determinaron en volumen por análisis químicos (Tabla 5.8). La relación Co2p/Al2p es ca. 21% mayor, en todos los casos, que el valor Co/Al en volumen, lo que indica que el cobalto se encuentra homogénea y altamente disperso. Para el molibdeno se observa un comportamiento muy similar: la relación atómica de Mo3d/Al2p por XPS es mayor que el valor Mo/Al indicando una buena dispersión del metal sobre la superficie. La presencia de galio provoca un ligero incremento en la relaciones atómica Mo3d/Al2p, lo cual sugiere una mejora en la dispersión del molibdeno. La relación del Co2p/(Co2p+Mo3d) para todos los catalizadores es muy próxima a la relación obtenida por análisis químicos. En consecuencia se puede pensar que los catalizadores con o sin galio mantienen una dispersión homogénea de los metales soportados. Por otra parte, la relación atómica del Ga2p/Al2p es mayor que la relación en volumen (Ga/Al) en aproximadamente el doble, lo cual indica que el galio se encuentra altamente disperso.

^b Antes de interpretar estos resultados se debe considerar, por una parte, que el número de átomos de aluminio presentes en el catalizador disminuyen cuando la masa de galio aumenta, por la otra, los átomos de galio en la superficie cubrirán cierto número de átomos de aluminio. Esto modifica, en cierta medida, las relaciones atómicas obtenidas por XPS.

5.3.4. Análisis del CoMo por Reducción a Temperatura Programada (TPR-S)

La descripción e interpretación de los perfiles de TPR-S se basarán en los conceptos vertidos en la sección 5.2.5 referente a la TPR-S del NiMo. En la Figura 5.12, se presentan por separado los perfiles de reducción del molibdeno y cobalto soportados en alúmina.

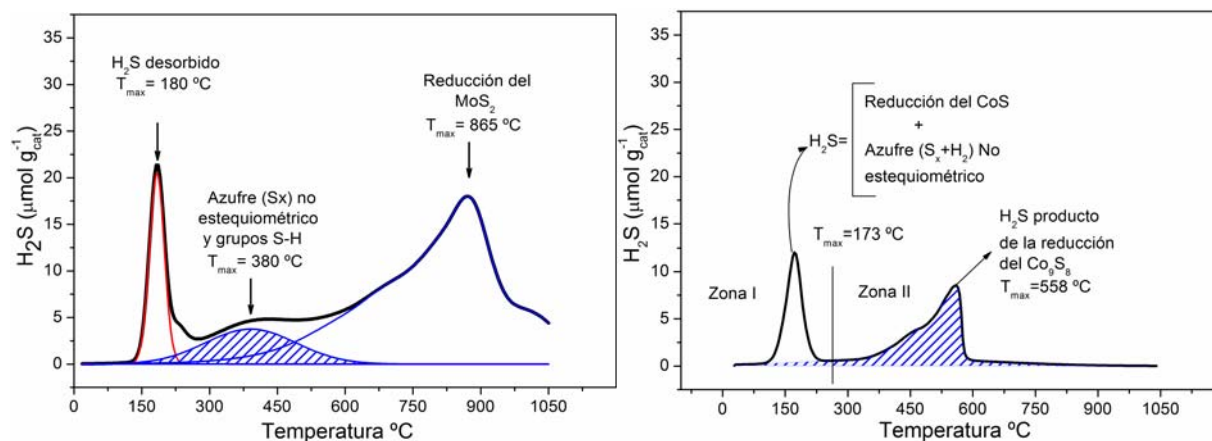


Figura 5.12. Perfiles de TPR-S del Mo (izq) y cobalto (der) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfurados a 400°C .

La reducción del cobalto presenta dos picos con temperaturas máximas a 170 y 556°C . El pico a más baja temperatura corresponde a la desorción de H_2S ,²⁹ a la reducción de CoS altamente disperso⁴¹ y a la hidrogenación del azufre (S_x) no estequiométrico ligado a la superficie del Co_9S_8 .^{29,42,43} El pico a mayor temperatura corresponde básicamente al H_2S producido por la reducción de pequeños cristallitos de Co_9S_8 . Es cierto que existen al menos cinco tipos de sulfuros de cobalto que son termodinámicamente estables (CoS , Co_3S_4 , Co_4S_3 , Co_9S_8 y CoS_2),^{44,45} sin embargo ha sido ampliamente probado que a contenidos mayores de $1.2 \text{ átomos nm}^{-2}$ de cobalto soportado en alúmina sulfurado a 400°C las únicas especies posibles son el CoS y el Co_9S_8 .^{2,29-32,34,41,46,47} El perfil de reducción del $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ha sido presentado en la sección 5.2.5.

En la Figura 5.13, se presenta el perfil de TPR-S del catalizador CoMo con diferentes masas de galio. Los perfiles están divididos en cuatro picos:

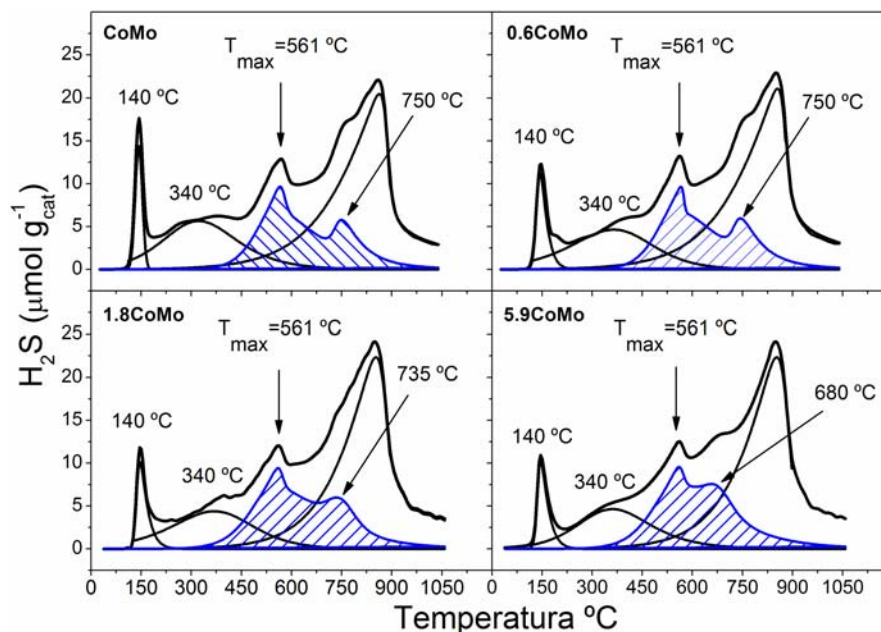


Figura 5.13. Perfiles de TPR-S del catalizador CoMo de referencia y de catalizadores CoMo con tres diferentes masas de galio (0.6, 1.8 y 5.9 %wt).

El Pico-I (25-190 °C) con máximo en 140 °C, el cual no varía en posición, corresponde básicamente a la desorción de H_2S y a la hidrogenación de azufre no estequiométrico (S_x).

El Pico-II (190-600 °C) con máximo en ca. 340 °C disminuye en su intensidad a medida que la cantidad de galio se incrementa. Este pico representa el H_2S producido por la recombinación de grupos S-H y a la hidrogenación del S_x .

El Pico-III (400-1000 °C) está representado por un área completamente asimétrica que tiene dos temperaturas máximas: una a 561 °C que permanece invariable con la presencia de galio y otra a 750 °C que varía en función de la masa de galio. Para el catalizador 0.6NiMo esta temperatura permanece constante; mientras que para el catalizador 1.8CoMo se observa un desplazamiento de -15 °C y para el catalizador 5.9CoMo el desplazamiento hacia una menor temperatura es de 65 °C.

El Pico-IV (400-1050 °C) representa la reducción de las especies de MoS_2 . La presencia del galio no modificó ni la temperatura máxima (865 °C) ni la intensidad del pico.

La influencia del galio se refleja principalmente sobre el Pico-III que representa, sin duda, la reducción de las especies de sulfuro de cobalto. El H_2S promedio generado en esta región ($380 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$) equivale al H_2S estequiométrico en la reducción del Co_9S_8

($390 \mu\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$). Por lo tanto, para precisar el efecto del galio sobre el cobalto se realizó la TPR-S del cobalto impregnado sobre toda la serie de soportes calcinado y sulfurado según el protocolo experimental.

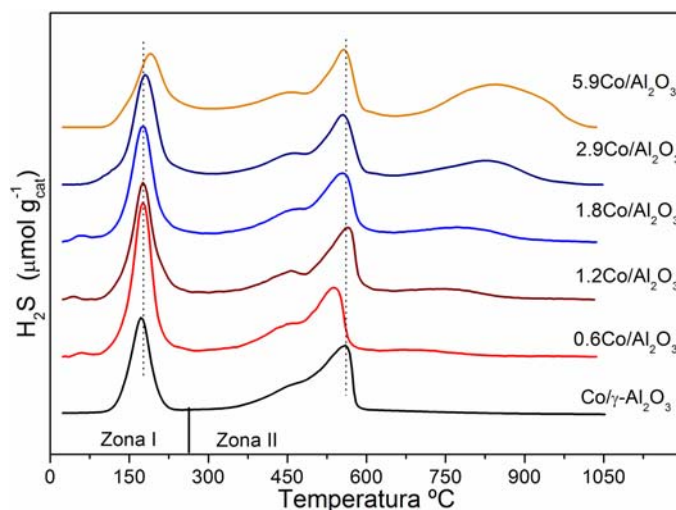


Figura 5.14. Perfiles de TPR-S de los sólidos $x\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$

En la Figura 5.14, se observa que los perfiles de reducción de los sólidos $x\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ experimentan modificaciones con la presencia de galio:

- El pico que se encuentra entre 100 y 260°C (Zona I) con máximo en 173°C incrementa su área de manera considerable cuando el contenido de galio se encuentre entre 0.6 y 1.8% . No obstante, cuando la masa de galio aumenta a 2.9 y 5.9% la producción de H_2S en esta zona se ve sensiblemente disminuida (Tabla 5.9).
- La curva que se encuentra entre 260 y 700°C con máximo en 558°C presenta dos modificaciones cuando la masa de galio es de 0.6% : a) el máximo se desplaza en 20°C hacia una menor temperatura, efecto similar al observado en la TPR-S del $0.6\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$. b) la cantidad de H_2S producida aumenta en 15% (Tabla 5.9). Cuando el contenido de galio es mayor a 1.2% wt el máximo de la curva regresa a la temperatura máxima observada para $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$, mientras que la cantidad de H_2S producida se incrementa proporcionalmente a la masa de galio.

La Tabla 5.9 presenta la producción de H₂S estimada a partir de los perfiles de TPR-S. Los valores para cada sólido representan el H₂S total producido menos el H₂S experimental producido durante la reducción del galio soportado en la alúmina (Tabla 4.3). Esta aproximación nos permitiría en principio reducir el error de interpretación de los resultados numéricos. La Zona I y II representan el H₂S estimado a través de una deconvolución adecuada de cada uno de los perfiles.

Tabla 5.9. Producción de H₂S durante la reducción de los catalizadores Co/Al₂O₃.

Sólido	H ₂ S _{Total} (μmol.gcat ⁻¹)	H ₂ S _{Total} -H ₂ S ^a (μmol.gcat ⁻¹)	Zona I (μmol.gcat ⁻¹)	Zona II (μmol.gcat ⁻¹)
Co/γ-Al ₂ O ₃	430	430	161	270
0.6Co/Al ₂ O ₃	595	576	264	311
1.2Co/Al ₂ O ₃	587	549	216	332
1.8Co/Al ₂ O ₃	651	586	224	362
2.9Co/Al ₂ O ₃	713	568	193	374
5.9Co/Al ₂ O ₃	827	560	130	430

^a H₂S producido durante la TPR-S de los soportes Ga/Al₂O₃.

5.3.4.1. Discusión

La primer diferencia entre la TPR-S del CoMo y Co/Al₂O₃ o Mo/Al₂O₃ se observa en el Pico-I (25-190°C). Para todos los catalizadores con o sin galio, la hidrogenación del S_x se lleva a cabo a una temperatura menor que en el caso particular del Co/Al₂O₃ o del Mo/Al₂O₃. La forma bien definida de este pico y el desplazamiento hacia una menor temperatura implica que las especies S_x son altamente reactivas cuando se combina Co-Mo. Este pico no puede ser asignado a la reducción de azufre elemental porque ha sido demostrado que el azufre elemental es catalíticamente hidrogenado a 280 °C en una atmósfera de H₂S/H₂ durante la sulfuración.⁴⁶ Ahora bien, el área de este pico es menor que el área individual observada en la reducción o del Co/Al₂O₃ o del Mo/Al₂O₃, por lo tanto, esta diferencia es un indicio de que la mayor parte del cobalto está incorporado en la fase CoMoS.

El Pico-II, que comúnmente se ha asignado a la hidrogenación de especies Sx y a la recombinación e hidrogenación de especies S-H, disminuye su intensidad cuando hay galio presente. Esta disminución puede explicarse en términos de la morfología de las láminas de MoS₂: la labilidad de las especies S-H indica que las especies molibdeno, en las cuales están localizadas, contiene muchos defectos o está desestabilizada por interacciones con el soporte. Posiblemente estas especies se encuentren como monocapa de MoS₂^{46,48-49} que no son tan estables como la fase cristalina MoS₂. Por lo tanto, su reducción estará gobernada por las interacciones con el soporte, lo cual no entra en conflicto con las limitaciones termodinámicas de reducción del MoS₂. Por otra parte, la disminución del H₂S en la Pico-II provocada por el galio podría deberse a una modificación en el apilamiento de las láminas de MoS₂. Esto podría explicar el aumento en la actividad de los catalizadores en la HDS con baja masa de galio.

El Pico-III representa sin duda la reducción de las especies sulfuro de cobalto. Si se observa la Figura 5.13 se puede inferir que el pico a 561 °C corresponde a la reducción de especies Co₉S₈ y que el hombro que se encuentra a 750 °C corresponde a la reducción del cobalto que se segrega de la fase CoMoS. Cuando la masa de galio es de 0.6% no se observa modificación alguna sobre el pico a 750 °C. Sin embargo, cuando la masa de galio aumenta se observa un desplazamiento hacia una menor temperatura, similar al desplazamiento observado en los catalizadores NiMo. En estos momentos tenemos información suficiente y podemos sugerir que la modificación de este pico se debe, por un lado, al aumento en el tamaño de los cristales de cobalto en el estado óxido (según la XRD) que inevitablemente tienen un efecto sobre las especies cobalto en la fase sulfuro, limitando la formación de la fase mixta CoMoS; por el otro, a medida que la cantidad de galio aumenta la longitud de las laminillas de MoS₂ aumentan generando menos sitios de borde y de esquina, lo cual limita la formación de las especies CoMoS y por consecuencia la actividad del catalizador disminuye, tal y como se demostró en el capítulo III.

La región IV que indiscutiblemente corresponde a la reducción de los cristalitos de MoS₂ no sufre modificaciones importantes con la presencia de galio.

En conclusión, los resultados de TPR-S nos permiten inferir que el galio a bajas concentraciones favorece el apilamiento de las láminas de MoS₂ y que a su vez la

incorporación del cobalto al MoS₂ es suficiente para compensar la modificación en la morfología.

5.3.5. Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La Figura 5.15 muestra una micrografía representativa del catalizador CoMo sulfurado y con características similares a las observadas en los catalizadores NiMoS (ver sección 5.2.6). Las láminas están homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la alúmina y la presencia de galio no modifica esta distribución.

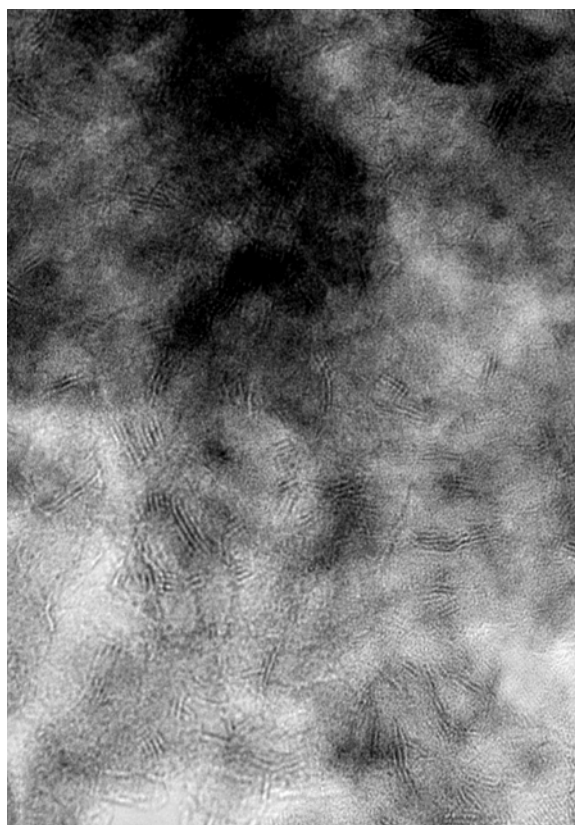


Figura 5.15. Micrografías de TEM. Catalizador CoMo soportado en alúmina (1 cm \approx 10 nm).

El catalizador CoMo presenta un apilamiento entre 1 y 2 con un promedio de 1.7 láminas. La distribución de la longitud de las láminas está principalmente entre 20, 30 y 40 Å, con un promedio de 33 Å de longitud (Figura 5.16). Para el catalizador 0.6NiMo, las láminas también se encuentran homogéneamente distribuidas. El apilamiento está básicamente

concentrado en 2 y el resto se distribuye principalmente entre 1 y 3, generando un promedio de 2.2 láminas por cristal. La distribución de la longitud de las láminas no varía sustancialmente con respecto al NiMo, el promedio de longitud es de 33 Å. El catalizador 1.8CoMo también muestra una distribución homogénea de las láminas. En la Figura 5.16, se observa la distribución del apilamiento de las láminas que se concentra básicamente en 2 y el resto entre 1 y 3 con un promedio de 2.1 láminas por cristal. La distribución de la longitud es muy similar a los dos catalizadores anteriores con un promedio de longitud igual a 29 Å.

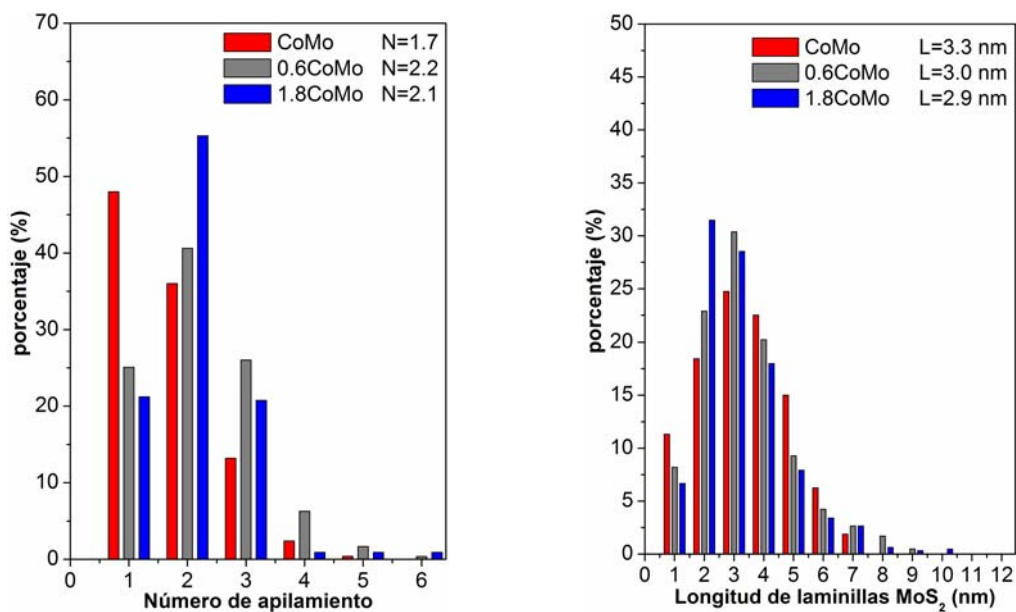


Figura 5.16. Distribución del tamaño de cristalitas de MoS₂ en los catalizadores NiMo, 0.6NiMo y 5.9NiMo. (izq.) distribución del apilamiento y (der.) de la longitud de laminillas.

De la distribución de apilamiento (Fig. 5.16), se observó un ligero incremento para los catalizadores con 0.6 y 1.8 %wt de galio. Para el catalizador CoMo, cerca del 50% de los cristales de MoS₂ detectables están presentes como una sola lámina, 35% como láminas dobles y 13% como láminas triples o cuádruples. Para el catalizador 0.6CoMo, se detecta una mayor cantidad de láminas apiladas: menos del 25% como láminas simples, el 40% como láminas dobles, el 25% como láminas triples y el resto como láminas cuádruples. Para el catalizador 1.8CoMo, el número de apilamiento varía sensiblemente con respecto al CoMo: 20% como láminas simples, el 55% como láminas dobles, el 20% como láminas triples y el resto como

láminas cuádruples. Como se puede observar a bajos contenidos de galio, el número de apilamiento se incrementa a medida que el contenido de galio aumenta, mientras que la distribución de la longitud de las láminas MoS₂ es muy similar para todos los catalizadores. Estos resultados se pueden complementar con los obtenidos en la sec. 5.2.6 para los catalizadores NiMo. En consecuencia se puede confirmar la hipótesis de que el galio disminuye la interacción entre las especies molibdeno y el soporte.

Si se consideran los resultados de actividad, podemos concluir a partir de los resultados de TEM que a mayor apilamiento, a la misma longitud de laminillas, existen más sitios de borde y de esquina (*edge and corner sites*) creando la fase activa CoMoS tipo II, lo cual deriva en una mayor actividad según lo propuesto por Candia y colaboradores.³⁶ Esta imagen, al igual que para los catalizadores NiMoS, pacta perfectamente con los resultados de actividad catalítica, XPS, TPR-S y UV del catalizador 0.6CoMo.

Tabla 5.10. Relaciones atómicas por EDX de los catalizadores CoMo

	Mo/Al	Co/Al	S/(Mo+Co)	Co/(Mo+Co)
CoMo	0.950	0.030	1.50	0.236
0.6CoMo	0.092	0.038	1.67	0.295
1.8CoMo	0.071	0.026	1.68	0.271

La Tabla 5.10 reporta las relaciones atómicas obtenidas por Energía de Dispersión por Emisión de Rayos-X (EDX). Los resultados muestran que gran parte de las láminas de MoS₂ coexisten con las especies cobalto generando la fase CoMoS. La composición atómica sugiere que existe una concentración local homogénea para los tres catalizadores CoMo. Sin embargo, la relación atómica por EDX difiere ligeramente de los análisis químicos y de los resultados por XPS. Al igual que en los resultados cuantitativos obtenidos por XPS se observa una mayor cantidad de azufre en las muestra, lamentablemente no podemos diferenciar el azufre que viene de las especies de galio. Por lo cual, la interpretación de este resultado sería poco precisa.

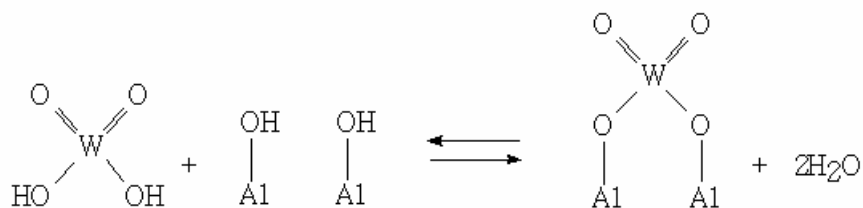
5.4. Caracterización de los catalizadores NiW/Ga/Al₂O₃

Hasta el momento se ha observado que los efectos del galio se reflejan principalmente en la coordinación del promotor (Ni o Co) y en la dispersión del molibdeno en los sistemas NiMoS y CoMoS. Considerando estos resultados, creemos conveniente modificar el orden de presentación de las técnicas de caracterización, aprovechando el aprendizaje obtenido hasta el momento.

En principio, la similitud entre los catalizadores de molibdeno y tungsteno en estado sulfuro (desde el punto de vista estructural) implicaría que los resultados de caracterización obtenidos en los catalizadores NiMo no deben diferir demasiado de los resultados del NiW. Sin embargo, uno de los inconvenientes del NiW es su pobre sulfuración a condiciones típicas de hidrotratamiento. Para conceptualizar la problemática del NiW, se cree pertinente la presentación de un breve apunte bibliográfico sobre este sistema.

5.4.1. Apunte bibliográfico

Los catalizadores de hidrotratamiento que contienen tungsteno se preparan, tradicionalmente, a través de la impregnación de la γ -Al₂O₃ por llenado de poro con soluciones acuosas de meta o paratungstato de amonio. Al igual que en las soluciones de molibdeno, las especies en solución del tungsteno dependen del pH entre otros factores. A pH's entre 3.2 y 6.2 el tungstato inicial es el paratungstato A ([W₇O₂₄]⁶⁻) el cual se transforma lentamente en paratungstato B ([W₁₂O₄₂H₂]¹⁰⁻). La interacción de estos politungstatos con la alúmina se lleva a cabo a través de una atracción electrostática seguida de una reacción con los grupos hidroxilos.⁵⁰ Cada átomo de tungsteno interactúa con dos O-H's y la descomposición del politungstato se lleva a cabo durante la calcinación produciendo, según la propuesta de Hércules y col.,²⁸ el siguiente complejo:



Se ha determinado por XRD,⁵¹ XPS²⁸ y espectroscopía Raman⁵²⁻⁵⁴ que los catalizadores WO₃ y NiO-WO₃ soportados en alúmina se encuentran altamente dispersos, lo cual genera una fuerte interacción entre el metal y el soporte, provocando una fuerte polarización del tungsteno por los iones aluminio.⁵¹ Debido a este tipo de interacciones, las especies superficiales que se forman en un catalizador NiO-WO₃/Al₂O₃ son difíciles de sulfurar según se ha demostrado por FT-IR(NO) y por *quasi in situ* XPS.⁵⁵ Por lo que una variación en la dispersión de las especies NiO-WO₃ puede modificar su sulfurabilidad y, más aún, un cambio (disminución) en la interacción tungsteno-alúmina puede generar especies más sencillas de sulfurar.⁵¹ Estudios por FT-IR(NO)⁵⁶, TPS, XPS, QEXAFS, XANES⁵⁷ y RMN de alta resolución⁵⁸ han demostrado que la adición del flúor modifica la interacción del tungsteno con el soporte mejorando la sulfuración de este metal.

EL proceso de sulfuración de sistema NiO-WO₃/Al₂O₃ es muy al del sistema NiO-MoO₃/Al₂O₃, el cual se presentó en la sección 5.1.0.

5.4.2. Caracterización por difracción de rayos-X

La Figura 5.17 presenta los perfiles de difracción de la γ -Al₂O₃ y de los catalizadores NiW con diferentes concentraciones de galio. Se puede observar que todos los catalizadores NiW presentan un perfil de difracción con señales anchas similares al de la gama alúmina que indican una buena dispersión y la ausencia de cristales mayores a 4 nm.

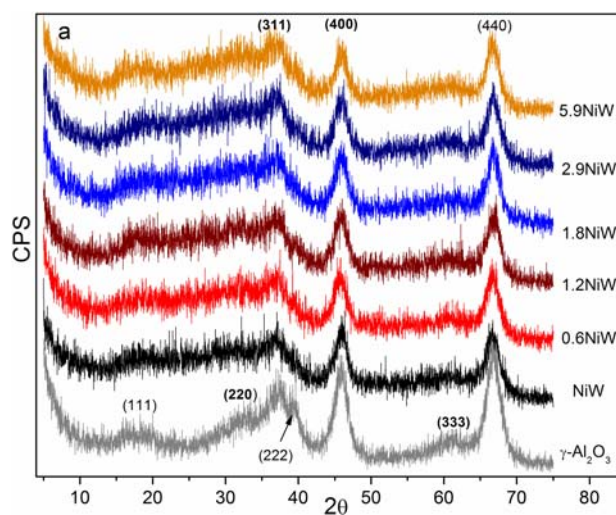


Figura 5.17. Perfiles de difracción de los catalizadores NiW/Ga/Al₂O₃

Sin embargo, a medida que la cantidad de galio aumenta, se observan variaciones en las intensidades de las líneas con reflexiones en (220), (311) y (400) que siguen la misma tendencia observada en los catalizadores NiMo y CoMo: las líneas con reflexiones en (220) y (311) aumentan y la línea con reflexión (400) disminuye tal como se ejemplifica en la Figura 5.18. Estas variaciones, como se ha discutido anteriormente, son el resultado del comportamiento de los óxidos de níquel y de galio.

A partir de las interpretaciones presentadas en las secciones 4.2 y 4.3, se puede sugerir que para el caso de los catalizadores NiW, la presencia de galio provoca la formación de níquel octaédrico superficial promoviendo que la interacción entre el Ni y el W sea mayor.

5.4.3. Espectroscopía de reflectancia difusa (UV-Visible): NiW

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores NiW, soportados en alúmina con diferentes concentraciones de galio, muestran bandas en tres diferentes regiones. La presencia de galio genera algunas modificaciones del espectro correspondiente al catalizador de referencia NiW. A diferencia de los espectros de UV-Visible de los catalizadores NiMo, en los catalizadores NiW se pueden identificar las bandas correspondientes a las diferentes coordinaciones de los iones níquel (ver Figura 5.19). Por lo tanto, lo más conveniente será dividir el espectro en tres regiones:

Región I (200 a 380 nm). En esta región se observa una banda intensa debido a la transferencia de carga del $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, la cual se extiende ligeramente hacia la región II. Cuando la masa de galio es de 0.6 a 2.9%, se observa que las bandas correspondientes cercanas a los 380 nm se desplazan hacia una mayor longitud de onda, las señales de estos catalizadores se encuentran sobrepuestas y representan el máximo de transferencia de carga. Al incrementar la masa de galio a 5.9% se observa que esta misma banda se desplazada hacia una mayor longitud de onda con respecto al NiW de referencia pero que, sin embargo, se encuentra en longitudes de onda más cortas con respecto al resto de los catalizadores (0.6-2.9)NiW.

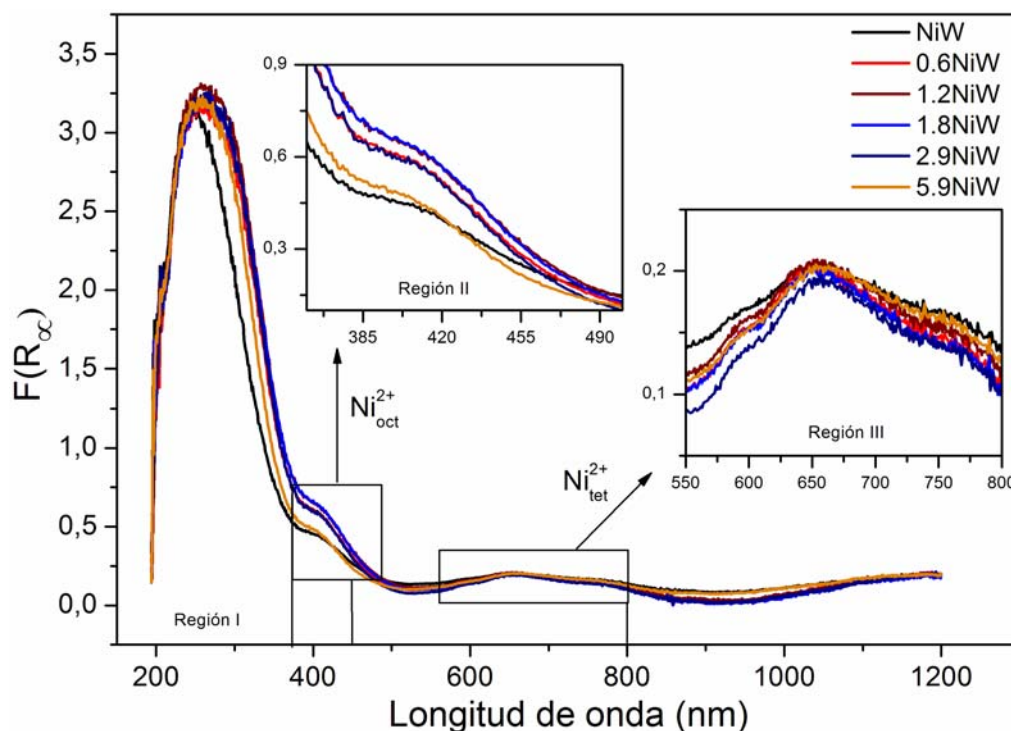


Figura 5.19. Espectro de UV-Visible de los catalizadores NiW con diferentes masas de galio

En la Región II (380-450 nm) se observa un hombro sobre la banda que corresponde a la región I. Esta señal es generada, principalmente, por la absorción de las especies octaédricas del níquel (Ni^{2+}_{oct}) que se encuentra situada en los 410 nm^{59,55} y su intensidad aumenta ligeramente con el contenido de galio: las bandas que corresponden a los catalizadores 0.6NiW y 2.9NiW aumentan su intensidad en la misma proporción, de igual forma, las bandas correspondientes a los catalizadores 1.2NiW y 1.8NiW aumentan su intensidad en la misma proporción. Para el caso del catalizador 5.9NiW, la banda a 410 nm se superpone con la banda correspondiente al catalizador de referencia NiW. Este incremento en la intensidad sugiere un incremento de las especies octaédricas del níquel.

En la región III (450-800 nm), más específicamente entre 590 y 700 nm, se observan las bandas que corresponden a las transiciones electrónicas $d-d$ que han sido asignadas a las especies tetraédricas del níquel (Ni^{2+}_{tet})⁵⁹. En esta región no se observa ninguna variación importante en las intensidades de las bandas.

5.4.4 Análisis por Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos-X

En la Figura 5.20, se muestran, para cuatro diferentes catalizadores sulfurados, los espectros fotoelectrónicos de rayos-X en la región correspondiente a las líneas de emisión del nivel 4f para el tungsteno (W4f). Todos los espectros muestran un doblete de los electrones del $W4f_{5/2}$ y $W4f_{7/2}$ con energías de enlace en 34.3 y 32.1 eV, respectivamente. Estos picos han sido normalmente asignados a las especies WS_2 .^{28,52} Después de la sulfuración aún se observa el doblete de los electrones $W4f_{5/2}$ y $W4f_{7/2}$ con energías de enlace en 37.7 y 35.5 eV del W^{6+} , comúnmente asignado al WO_3 .^{28,52} Hacia una mayor energía de enlace, se observa un pico que corresponde a la emisión de los electrones del $W5p_{3/2}$ con energía de enlace en 38 eV. Se puede observar en la Figura 5.20 que la presencia de galio promueve la sulfuración del WO_3 , debido a que las bandas del W4f correspondientes al óxido disminuyen a medida que el galio se incrementa.

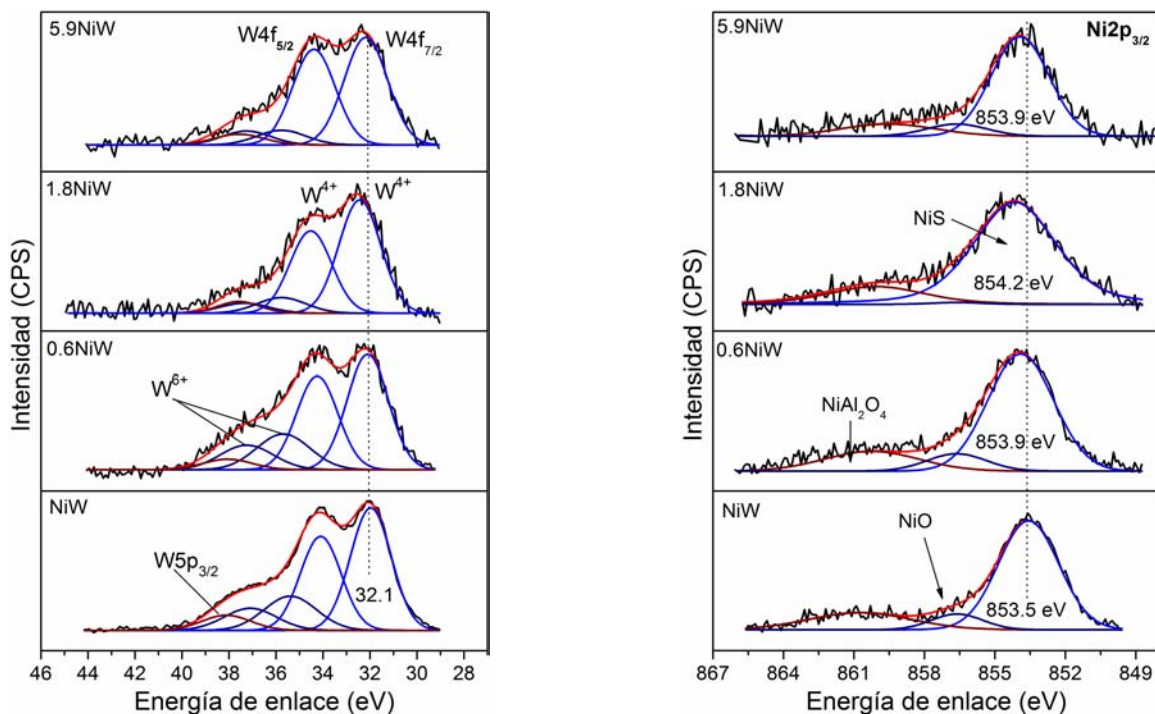


Figura 5.20. Espectros de XPS del W4f y Ni2p_{3/2}. Se incluyen las curvas de ajuste.

La estimación cuantitativa se presenta en la Tabla 5.11, en donde se puede apreciar que a masas mayores de 1.8% de galio la sulfuración del WO_3 se incrementa notablemente. Cabe señalar que la deconvolución de cada doblete mantiene el mismo FWHM para cada pico, ya sea del $\text{W}4f^{4+}$ o del $\text{W}4f^{6+}$.

En la Figura 5.20, se muestran los espectros fotoelectrónicos de rayos-X en la región correspondiente a las líneas de emisión del níquel 2p ($\text{Ni}2p$). La banda más intensa para el catalizador de referencia tiene una energía de enlace de 853.5 eV. Se puede observar que las líneas de emisión del $\text{Ni}2p$ tiene tres contribuciones: NiS , NiO y NiAl_2O_4 (ver sección 5.2.4).

Tabla 5.11. Energía de enlace del tungsteno 4f y porcentaje de sulfuración del tungsteno.

	EE ($\text{W}4f_{7/2}$)	W^{4+}S_2 (%)	W^{6+}O_3 (%)
NiW	32.1	74	26
0.6NiW	32.1	76	24
1.8NiW	32.3	89	11
5.9NiW	32.2	90	10

Por otra parte, la presencia del galio promueve tres tipos de variaciones sobre el $\text{Ni}2p$: (a) la energía de enlace de la banda más intensa se desplaza hacia una mayor energía para todos los catalizadores; (b) las especies NiO disminuyen y (c) los aluminatos de níquel también disminuyen con la presencia del galio (ver Tabla 5.12).

Tabla 5.12. Energía de enlace del níquel 2p y porcentaje de las diferentes especies de níquel.

	EE ($\text{Ni}2p_{3/2}$)	NiS (%)	NiO (%)	NiAl_2O_3 (%)
NiW	853.5	74	7.0	19
0.6NiW	853.9	73	10	17
1.8NiW	854.2	83	1.0	16
5.9NiW	853.9	82	4.0	14

Las relaciones atómicas de XPS se estimaron después de una deconvolución apropiada de los espectros. La Tabla 5.13 lista los valores obtenidos para todos los metales impregnados. La interpretación de estos resultados se hará tomando como referencia las relaciones atómicas obtenidas por análisis químicos elementales (AQ), presentados en la Tabla 5.14. Para todos los catalizadores NiW, la relación atómica del Ni_{2p_{3/2}}/Al_{2p} por XPS es mayor que la relación Ni/Al por AQ; la relación atómica del W_{4f}/Al_{2p} es ligeramente mayor que su similar obtenida por AQ, esto indica que el níquel y el tungsteno se encuentran bien dispersos sobre la superficie del soporte, lo cual se refleja sobre la relación Ni/(Ni+W) que aumenta en los análisis de XPS. Hay que recordar que la relación Ni/(Ni+W) para la preparación de los catalizadores se estableció en un valor de 0.41.

Para los catalizadores 0.6NiW y 1.8NiW, la relación Ni_{2p_{3/2}}/Al_{2p} es ca. 35% mayor que la estimada por análisis químicos implicando que existe una mayor cantidad níquel en la superficie. En el caso del tungsteno, el valor entre las dos relaciones atómicas es muy similar, y el galio parece no influir en la dispersión del tungsteno. Se puede observar que el aumento del níquel en la superficie modifica considerablemente la relación atómica Ni_{2p}/(Ni_{2p}+W_{4f}) permitiendo, tal vez, una mayor interacción entre las especies NiS con los laminillas del WS₂ dando paso a la fase NiWS. Para el caso del catalizador 1.8NiW, se aprecia un incremento en la relación S_{2s}/(Ni_{2p}+W_{4f}), lo cual indica que hay una mejor sulfuración de todos los metales. Incluso el galio muestra una mayor sulfuración pues la energía de enlace del Ga_{2p_{3/2}} es de 1118.3 eV, menor que la energía de enlace del galio sulfurado soportado en alúmina (1118.5 eV).

Tabla 5.13. Relaciones atómicas por XPS de los metales impregnados sobre la alúmina.

Catalizador	Ni _{2p_{3/2}} /Al _{2p}	W _{4f} /Al _{2p}	Ga _{2p_{3/2}} /Al _{2p}	Ni _{2p} /(Ni _{2p} +W _{4f})	S _{2s} /(Ni _{2p} +W _{4f})
NiW	0.052	0.068	-	0.43	1.35
0.6NiW	0.061	0.065	0.008	0.48	1.34
1.8NiW	0.064	0.070	0.025	0.47	1.66
5.9NiW	0.065	0.054	0.081	0.53	1.83

Tabla 5.14. Relaciones atómicas por AQ de los metales impregnados sobre la alúmina.

Muestra	Ni/Al	W/Al	Ga/Al	Ni/(Ni+W)
NiW	0.047	0.063	-	0.41
0.6NiW	0.047	0.062	0.006	0.43
1.8NiW	0.051	0.064	0.020	0.44
5.9NiW	0.042	0.060	0.071	0.42

Para el catalizador 5.9NiW, se observa que la relación Ni $2p_{3/2}$ /Al $2p$ es mayor en casi 50% respecto a la relación de los análisis químicos. Mientras que la relación W $4f$ /Al $2p$ es ligeramente menor que su similar por análisis químicos. La relación S $2s$ /(Ni $2p$ +W $4f$) es sensiblemente mayor que el resto de los catalizadores. Este valor puede indicar que existe una mayor sulfuración de los metales. Aunque hay que considerar que al incrementar la masa de galio, la cantidad de azufre aportada por este metal será mayor y por añadidura la relación atómica S $2s$ /(Ni $2p$ +W $4f$) no será muy confiable. Sin embargo, si se estima la relación S $2s$ /(Ni $2p$ +W $4f$ +Ga $2p$) se obtendrá un valor (1.53) muy cercano al valor estequiométrico (1.5), lo cual indicaría que no solo existe una mejor sulfuración de los metales níquel y tungsteno, sino también una mejor sulfuración del galio que exhibe una energía de enlace para el Ga $2p_{3/2}$ de 1118.1 eV.

5.4.5 Análisis por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

Un ejemplo típico de las láminas tipo WS $_2$ se puede observar en la Figura 5.21. Éstas se encuentran homogéneamente distribuidas sobre la superficie de la alúmina y la presencia de galio no modifica esta distribución. Las estructuras tipo WS $_2$ están formadas en pequeñas secciones ordenadas que, en algunos casos, se curvan sugiriendo una fuerte interacción con el soporte.

La distribución del apilamiento y del tamaño de los cristales de WS $_2$, se presentan en la Figura 5.22. La estadística realizada partir de al menos 90 cristales por cada micrografía (10) arroja los siguientes resultados:

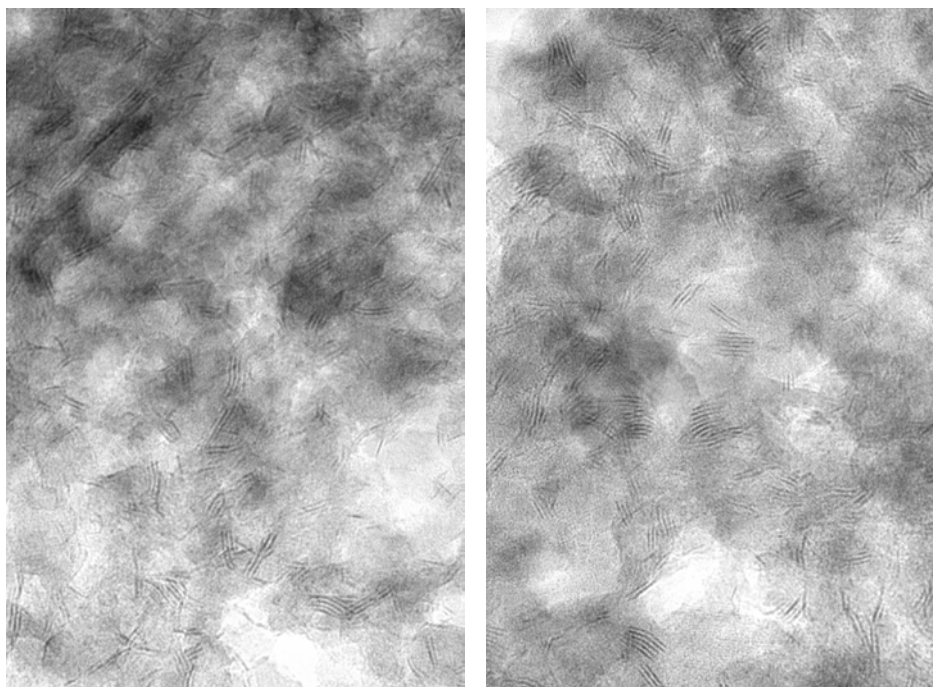


Figura 5.21. Micrografía de los Catalizadores NiWS (izq) y 1.8NiWS soportados en Al_2O_3 (1 cm \approx 10 nm).

- Catalizador NiWS: el número de apilamiento está entre 1 y 2 con un promedio de 1.9 láminas por cristal. La distribución de la longitud de las láminas está principalmente entre 20, 30 y 40 Å, con un promedio de 34 Å de longitud (Figura 5.22).
- Catalizador 1.8NiWS: el apilamiento está básicamente concentrado en 2 y el resto se distribuye principalmente entre 1 y 3, generando un promedio de 2.2 láminas por cristal. La distribución de la longitud de las láminas no varía sustancialmente con respecto al NiWS, el promedio de longitud es de 34 Å.
- Catalizador 5.9NiWS: este catalizador también muestra una distribución homogénea de las láminas. En la Figura 4.5.1.2, se observa la distribución del apilamiento de las láminas que se concentra básicamente en 2 y el resto entre 1 y 3 con un promedio de 2.1 láminas por cristal. La distribución de la longitud es muy similar a los dos catalizadores anteriores con un promedio de longitud igual a 31 Å.

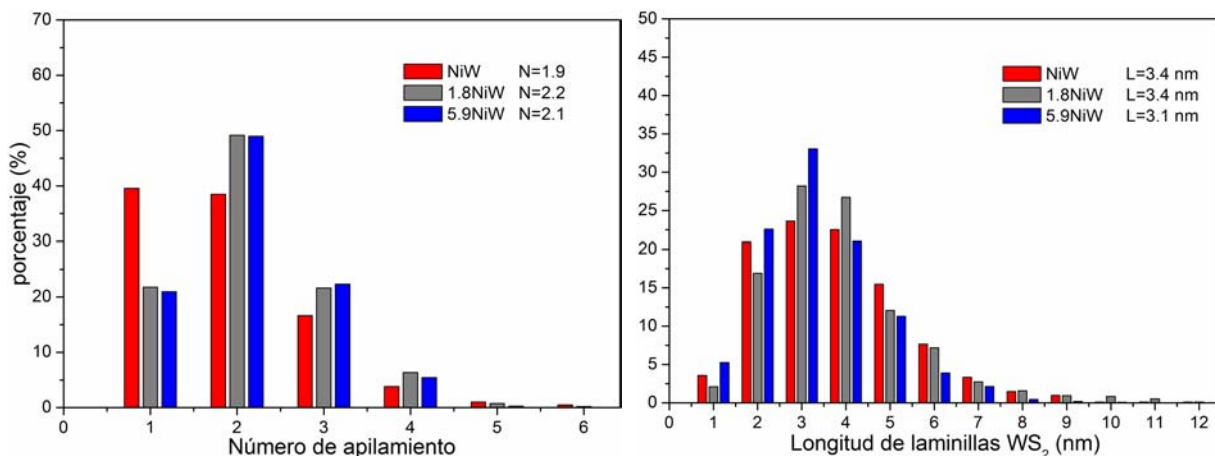


Figura 5.22. Distribución del tamaño de cristalitas de WS₂ en los catalizadores NiWS, 0.6NiWS y 5.9NiWS. (izq.) número de apilamiento y (der.) longitud de laminillas.

En la Figura 5.22 (izq), se puede observar que para el catalizador NiW, cerca del 40% de los cristales de WS₂ detectables están presentes como una sola lámina, 38% como láminas dobles y 22% como láminas triples o cuádruples. Para el catalizador 1.8NiW, una cantidad mayor de láminas se encuentran apiladas: menos del 22% como láminas simples, el 50% como láminas dobles, el 22% como láminas triples y el resto como láminas cuádruples. Para el catalizador 5.9NiW, la distribución es prácticamente igual a la del catalizador 1.8NiW: 21% como láminas simples, el 49% como láminas dobles, el 23% como láminas triples y el resto como láminas cuádruples. Estos resultados sugieren que el galio provoca una menor interacción entre el tungsteno y el soporte, lo cual se refleja sobre un mayor apilamiento y, en consecuencia los sitios de borde y de esquina (*edge and corner sites*) serán mayores generando una mayor actividad.

Al igual que en las series de los catalizadores NiMoS y CoMoS, los análisis por Energía de Dispersión por Emisión de Rayos-X (EDX) muestran que los catalizadores NiWS con o sin galio tienen una composición local homogénea (Tabla 5.15). Las relaciones atómicas (Ni/(Ni+W)) que se obtuvieron por análisis químicos y por EDX muestran valores muy similares, lo cual sugiere que los átomos de Ni y W coexisten en una estrecha interacción, formando la fase NiWS.

Por otra parte, en la Tabla 5.15 se observa que a medida que se incrementa el contenido de galio, la relación S/(Ni+W) es mayor que la observada para el catalizador NiWS

de referencia. Esto permite confirmar los resultados de XPS que indican que la sulfuración del tungsteno se incrementa con la presencia de galio. Cabe mencionar que cierta parte de este azufre corresponde a la sulfuración parcial del galio, pero que según los análisis de la TPR-S del 5.9Ga/Al₂O₃ (ver Cap. IV) dicha cantidad de azufre es relativamente baja comparada con la cantidad de azufre producida por el sulfuro de níquel y de tungsteno. Los análisis de TPR-S aportarán evidencia al respecto.

Tabla 5.15. Relaciones atómicas por EDX de los catalizadores NiW

	Ni/Al	W/Al	Ga/Al	S/(Ni+W)	Ni/(Ni+W)
NiW	0.034	0.052	-	1.488	0.40
1.8NiW	0.031	0.049	0.014	1.495	0.40
5.9NiW	0.036	0.042	0.045	1.519	0.46

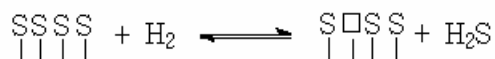
5.4.6 Análisis del NiW por Reducción a Temperatura Programada (TPR-S)

La interpretación de los resultados de TPR-S se basará en los resultados discutidos en las secciones 5.2.5 y 5.3.4. En la Figura 5.23, se presentan los perfiles de reducción del tungsteno y del níquel soportados en alúmina. La reducción del níquel ha sido discutida en la sección 5.2.5. La descripción de la reducción del WS₂/Al₂O₃ se hará considerando, por una parte, cierta similitud de reducción entre el MoS₂/Al₂O₃ y el WS₂/Al₂O₃ y, por la otra, se adoptarán algunas interpretaciones presentadas en la literatura.^{17,30,51,60} La deconvolución del perfil del WS₂/Al₂O₃ produjo tres picos. Los dos primeros picos representan tres fuentes diferentes de H₂S y el pico que se encuentra en temperaturas mayores de 450 °C representa el H₂S estequiométrico producido por la reducción del WS₂.

El primer pico entre 70 y 250 °C con su máximo a 170 °C representa dos fuentes de H₂S: (a) desorción del H₂S adsorbido tanto en el soporte como en la superficie de los metales impregnados; (b) la hidrogenación del azufre superficial no estequiométrico (S_x).

El segundo pico entre 80 y 720 °C con temperatura máxima en 450 °C se asigna: (a) al H₂S producido por la recombinación de grupos S-H, por la reacción de H₂ y S-H; (b)

hidrogenación de aniones azufre superficiales no estequiométricos (S_x) formando H_2S y vacantes aniónicas,^{2,33} como se muestra en la ecuación siguiente.



El tercer pico entre 440 y 1050 °C con máximo en 890 °C se asigna al H_2S producido por la reducción del WS_2 altamente disperso y de cristalitas másicos del WS_2 .

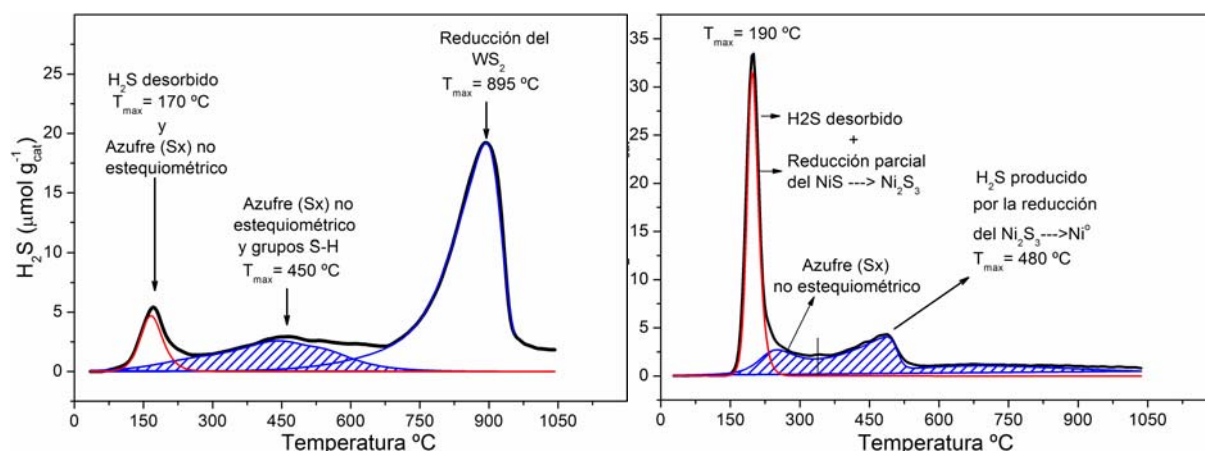


Figura 5.23. Perfiles de TPR-S del tungsteno (izq) y níquel (der) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sulfurados a condiciones típicas.

Según los resultados de XPS y de TEM, el galio en los catalizadores NiW no sólo afecta al níquel sino también al tungsteno. Por lo tanto, antes de presentar los perfiles de TPR-S de los catalizadores NiW, es conveniente presentar la TPR-S del tungsteno soportado en toda la serie de $x\text{Ga-Al}_2\text{O}_3$.

En la Figura 5.24, se presentan los perfiles de TPR-S de los catalizadores $WS_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ con diferentes masas de galio. A excepción del catalizador $5.9\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$, el primer pico en ca. 170 °C no presenta modificaciones importantes. La zona entre 250 °C y 650 °C tiene un máximo aproximadamente en los 450 °C generado principalmente por el H_2S producido por la reducción de las especies de sulfuro de galio. Esto se puede verificar en la Figura 5.24 (der) en donde, considerando la precisión de la técnica, se puede observar que los perfiles en esta zona son muy similares.

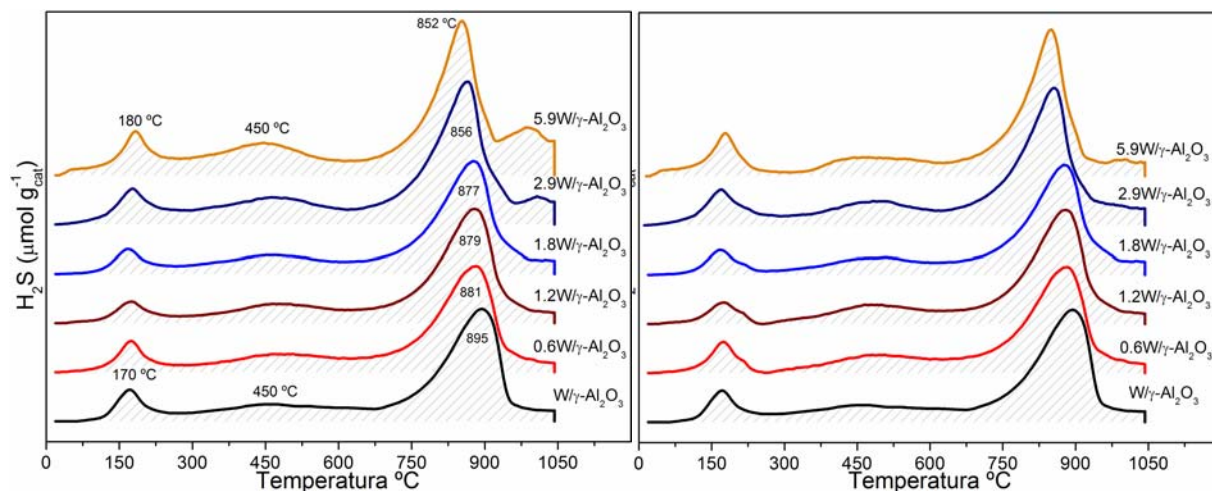


Figura 5.24. Perfiles de TPR-S del catalizador xW/Al_2O_3 (izq). Perfiles resultante de la sustracción del H_2S producido en la TPR-S de los soportes ($xW/Al_2O_3-Ga/Al_2O_3$).

El pico que corresponde a la reducción del WS_2 sufre tres modificaciones:

- La forma del pico cambia considerablemente porque el catalizador con 0% de galio presenta una cima semiplana mientras que el resto de los catalizadores empiezan a mostrar una cima más aguda a medida que el galio se incrementa.
- Comparada con el catalizador de referencia, el área bajo la curva de los catalizadores con galio es mayor para todos los casos y especialmente para los dos catalizadores con mayor masa de galio. Esto se puede corroborar en la Tabla 5.16 y en la Figura 5.24, en donde se presenta la estimación cuantitativa del H_2S producido a lo largo de toda la TPR-S y se muestra la extracción tanto del H_2S producido durante la TPR-S de los sólidos xGa/Al_2O_3 .
- El máximo del pico se desplaza hacia una menor temperatura a medida que la carga de galio aumenta. La diferencia más importante se observa, evidentemente, entre los catalizadores W/Al_2O_3 y $5.9W/Al_2O_3$, la cual es de 43 °C. Es importante precisar que la base de estos picos no presentan ni desplazamientos hacia una menor o mayor temperatura, indicando que la variación de temperatura en el máximo puede ser más producto de la reducción de especies WS_2 con menor fuerza de interacción con el soporte. Los resultados de XPS y TEM contribuyen a la fundamentación de esta hipótesis, lo cual se expondrá más adelante en la discusión final del capítulo.

Tabla 5.16. Producción de H₂S durante la reducción de los catalizadores W/Al₂O₃.

Sólido	H ₂ S _{Total} (μmol.gcat ⁻¹)	H ₂ S _{Total} -H ₂ S ^a (μmol.gcat ⁻¹)	^b Sulfuración (%)
W/γ-Al ₂ O ₃	848	848	55
0.6W/Al ₂ O ₃	929	910	60
1.2W/Al ₂ O ₃	954	913	61
1.8W/Al ₂ O ₃	974	913	61
2.9W/Al ₂ O ₃	1075	960	63
5.9W/Al ₂ O ₃	1283	1016	67

^a H₂S producido durante la TPR-S de los soportes Ga/Al₂O₃.

^b no se considera el H₂S producido por la reducción del galio.

A partir de la interpretación individual del perfil de TPR-S del W/Al₂O₃ y del Ni/Al₂O₃, se describirán los perfiles de TPR-S de los catalizadores NiW con diferentes contenidos de galio (Figura 5.25). Al igual que en el caso de los catalizadores CoMo, los perfiles están divididos en cuatro regiones:

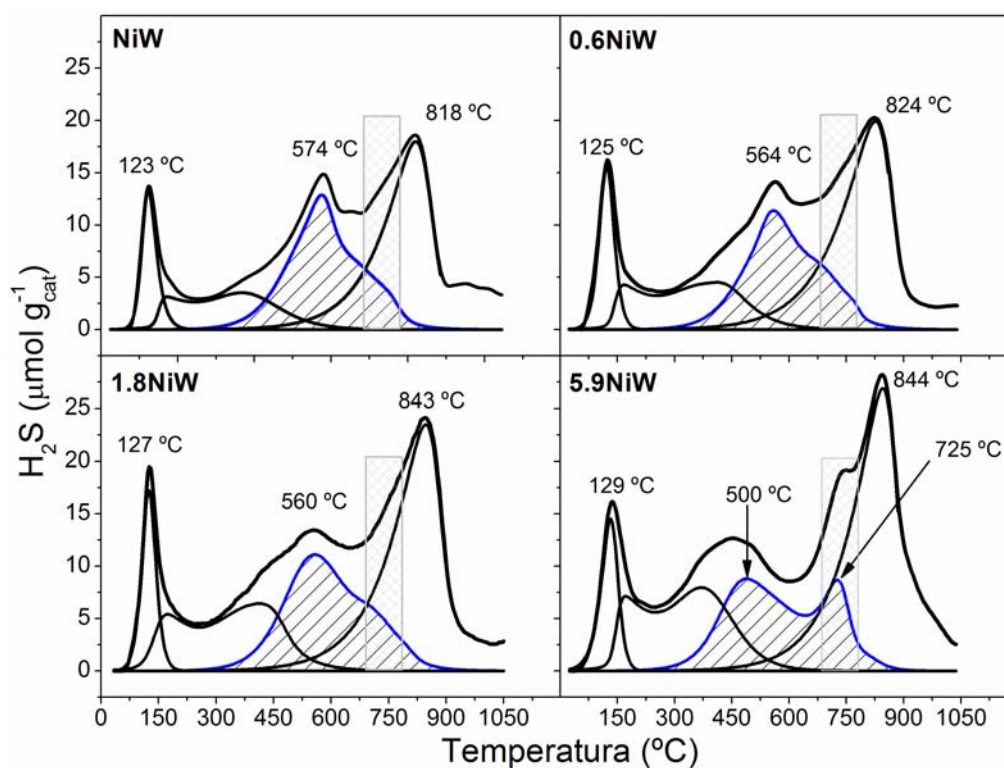


Figura 5.25. Perfiles de TPR-S del catalizador NiW de referencia y de los catalizadores NiW con tres diferentes masas de galio (0.6, 1.8 y 5.9 %wt).

En la región I (60-200 °C), se observa un solo pico con máximo a 125 °C que no varía en posición con la presencia de galio. Esta zona corresponde básicamente a la desorción de H₂S y a la hidrogenación de azufre no estequiométrico (S_x).

La región II (110-600 °C) está representada por un área asimétrica que incrementa considerablemente su intensidad a medida que la masa de galio aumenta. Esta región representa el H₂S producido por la recombinación de grupos S-H, y por la hidrogenación de grupos S-H y del azufre no estequiométrico (S_x).

La región III (320-870 °C) está representada por un área asimétrica con una cima bien definida en 574 °C que disminuye su intensidad con la presencia de galio y al mismo tiempo se observa una deformación del área bajo la curva que se desplaza tanto hacia una mayor como hacia una menor temperatura, lo cual puede ser indicio de dos fuentes diferentes de H₂S. En el caso particular del catalizador 0.6NiW se observa un desplazamiento de 10 °C hacia una menor temperatura (564 °C) y se observa que la intensidad del hombro es mayor. Para el catalizador 1.8NiW, el desplazamiento es de 14 °C, mientras que el hombro se ve más definido. Finalmente para el catalizador 5.9NiW, el desplazamiento es de 74 °C y el hombro que se observó en el resto de los catalizadores ahora es un pico bien definido con máximo 725 °C. Por otra parte, se puede apreciar que a medida que la masa de galio aumenta hay un incremento en el área entre el pico de reducción del WS₂ y la línea externa del perfil (señalada con el rectángulo en gris) que finalmente termina en un hombro bien definido para el catalizador 5.9NiW producto del pico localizado en los 725 °C.

La región IV (400-1050 °C) representa la reducción de las especies de WS₂. En la TPR-S del catalizador W/Al₂O₃, la señal máxima de H₂S se encuentra en 895 °C (ver Fig. 5.24). En el perfil correspondiente al catalizador NiW, el máximo de este pico se desplaza en 77 °C hacia una menor temperatura, indicando que la presencia del níquel modifica la reducción del tungsteno. Por otro lado, la presencia de galio modifica la intensidad y punto máximo de este pico. Para el catalizador 0.6NiW, se observa un ligero incremento en la intensidad del pico indicando una mayor producción de H₂S en esta región (Tabla 5.17), mientras que el punto máximo se desplaza 6 °C hacia una mayor temperatura. Para el catalizador 1.8NiW, la intensidad se incrementa aún más y el punto máximo se desplaza 25 °C hacia una mayor temperatura. Estas variaciones se ven más acentuadas en el catalizador

5.9NiW, en donde la intensidad es por mucho mayor que el catalizador de referencia, mientras que la diferencia de temperatura es de 26 °C, Figura 5.25.

Tabla 5.17. Producción de H₂S durante la reducción de los catalizadores NiW/Al₂O₃.

Catalizador	H ₂ S _{Total} (μmol.gcat ⁻¹)	Región I (μmol.gcat ⁻¹)	Región II (μmol.gcat ⁻¹)	Región III (μmol.gcat ⁻¹)	Región IV (μmol.gcat ⁻¹)
NiW	1893	166	280	689	757
0.6NiW	2151	204	355	688	903
1.2NiW	2299	199	414	744	942
1.8NiW	2436	209	443	785	999
2.9NiW	2501	215	501	750	1035
5.9NiW	2602	213	598	749	1067

5.4.6.1 Discusión

W/Al₂O₃. Según los resultados de TPR-S, 90% del Mo/Al₂O₃ se encuentra sulfurado, mientras que el W/Al₂O₃ presenta una sulfuración del orden de 55%. En la reducción del W/Al₂O₃ a bajas temperaturas (70-200 °C), asignada a la hidrogenación de especies S_x, se observa que el pico en esta zona es considerablemente menor que el mismo pico en los catalizadores Mo/Al₂O₃. En la literatura se ha demostrado que al incrementar la temperatura de sulfuración sobre el W/Al₂O₃ la intensidad de este pico aumenta.⁶¹ Por lo tanto, la baja cantidad de H₂S producida en esta zona se debe a la sulfuración incompleta del W/Al₂O₃. La presencia del galio prácticamente no tiene ningún efecto sobre esta zona. En la reducción a altas temperaturas, el galio promueve la sulfuración del tungsteno y en consecuencia, se observa un desplazamiento del máximo hacia una menor temperatura. Si se considera que la reducción de los cristalitas de WS₂ en el W/Al₂O₃ está determinada por la termodinámica,^{47,61} entonces la explicación más probable es que el galio disminuye los enlaces Al-O-W modificando la interacción metal-soporte y en consecuencia la cantidad de WS₂ será mayor a medida que la masa de galio aumenta. La Figura 5.24 y la Tabla 5.16 muestran claramente que la presencia de galio incrementa la sulfuración del tungsteno.

NiW/Al₂O₃: Debido a la complejidad de los perfiles de TPR-S de los catalizadores NiW y las variaciones que éstos presentan por la adición del galio, se inicia la discusión de la TPR-S por el pico a mayor temperatura (región IV):

- Región IV: El pico a la temperatura más alta es producto de la reducción del WS₂. La altura de este pico no se ve afectada por la presencia del níquel, indicando que el grado de sulfuración del tungsteno no está alterado por el promotor. Sin embargo, se observa un desplazamiento de este pico en 77 °C hacia una menor temperatura, lo cual fenómeno puede explicarse de la siguiente manera: se ha demostrado por microscopía electrónica que la longitud de las laminillas de WS₂ disminuyen según masa de níquel⁶² y que, como nuestros resultados de XPS y EDX lo indican, gran parte del promotor coexiste con el WS₂ formando la fase mixta “NiWS”. Estos dos factores pueden influir en la reducción del WS₂ de dos formas: (a) según Calais y colaboradores⁶³ la reducción de cualquier partícula depende considerablemente del tamaño, lo cual en términos de difusión implicaría que los átomos de azufre alcanzan más rápido la superficie cuando la partícula es más pequeña; (b) la reducción del WS₂ puede acelerarse por la capacidad catalítica del níquel (Ni⁰, Ni₃S₂ y NiS) en la disociación del hidrógeno,⁶⁰ permitiendo que la reducción sea más rápida que la difusión.

Líneas más arriba se ha discutido que la presencia de galio promueve la sulfuración del tungsteno. Este efecto también se observa en los catalizadores NiW (Tabla 5.17). Los resultados de XPS consolidan esta interpretación. También se observa que el máximo del pico se desplaza hacia una mayor temperatura, lo cual aparentemente contradice la tendencia observada en los catalizadores W/Al₂O₃. La explicación a esta contradicción es simple: según nuestros resultados de XPS y TEM, la presencia de galio incrementa la sulfurabilidad del tungsteno y el apilamiento de los cristales WS₂, lo cual se refleja directamente en la intensidad de los picos en la TPR-S. Por lo tanto, la diferencia de temperatura se debe más a una mayor cantidad de H₂S producido que a un efecto negativo sobre la reducción del WS₂.

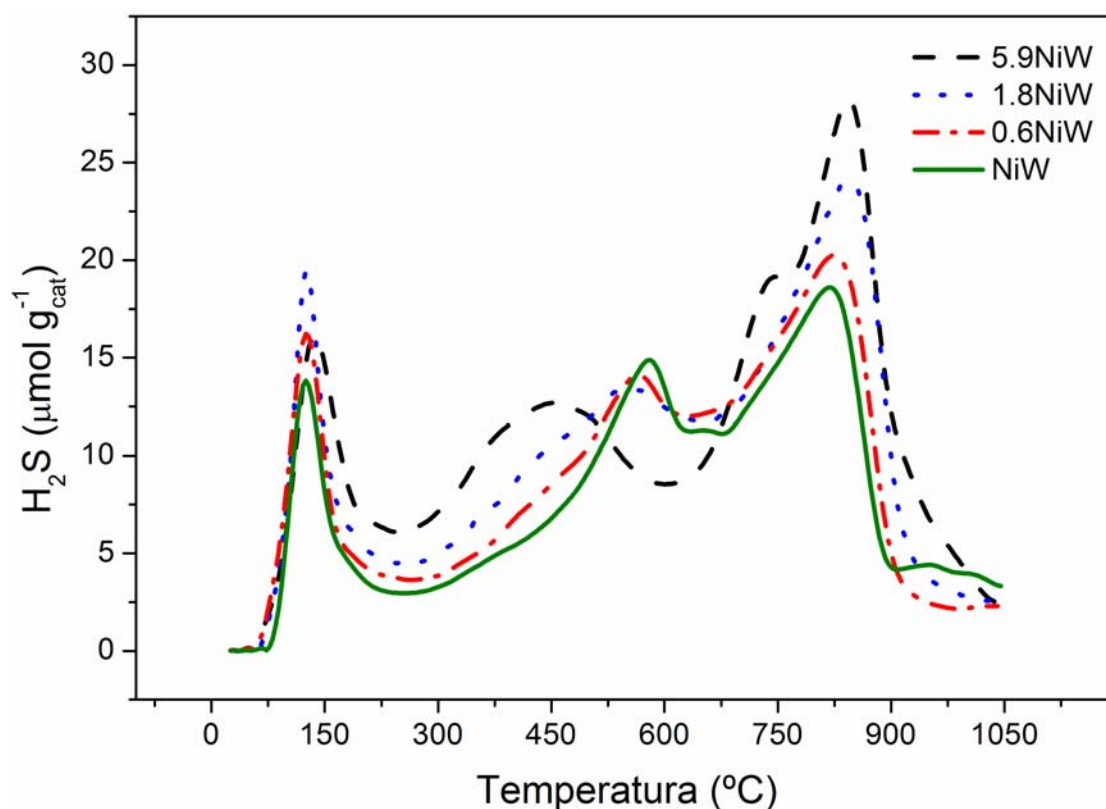


Figura 5.26. Perfiles de TPR-S de los catalizadores NiW, 0.6NiW, 1.8NiW y 5.9NiW

- Región III: el efecto del galio sobre esta zona es muy similar al observado en los catalizadores NiMo y CoMo. La contribución de H_2S en esta zona la hace principalmente el níquel localizado en los bordes de los cristales WS_2 . En analogía con la fase “CoMoS” esta fase es llamada “NiWS”. Para el catalizador NiW, pareciera que solo se lleva a cabo la reducción del Ni_3S_2 segregado de la fase NiWS. Sin embargo, a medida que la cantidad de galio se incrementa se puede observar que el H_2S producido proviene de dos fuentes distintas. Según estudios de sulfuración a temperatura programada⁶⁰ existen dos óxidos precursores de la fase NiWS: una mezcla bien dispersa de $\text{NiO}(\text{WO}_3)$ que los autores denominan NiWO_4 , y una fase de NiWOAl . Estos dos óxidos pueden generar después de la sulfuración dos tipos de fases NiWS. Podemos pensar por analogía en las fases “CoMoS-I” y “CoMoS-II”, por consiguiente los perfiles de la TPR-S nos sugieren que en el caso del NiW existen la fase NiWS-II producto de la mezcla $\text{NiO}(\text{WO}_3)$ y la fase NiWSAl-I producto de la fase NiWOAl . Por lo tanto, la reducción del Ni_3S_2 segregado de la fase NiWSAl-I ocurrirá a mayor

temperatura debido a que la reducción de las especies níquel es baja cuando estos iones están incorporados en la monocapa del WS₂, esto se observa claramente en el perfil del catalizador 5.9NiW en donde aparece un nuevo pico a 725 °C.

El pico en 574 °C que representa la reducción del Ni₃S₂ proveniente de la fase NiWSII pero también de la reducción continua de pequeños cristallitos de NiS. El punto máximo de reducción se desplaza hacia menores temperaturas, lo cual podría sugerir, según los resultados de XPS y actividad catalítica, que existe más níquel disponible en la superficie para participar en la decoración del WS₂. En consecuencia, habrá una mayor producción de especies Ni₃S₂ durante la sinterización de la fase NiWSII y, por añadidura, un ligero desplazamiento de la temperatura máxima de reducción. Según la literatura, el contenido de níquel hace variar este pico en posición y tamaño.³⁴

- La región II representa la zona del H₂S producido por la hidrogenación de especies Sx y grupos S-H. El área en esta región se incrementa proporcionalmente con el incremento de la masa de galio (Figura 5.26), lo cual indica que existen más especies Sx que se encuentran preferentemente químisorbidos en sitios coordinadamente insaturados.⁶⁴ Estos sitios son, en principio, los responsables de la actividad catalítica en la HDS.² Por otra parte, la segunda fuente de H₂S en esta zona proviene de la recombinación de grupos S-H y de la hidrogenación de estos grupos. Estudios de TPR-S³⁰ y de espectroscopía Raman⁶⁵ sugieren que los grupos S-H se forman sobre especies oxisulfuros. Debido a que el galio disminuye los enlaces W-O-Al y no todo el tungsteno está sulfurado, la idea de que existan especies oxisulfuro es muy probable.

5.5. Discusión

La impregnación de los metales Ni y Mo, según los análisis de adsorción de N₂, no modifican las propiedades texturales de la alúmina, indicando que no existen macro partículas que bloqueen de manera significativa los poros de la alúmina. Esto se puede corroborar con los resultados de XRD, los cuales no muestran picos que correspondan a cristales másicos de alguno de los metales en la superficie del soporte. Al igual que en los soportes de xGa/Al₂O₃, los perfiles de difracción de los sólidos Co, Ni, CoMo, NiMo y NiW muestran que la intensidad del pico en 39° (311) se incrementa y el pico en 46° disminuye. Esto se relaciona principalmente con la formación de la fase GaAl₂O_x,⁶⁶⁻⁶⁸ según se discutió en el Capítulo IV. Estas variaciones permiten creer que al incorporarse el galio a la superficie de la alúmina los metales Ni, Co, Mo y W cambian su interacción con el soporte. En el caso de los promotores los análisis de UV-Visible sugieren que hay un incremento en las especies octaédricas, las cuales son más fáciles de sulfurar.²⁹⁻³² En el estado sulfuro, este fenómeno se observa en los análisis de TPR-S, los cuales muestran que a bajas concentraciones de galio la temperatura de reducción de las especies sulfuro de Ni o Co es menor y que la cantidad de estas especies se incrementa, esto según los análisis cuantitativos. La presencia de más Ni o Co octaédrico representa una fuente de especies activas¹ que durante el proceso de sulfuración migran hacia las láminas de MoS₂ (WS₂), generando catalizadores mejor promovidos y por añadidura más activos, tal y como se observó en el Capítulo III. Los resultados de XPS muestran claramente que las energías de enlace 2p del promotor (Ni²⁺ o Co²⁺) se desplazan hacia una mayor energía, sugiriendo que existe una mayor transferencia de carga del promotor hacia las láminas de MoS₂, (WS₂), incrementando así la concentración superficial de fases mixtas NiMoS, CoMoS y NiWS.

Si el incremento en las especies octaédricas de los promotores parece tener una correspondencia lineal con el incremento en la masa de galio, se esperaría que la actividad de estos catalizadores siga esa misma tendencia, lo cual no sucede según las evaluaciones catalíticas. Las pruebas de XPS, TPR-S y TEM sugieren que para los catalizadores CoMo y NiMo con bajos contenidos de galio el efecto de promoción se incrementa, mientras que a

altos contenidos de éste metal el efecto de promoción disminuye. El motivo de esta diferencia puede explicarse en los siguientes términos:

- Los resultados estadísticos de microscopía revelan que el galio modifica la interacción del Mo con el soporte (Esquema 5.1). Por ejemplo, el MoS₂ en el catalizador NiMo se encuentra distribuido preferentemente (ca. 50%) en mono-láminas (empilamiento = 1). Cuando la masa de galio es 0.6 wt%, éstas mono-láminas representan tan solo el 22% del total de las láminas de MoS₂, mientras que las láminas dobles (empilamiento = 2) representan el 60% y las triples el 20%. Este cambio aunado a la disponibilidad de Co²⁺ y Ni²⁺ implica la formación de especies “NiMoS-II” y “CoMoS-II” según el modelo de Candia et al.¹⁵ (Esquema 5.1).
- A altos contenidos de galio, los estudios de microscopía indican que el galio promueve el incremento de la longitud de las láminas de MoS₂. Esto es producto de la existencia de una gran cantidad de galio cubriendo los sitios octaédricos de la alúmina con los cuales interactúa preferentemente el molibdeno,⁶⁹ lo cual puede provocar que el molibdeno sea estabilizado principalmente por sitios tetraédricos, evitando el truncamiento de los cristales y dando paso a cristales con mayor longitud. También existe evidencia de que un escaso contacto del promotor con el molibdeno promueve la formación de grandes cadenas de molibdatos.¹ Esto inevitablemente reduce los sitios de esquina (*corner sites*, -1010, ver sec 1.2.2) que según la literatura son los sitios en donde se incorpora el promotor a las láminas de MoS₂. Esto provoca inevitablemente la segregación de MoS₂ y NiS (Co₃S₂),⁷⁰ lo cual se pudo inferir a partir de los resultados de TPR-S y XPS.

Los resultados de microscopía sobre los catalizadores xNiWS muestran, de manera análoga al MoS₂, que el galio modifica la interacción del tungsteno con el soporte. Aunque, según las pruebas catalíticas y los resultados de XPS y de TPR-S señalan que el galio, a cualquier masa, incrementa sensiblemente la sulfuración del WO₃, lo cual sugiere que la interacción del soporte con este metal se ve positivamente modificada, generando más especies “NiWS-II” que son las que tienen una menor interacción con el soporte y consecuentemente tienen un mayor grado de sulfuración.

En conclusión, el galio promueve la especiación del promotor hacia especies octaédricas, permitiendo que exista una mayor promoción del MoS₂ (WS₂). Por otra parte, el galio a bajo contenido no modifica la dispersión del molibdeno pero si su interacción con el soporte, permitiendo la creación de especies (NiMoS o CoMoS) tipo II que son en principio más activas. En el caso del tungsteno ocurren los mismos fenómenos que en molibdeno aunado a un incremento notable de la sulfuración del WO₃.

Bibliografía

1. P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980) 401.
2. W.K. Hall. *In proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum*; H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan, p 224 (1982).
3. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
4. M. Dufoux, M. Che, C. Naccache *J. Phys. Chem.* 67 (1970) 527.
5. Y. Okamoto and T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92 (1988) 7012
6. T.A. Petterson, J.C. Carver, D.E. Leyden and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.*, 80 (1976) 1700.
7. W. Zhang, M. Sun and R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003) 10977.
8. A.C. Cirillo, F.R. Dollish, W.K. Hall, *J. Catal.* 62 (1980) 379.
9. R.L. Chin, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 360.
10. M. Vrinat, *Topsøe Forum* 2005.
11. N-Y. Topsøe, and H. Topsøe, *J. Catal.* 84 (1983) 386.
12. C. Wivel, R. Candia, B.S. Clausen, S. Mørup, and H. Topsøe, *J. Catal.* 68 (1981) 453.
13. C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *Catal. Rev.-Sci. Eng.* 26 (1984) 395.
14. S.M.A.M. Bouwens, F.B.M. Vanzon, M.P. Vandijk, A.M. Vanderkraan, V.H.J. Debeer, J.A.R. Vanveen, D.C. Koningsberger, *J. Catal.* 146 (1994) 375.
15. R. Candia, N-Y Topsøe, B.S. Clausen, C. Wivel, R. Nevald S. Morup and H. Topsøe. *In proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum*; H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan (1982) p 374.
16. P. Arnoldy, M.C. Franken, B. Scheffer and J.A. Moulijn, *J. Catal.* 96 (1985) 381.
17. P.J. Mangnus, *Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques*, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991) p 86.

18. A. Cimino, M. Lo Jacono and M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 243.
19. M. Lo Jacono, M. Schiavello, V.H.J. de Beer and G. Minelli, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 16.
20. Y. Cesteros, P. Salagr, F. Medina and J.E Sueiras, *Chem. Mater.* 12 (2000) 331.
21. Z. Zhong, Y. Mastai, Y. Koltypin, Y. Zhao and A. Gadanken, *Chem. Mater.* 11 (1999) 2350.
22. B. Vos, E. Poels and A. Bliet, *J. Catal.* 198 (2001) 77.
23. B. Imelik and J.C. Vedrine, “*Catalysis Characterization: physical techniques for solid materials*”. Plenum Press, New York (1994) p 69.
24. P. Afanasiev, C. Geantet, and M. Breysse, *J. Catal.* 153 (1995) 17.
25. M. Furnier, C. Louis, M. Che, P. Chiquin, D. Masure, *J. Catal.* 119 (1989) 400.
26. U.S. Ozkan, L. Zhang, S. Ni, E. Moctezuma, *J. Catal.* 148 (1994) 181.
27. P. Salagre, J.L.G. Fierro, F. Medina, J.E. Sueiras, *J. Mol. Catal. A*, 106 (1996) 125.
28. K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2094.
29. B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31.
30. P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 146 (1994) 437.
31. P. Arnoldy, J.A.M. van den Heijkant, G.D. De Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
32. P.J. Mangnus, A. Reizebos, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 151 (1994) 178.
33. N.K. Nag, D. Frankel, J.A. Moulijn, B.C. Gates, *J. Catal.* 66 (1980) 162.
34. P.J. Mangnus, *Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques*, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991).
35. L. Qu, W. Zhang, P.J. Kooyman, R. Prins, *J. Catal.* 215 (2003) 7.
36. R. Candia, O. Sorensen, J. Villandsen, N. Topsøe, B.S. Clausen, H. Topsøe, *Bull. Soc. Chim Belg.* 93 (1984) 763.
37. R.B. Gregor, F. W. Lytle, R.L. Chin, and D.M. Hercules *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 1232.

38. A. Iannibello, S. Marengo, G. Morelli, and P. Tittarelli. *In proceedings of the Climax Fourth International Conference of the Chemistry and Uses of Molybdenum*; H.F. Barry, P.C.H. Mitchell, Eds., Climax Molybdenum Co. Ann Arbor, Michigan (1982) p 256.
39. M. Vrinat, D. Letourneur, R. Bacaud, V. Harlé, B. Jouguet, and C. Leclercq, *Hydrotreating and Hydrocracking of Oil fractions*; B. Delmon, G.F. Froment and P. Grange (Editors). Elsevier, Amsterdam (1999) p. 153.
40. Ch. Papadopoulou, J.Vakros, H.K. Matralis, Ch. Kordulis, and A. Lycourghiotis, *J. Colloid interface Sci.* 261 (2003) 146.
41. P. Arnoldy, J.L. De Booy, B. Scheffer and J.A. Moulijn, *J. Catal.* 96 (1985) 122.
42. I. Bezverkhyy, M. Danot and P. Afanasiev, *Inorg. Chem.* 42 (2003) 1764.
43. J.B. Chung, Z. Ziang and J.S. Chung, *Env. Sci. Tech.* 36 (2002) 3025.
44. H. Rau, *J. Phys. Chem.* 37 (1976) 931.
45. Z. Grzesik, *Solid State Ionics* 141-142 (2001) 295.
46. P. Arnoldy, J.A.M. Heijkant, G.D. De Bok, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 92 (1985) 35.
47. B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31.
48. J. Bachelier, M.J. Tilette, J.C. Duchet and D. Corner *J. Catal.* 76 (1982) 300.
49. K.S. Chung and F.E. Massoth *J. Catal.* 64 (1982) 320.
50. D.C. Vermaire and C. Van Berge, *J. Catal.* 116 (1989) 309.
51. B. Scheffer, P. Molhoek and J.A. Moulijn, *Appl. Catal.* 46 (1989) 11.
52. L. Salvati, L.E. Makovsky, J.M. Stencel, F.R. Brown and D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700.
53. S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell and N.C. Dispenziere, *J. Catal.* 92 (1985) 1.
54. S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, W.K. Hall, *J. Phys. Chem.* 88 (1984) 5831.
55. H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 196 (2000) 315.
56. A. Benitez, J. Ramirez, J.L.G. Fierro, A.L. Agudo, *Appl. Catal. A* 144 (1996) 343.
57. M. Sun, T. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, R. Prins, *J. Catal.* 201 (2001) 258.
58. W. Zhang, M. Sun, R. Prins, *J. Phys. Chem.* 107 (2003) 10977.

59. B. Scheffer, J.J. Heijeinga and J.A Moulijn, *J. Phys. Chem.* 91, (1987) 4752.
60. B. Scheffer, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 18.
61. P.J. Mangnus, *Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques*, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991) chap. 8.
62. D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A* 211 (2004) 179.
63. C. Calais, N. Mastsubayachi, C. Geantet, Y. Yoshimura, H. Shimada A. Nishijima, M. Lacroix and M. Breysse, *J. Catal.* 174 (1998) 130.
64. P.J. Mangnus, *Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques*, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991) chap. 9.
65. E. Payen, S. Kasztelan, and J. Grimblot *J. Mol. Struct.* 174 (1988) 71.
66. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Chem. Commun.* (1996) 1827.
67. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1542.
68. K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori *Appl. Catal. B* 16 (1998) 319.
69. Z.M. El-Bahy, R. Ohnishi, M. Ichikawa, *Catal. Today* 90 (2004) 283.
70. C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, *J. Catal.* 87 (1984) 497.

6.0. Discusión y Conclusiones

En este capítulo se presenta, en primera instancia, la discusión sobre el galio soportado en la alúmina. A partir de las conclusiones esgrimidas sobre el sistema Ga/Al₂O₃, se presentará una discusión del sistema NiMo (CoMo) soportado en Ga/Al₂O₃ que intentará hacer extensivas las conclusiones para ambos sistemas. Con base en las dos discusiones presentadas en las Secciones 6.1 y 6.2 se abordará la discusión del sistema catalítico NiW soportado en Ga/Al₂O₃. Este último sistema presenta expectativas interesantes que sugieren un seguimiento preciso en las reacciones de inhibición por compuestos nitrogenado.

6.1 Galio soportado en gama alúmina

Después de la impregnación y calcinación del galio soportado en alúmina, se observó que las propiedades texturales del soporte (γ -Al₂O₃) permanecieron inalteradas, lo cual indica que no existen partículas de galio con tamaño suficiente para bloquear los poros de la alúmina. El galio a masas menores de 1.8% wt se encuentra bien disperso e incorporado en la superficie de la alúmina vía enlaces Ga-O-Al con una alta preferencia por sitios tetraédricos¹⁻⁴ (Ga_{tet}³⁺) formando fases tipo espinela. Cuando el galio se somete a un proceso de sulfuración (H₂/H₂S, 15% a 400 °C), se observa que los iones en entorno tetraédrico pueden ser parcialmente sulfurados, lo cual contrasta con la nula sulfurabilidad de los iones Ni (Co) en entorno tetraédrico soportados en alúmina.⁵ A pesar de esta observación, los iones en entorno octaédrico son más fáciles de sulfurar que los tetraédricos puesto que la formación de vacantes aniónicas, las cuales son necesarias para iniciar la sulfuración, es más fácil en los sitios octaédricos.⁶ Los perfiles de TPR-S presentados en el Capítulo IV, muestran que el óxido de galio soportado en alúmina se sulfura parcialmente (ca. 35%) a temperaturas relativamente bajas (≤ 400 °C). En comparación con la sulfuración del polvo de la gama galia (γ -Ga₂O₃) hacia γ -Ga₂S₃, la cual se lleva casi al 100 % a temperaturas de entre 350 y 450 °C,⁷ la sulfuración del galio soportado se lleva a cabo de manera parcial debido a su alta dispersión y fuerte interacción con la alúmina. Esto fue comprobado mediante los análisis de XPS que

muestran desplazamientos en las energías de enlace (Ga2p) entre los materiales máxicos y soportados en estado óxido y sulfuro. Por lo tanto, a contenidos menores a 1.8 wt%, el galio se encuentra principalmente en entorno tetraédrico, mientras que a contenidos mayores de 1.8 % wt, éste se encuentra tanto en coordinación tetraédrica (Ga_{tet}^{3+} , 50%) como en octaédrica (Ga_{oct}^{3+} , 50%) con una relación $Ga_{tet}^{3+} / Ga_{oct}^{3+}$ igual a uno.

En conclusión, el galio sobre la alúmina se encuentra altamente disperso con una fuerte interacción con el soporte principalmente con los sitios tetraédricos de la alúmina, lo cual permite una sulfuración parcial.

6.2 NiMo y CoMo soportados en Ga/Al₂O₃

En la literatura es comúnmente aceptado que el 95% del MoO₃ se sulfura a 400 °C. Los estudios de TPR-S sobre los sólidos Mo/Ga/Al₂O₃, revelan que el galio no provoca cambios significativo en los perfiles de reducción de estos materiales. Por el contrario, la TPR-S Ni/Ga/Al₂O₃ muestra que el galio modifica el perfil de reducción de estos materiales. Se puede argumentar que el galio disminuye considerablemente la cantidad de especies níquel no sulfurables. La explicación a esto puede estar en términos de la interacción del galio con la alúmina: la adición de pequeñas cantidades de galio resulta en la ocupación de sitios tetraédricos superficiales de la alúmina que subsecuentemente incrementan la cantidad de iones níquel rodeados octaédricamente. El artículo de Cimino et al.⁸ es relevante para esta discusión, en este documento se reportó que adición de galio a la alúmina resultaba en un incremento de Ni y Co rodeados tetraédricamente. Ellos atribuyen este fenómeno a la disminución en la estabilidad del campo cristalino octaédrico, lo cual provoca un incremento en la cantidad de iones Ni y Co rodeados tetraédricamente. Debido a que las especies tetraédricas del Ni y Co no son sulfurables a 400 °C,⁹ nosotros hubiéramos observado una disminución de la sulfurabilidad del promotor en lugar del incremento que se observó en los resultados de XPS y TPR-S. Para explicar esta diferencia de resultados, debe remarcarse que la temperatura de calcinación utilizada por Cimino fue de 600 °C en lugar de 450 °C y que además sus catalizadores fueron calcinados durante 24 h en lugar de las 4 h en este trabajo.

Más aún, nuestros resultados de reflectancia difusa sugieren que las especies Co y Ni en entorno tetraédrico disminuyen y en estado sulfuro las micrografías obtenidas por TEM no revelan partículas másicas de NiS o Co_3S_2 . Todo esto aunado con los análisis realizados por XPS y EDX, los cuales muestran una dispersión homogénea de los iones de Ni y Co, nos permite pensar que las especies más abundantes en presencia del galio son las octaédricas que, como se ha discutido a lo largo de este documento, son más fáciles de sulfurar y representan una fuente del níquel o cobalto que participará en la formación de la fase activa CoMoS o NiMoS.

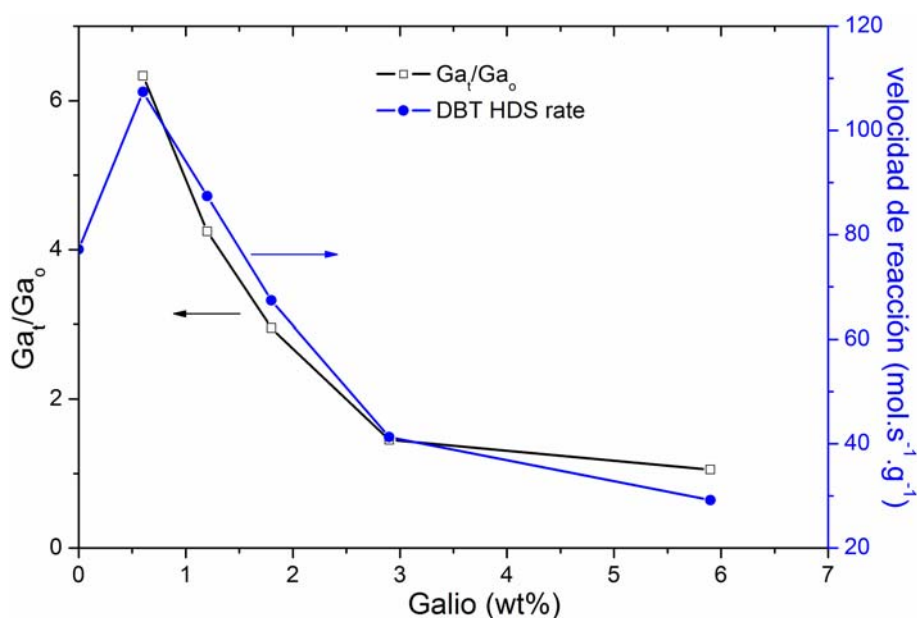


Figura 6.1. HDS del DBT y relación de especies tetraédricas y octaédricas del galio en función del contenido de galio.

A partir de la discusión anterior y tomando en cuenta los resultados de TEM para la serie de catalizadores $x\text{NiMo}$ ($x\text{CoMo}$), podemos decir que la adición de galio a la alúmina modifica la interacción del molibdeno con el soporte promoviendo la formación de polimolibdatos y aumentando la cantidad de níquel disponible para participar en la decoración de las láminas de MoS_2 . Estas modificaciones estructurales generan fases NiMoS mejor promovidas y más activas, llamadas comúnmente fases NiMoS tipo II. Cuando la masa de galio está por debajo del 1.2 % wt, se observa que el níquel se encuentra en los bordes de las laminillas de MoS_2 . Estos resultados se reflejan en un incremento (ca. 30%) en la actividad de

los catalizadores en la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT. En la literatura se ha observado un efecto similar cuando se adicionan pequeñas cantidades de Zn^{10-13} o $Mg^{10,14,15}$ a la alúmina antes de la impregnación de los metales Mo y Ni (Co). Estos metales (Me) pueden formar especies tipo $MeAl_2O_4$ que disminuyen las especies inactivas $NiAl_2O_4$ ($CoAl_2O_4$) y consecuentemente incrementan la actividad de los catalizadores en la HDS. Más aún, los resultados en las Figuras 6.1 y 6.2 revelan que el máximo en actividad se alcanza, según los análisis de TPR-S, cuando en la superficie de la alúmina las principales especies de galio son tetraédricas.

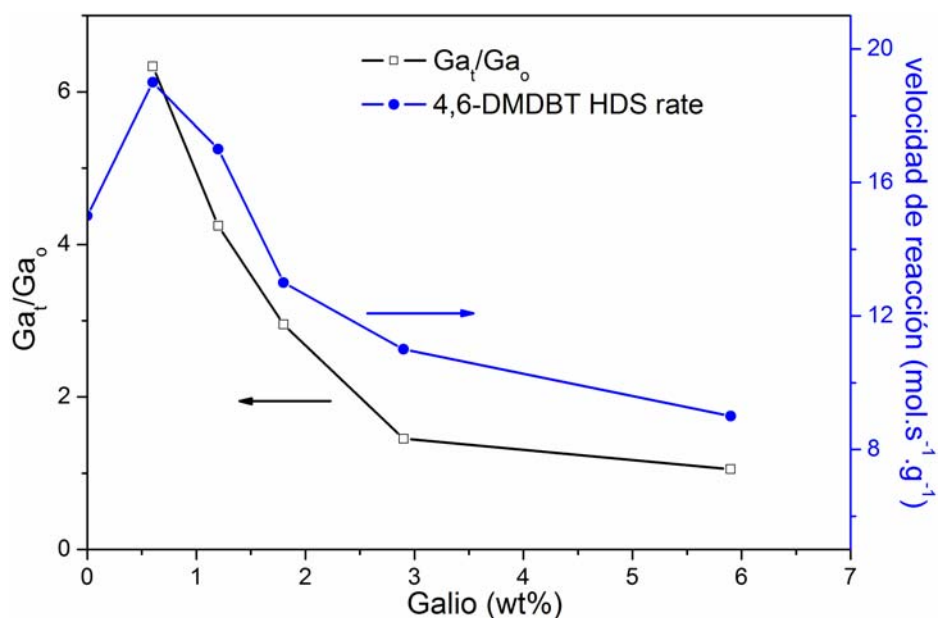


Figura 6.2. HDS de 4,6-DMDBT y relación de especies tetraédricas y octaédricas del galio en función del contenido de galio.

Cuando las especies octaédricas (Ga_{oct}^{3+}) empiezan a aumentar, la actividad del catalizador disminuye de manera paralela al cambio en relación $Ga_{tet}^{3+}/Ga_{oct}^{3+}$. Esto se ejemplifica claramente en la Figura 6.3. En donde se observa una relación casi lineal a medida que los iones de galio con entorno octaédrico van aumentando, implicando que el efecto del galio no es positivo a masas relativamente mayores ($\geq 1.8\%$).

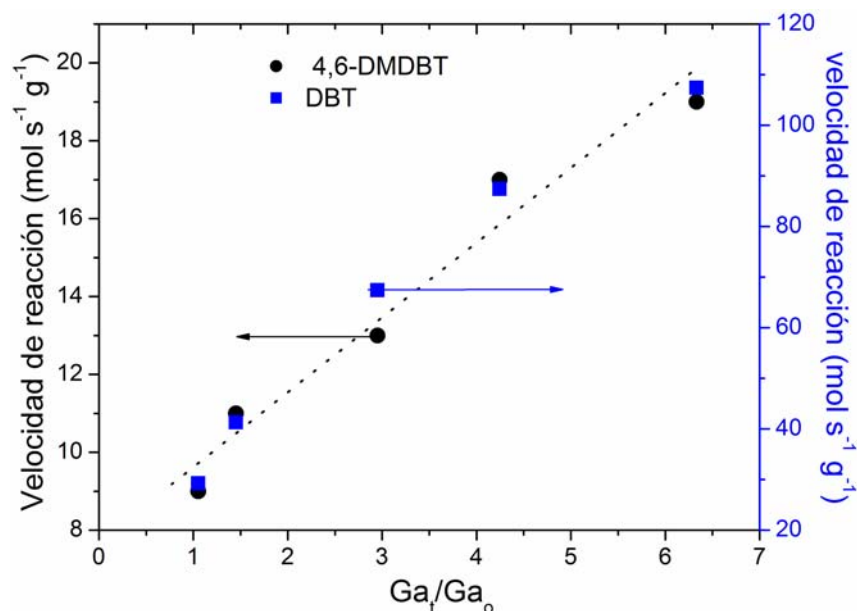


Figura 6.3. Comportamiento de la actividad catalítica en función de la relación de especies tetraédrica y octaédricas del galio.

Por otro lado, a bajas concentraciones de galio, la selectividad de los catalizadores NiMo (CoMo) en la HDS del DBT y/o del 4,6-DMDBT no se modifica sustancialmente, lo cual sugiere que el incremento de la actividad se debe más a un incremento en la cantidad de sitios activos (vacantes aniónicas) que al cambio en la naturaleza de estos. Los análisis de microscopía electrónica muestran que el cambio estructural del NiMo provocado por el galio a 0.6 % wt, conlleva a la existencia de más fases apiladas, sugiriendo que existe una menor interacción del molibdeno con el soporte y, por añadidura, un incremento de la fase activa “NiMoS-II” (“CoMoS-II”).

A pesar de que las especies octaédricas del Ni (Co) se incrementan con el aumento en el contenido de galio, la actividad en la HDS disminuye después de agregar altos contenidos de galio. Esto nos permite pensar, según los análisis de TEM, que el galio provoca una pérdida en la dispersión del molibdeno. Todo lo anterior, aunado a los cambios en la selectividad, nos sugiere que existen cambios estructurales que son provocados por la existencia de una gran cantidad de galio cubriendo los sitios octaédricos de la alúmina con los cuales interactúa preferentemente el molibdeno,¹⁶ provocando así que el MoS₂ sea estabilizado principalmente

por sitios tetraédricos, evitando el truncamiento de los cristales y dando paso a cristales con mayor longitud. También existe evidencia de que un escaso contacto del promotor con el molibdeno promueve la formación de grandes cadenas de molibdatos.¹⁶ Esto inevitablemente reduce los sitios de esquina (*corner sites*, -1010, ver sec 1.2.2) que según la literatura son los sitios en donde se incorpora el promotor a las láminas de MoS₂. Esto provoca inevitablemente la segregación de MoS₂ y NiS (Co₃S₂),¹⁷ lo cual se pudo inferir a partir de los resultados de TPR-S y XPS. Esta discusión se hace extensiva a los catalizadores xCoMo.

Como conclusiones podemos decir que:

- La afinidad del galio por sitios tetraédricos conlleva a la disminución de especies no sulfurables del Ni y Co, promoviendo la formación de especies octaédricas del promotor.
- Mayor participación del cobalto en la decoración de las laminillas de MoS₂ a bajas masas de galio..
- Incremento de la actividad del catalizador CoMoS (35 %) con una masa de 0.6 % wt de galio.
- A altas masas de galio (> 1.8 % wt) se observa una pérdida en la decoración de las laminillas de MoS₂ y en consecuencia una disminución en la actividad del catalizador con una selectividad semejante a la del catalizador MoS₂/Al₂O₃.

6.3 NiW soportado en Ga/Al₂O₃

Uno de los principales retos para utilizar el NiW a nivel industrial es incrementar su sulfurabilidad a condiciones típicas de sulfuración. Las pruebas de TPR-S y XPS demostraron que la sulfurabilidad del WO₃ se ve mejorada con la adición del galio a la alúmina previo a la impregnación del tungsteno y níquel. Además de presentar un comportamiento similar a los sistemas catalíticos NiMoS y CoMoS, el galio intensifica sus efectos positivos al modificar la interacción tungsteno con el soporte. La adición del galio a la alúmina promueve que las interacciones del tungsteno con la superficie del soporte ocurran a través de enlaces W-O-Al y W-O-Ga-O-Al, lo cual facilita la sulfuración del los politungstatos ([W₇O₂₄]⁶⁻). El

níquel como se ha mencionado aumenta su coordinación octaédrica y en todos los casos la fase WS_2 se encuentra altamente promovida, según los análisis de XPS, TPR-S y TEM. A condiciones de sulfuración típicas de laboratorio el WO_3 se sulfura en aproximadamente 60%. La sulfuración del NiW se estudió cuantitativamente combinando las técnicas de TPR-S, XPS y TEM y se encontró que los catalizadores con una masa mayor de 1.8 % wt la cantidad de WS_2 se incrementa a 90 %. También la fracción de níquel sulfurado se incrementó de 74% a ca. 84% para los catalizadores con masas mayores de 1.8 % wt de galio.

La combinación de los dos efectos antes expuestos genera la formación de fases NiWS tipo II altamente activas. Este fenómeno se observó también en los catalizadores NiMoS y CoMoS. Sin embargo la masa de galio óptima para el tungsteno se encuentra por arriba de la masa óptima para los otros sistemas catalíticos. La respuesta a esto radica básicamente en la diferencia entre la sulfurabilidad del Mo y W. La actividad concuerda satisfactoriamente con los resultados de caracterización. Por otra parte, la selectividad indica que la vía de desulfuración directa se ve ligeramente favorecida debido a que se tiene un catalizador mejor promovido. El hecho de que la DDS se incremente cuando se tiene un catalizador el generalmente aceptado en la literatura.

El galio con una masa de 1.8 wt% promueve la formación de fases “NiWS-II” altamente activas que dan paso a un catalizador casi 100% más activo comparado con el catalizador NiW de referencia.

En conclusión el galio a contenidos entre 0.6 y 5.9 wt% promueve el mejor desempeño catalítico del NiW en la HDS del 4,6-DMDBT, lo cual es provocado por el aumento de níquel octaédrico y el incremento en la sulfuración del WO_3 .

6.4. Perspectivas

Para lograr reducir el contenido de azufre en los cortes de crudo para producir diesel a niveles menores de 50 ppm, se podría, por un lado, realizar pruebas de hidrotreatmento en carga real a nivel micropiloto sobre cada uno de los catalizadores y, por el otro, hacer un lecho catalítico combinado con el objetivo de aprovechar las propiedades intrínsecas de cada sistema catalítico (0.6CoMo, 0.6NiMo y 1.8NiW). Desde el punto de vista de la caracterización, sería interesante indagar las posibles interacciones del molibdeno y níquel con el galio-soporte.

Por otra parte, en estudios recientes, realizados por nuestro grupo de investigación, se ha encontrado que la presencia de galio ayuda a mejorar la resistencia del catalizador NiW a la inhibición por moléculas nitrogenadas como el indol, las cuales son causantes de disminuir considerablemente la conversión de moléculas azufradas (Figura 6.4). Este hallazgo puede ser un área de oportunidad muy importante, sobre la cual vale ampliamente la pena de indagar cuales son los fenómenos responsables desde el punto de vista cinético (HDS-HDN) y, por otro lado, cuales son las modificaciones que provoca el galio para disminuir considerablemente el efecto inhibitorio del una molécula nitrogenada como lo es el indol.

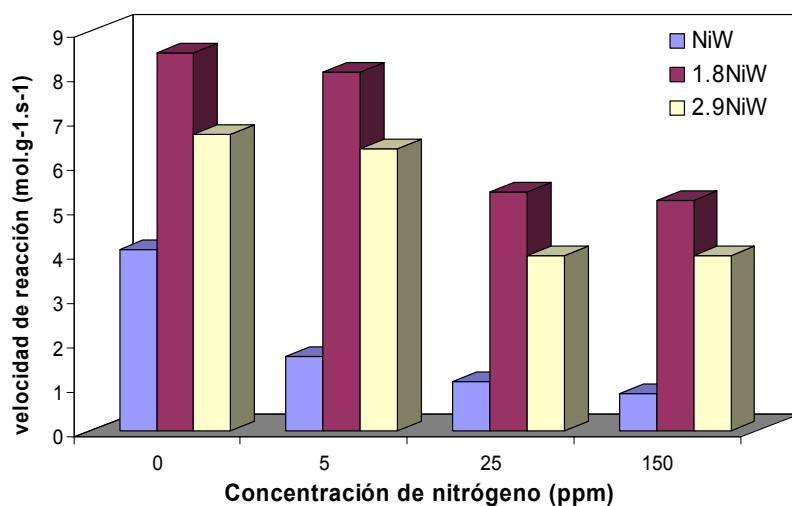


Figura 6.4. HDS del 4,6-DMDBT en presencia de indol con diferentes concentraciones de nitrógeno.

En la Figura 6.4 se presenta la HDS del 4,6-DMDBT en presencia de indol a diferentes concentraciones. Es bien conocido que esta molécula inhibe la HDS hasta en un 70% a bajas concentraciones.^{18,19} En consecuencia, y según nuestras pruebas catalíticas de hidrodesulfuración-hidrodesnitrogenación simultáneas, este sistema catalítico es altamente prometedor.

Bibliografía

1. M. Lo Jacono, M. Schiavello, V.H.J. De Beer, G. Minelli, *J. Phys. Chem.* 81, (1977) 16.
2. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Hattori, *Chem. Commun.* (1996) 1827.
3. K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 1542.
4. K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B* 16 (1998) 319.
5. P. Arnoldy, J.L. De Booy, B. Scheffer and J.A. Moulijn, *J. Catal.* 96 (1985) 122.
6. P.J. Mangnus, E.K. Poels, A.D. Van Langeveld, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 137 (1992) 92.
7. M.P. Pardo, M. Guittard, A. Chilouet, A. Tomas, *J. Solid State Chem.* 102 (1993) 423.
8. A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 243.
9. B. Scheffer, N.J.J. Dekker, P.J. Mangnus, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 121 (1990) 31.
10. G. Muralidhar, F.E. Massoth, J. Shabtai, *J. Catal.* 85 (1984) 44.
11. C.L. Kibby, H.E. Swift, *J. Catal.* 45 (1976) 231.
12. V.H.J. De Beer, T.H.M. Van Sint Fiet, G.H.A.M. Van Der Steen, A.C. Zwaga, G.C.A. Schuit, *J. Catal.* 35 (1974) 297.
13. P.J. Mangnus, Characterization of Hydrotreating Catalysts with Temperature Programmed Techniques, Ph.D. Thesis, University of Amsterdam, the Netherlands, (1991) chap. 9.
14. A.R. Saini, B.G. Johnson, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 40 (1988) 157.
15. K. Jirátová, M. Kraus, *Appl. Catal.* 27 (1986) 21.
16. P. Ratnasamy and S. Sivasanker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 22 (1980) 401.
17. C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mfrup, H. Topsfe, *J. Catal.* 87 (1984) 497.
18. G.C. Laredo, Efraín Altamirano, J.A. de los Reyes. *Appl. Catal. A* 243 (2003) 207.
19. G.C. Laredo, Efraín Altamirano, J.A. de los Reyes *Appl. Catal. A* 242 (2003) 311.

ANEXO A: Análisis GC

En este anexo se presenta la metodología para la estimación cuantitativa de los productos y reactivos en la HDS tanto de DBT como de 4,6-DMDBT en los tres reactores catalíticos utilizados en este documento.

El factor de corrección (FC) para el DBT y 4,6-DMDBT se determinó igual a la unidad. Los factores de corrección para cada uno de los productos se determinaron inyectando una concentración conocida de DBT o 4,6-DMDBT y del producto i correspondiente:

$$FC_i = \left(\frac{\text{área}_r}{CC_r} \right) \left(\frac{CC_i}{\text{área}_i} \right)$$

En donde área_r es el área del reactivo (DBT o 4,6-DMDBT);

área_i es el área del producto i

CC_r es la concentración del reactivo

CC_i es la concentración del producto i

Conociendo el FC de cada producto, la concentración del DBT o del 4,6-DMDBT y de todos sus productos tendrá el mismo factor de respuesta (FR) con respecto al estándar interno.

$$FR_r = \left(\frac{CC_r}{FC_r * \text{área}_r} \right) \left(\frac{\text{área}_s}{CC_s} \right) \approx RF_i = \left(\frac{CC_i}{FC_i * \text{área}_i} \right) \left(\frac{\text{área}_s}{CC_s} \right)$$

En donde $RF_{r,i}$ es el factor de respuesta del reactivo o de los productos con respecto al estándar interno; $CC_{r,i}$ es la concentración inicial del 4,6-DMDBT o una concentración determinada del producto i ; CC_s es la concentración inicial del estándar interno, en este estudio $CC_s = CC_r$; $\text{área}_{r,i}$ es el área del pico correspondiente al reactivo o producto i ; área_s es el área del pico correspondiente al estándar interno.

La concentración del 4,6-DMDBT o de todos los productos de reacción se estimó de acuerdo a la siguiente expresión. $Conc_i = \left(\frac{\text{área}_i}{\text{área}_{is}} \right) \left(\frac{RF_r}{RF_s} \right) (XF)$

En donde $Conc_i$ es la concentración del componente i presente en la muestra analizada. Si este valor se desea en porcentaje, se multiplica por $XF = 100$; $área_i$ es el área del pico correspondiente al componente i en la muestra analizada;

$área_{is}$ es el área del pico correspondiente al estándar interno en la muestra analizada;

RF_r es el factor de respuesta del reactivo (DBT o 4,6-DMDBT) y de todos los productos con respecto al estándar interno; RF_s es el factor de respuesta del estándar interno, igual a 1.

La conversión del DBT o 4,6-DMDBT se obtuvo de acuerdo a la siguiente expresión:

$$Conv = \frac{Conc_0 - Conc_t}{Conc_0} = \frac{\left(\frac{área_i}{área_{is}}\right)_0 - \left(\frac{área_i}{área_{is}}\right)_t}{\left(\frac{área_i}{área_{is}}\right)_0}$$

En donde $Conc_0$ es la concentración inicial del DBT o 4,6-DMDBT al tiempo igual a cero; $Conc_t$ es la concentración del DBT o 4,6-DMDBT al tiempo t .

Las velocidades iniciales se calcularon según el apéndice I.

La selectividad del producto i fue estimada como: $S_i = \left(\frac{Conc_i}{Conv}\right) \times 100\%$

ANEXO B: Evaluación catalítica en un reactor por lotes

En este anexo se evalúan las constantes de velocidad de reacción para la HDS de DBT y 4,6-DMDBT en un reactor por lotes (batch).

Por lo general, los datos disponibles para formular un modelo cinético de una reacción determina, son datos de concentración en función del tiempo a escala de laboratorio. A partir de esta información es necesario determinar la expresión que mejor se ajuste a los datos disponibles. La ventaja que tiene un modelo adecuado es que permite predecir el comportamiento de la reacción durante cambios en las condiciones de operación.

Para el caso de la HDS del DBT y del 4,6-DMDBT, se observó que estas reacciones seguían una cinética de primer orden con respecto a la concentración del DBT o del 4,6-DMDBT. Este hallazgo, el cual es consistente con la literatura¹, se obtuvo utilizando el método integral que a continuación se describe:

Para la reacción heterogénea de la HDS, se plantea el siguiente esquema de reacción:

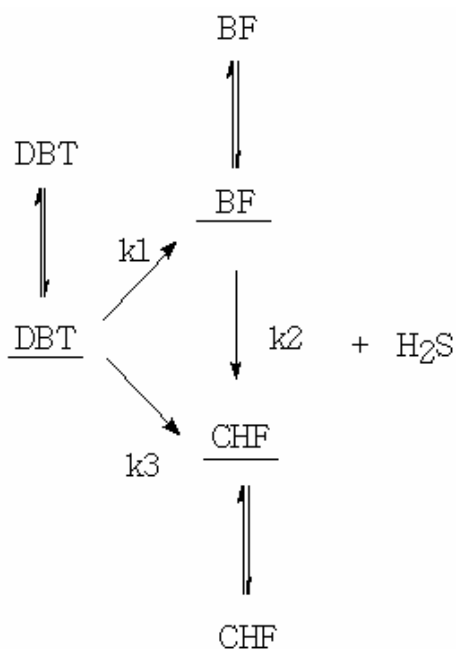


Figura B.1. Esquema de reacción heterogénea del DBT, extensible a la HDS del 4,6-DMDBT.

Para de velocidad de desaparición del reactivo, independientemente de la ruta seguida, la ecuación que expresa la velocidad de reacción superficial en función de las especies adsorbidas es la siguiente:

$$r_{\text{reac}} = k_1 \underline{C_{\text{reac}}} \underline{C_{H_2}} + k_3 \underline{C_{\text{reac}}} \underline{C_{H_2}} \quad \text{Ec. B1}$$

En donde r_{reac} es la velocidad de desaparición del DBT o del 4,6-DMDBT, $\underline{C_{\text{reac}}}$ y $\underline{C_{H_2}}$ son las concentraciones de las especies adsorbidas.

Si se factoriza y si además se considera que se puede expresar una constante global de desaparición del reactivo (k_{reac}) como la adición de ambas constantes, entonces:

$$r_{\text{reac}} = (k_1 + k_3) \underline{C_{\text{reac}}} \underline{C_{H_2}} \quad \text{Ec. B2}$$

que es igual a:

$$r_{\text{reac}} = k_{\text{reac}} \underline{C_{\text{reac}}} \underline{C_{H_2}} \quad \text{Ec. B3}$$

Por consiguiente, la velocidad de reacción para la desaparición del **reactivo** está en función de concentraciones adsorbidas ($\underline{C_{\text{reac}}}$ y $\underline{C_{H_2}}$) que no se pueden medir de manera sencilla, por lo que la Ec. B3 se expresará en función de concentraciones medibles.

Si se asume la hipótesis de Langmuir- Hinshelwood, la velocidad de reacción superficial representará la etapa controlante en la desaparición del reactivo, como lo han señalado diversos investigadores: Ho,² Meille,³ entre otros.⁴⁻⁶

A continuación se plantean las ecuaciones para los equilibrios de adsorción de las diferentes especies que intervienen en el mecanismo de reacción, asumiendo algunas consideraciones que se indican más adelante.

Equilibrio de adsorción para el DBT y 4,6-DMDBT considerando un tipo de sitio activo (arbitrariamente denotado "1") está dado por:

$$r_{a_reac} = k_{a1} \underline{C_{\text{reac}}} C_{v1} - k_{d1} \underline{C_{\text{reac}}} \quad \text{Ec. B4}$$

En donde la velocidad neta de adsorción es igual a cero ($r_{a_reac} = 0$), debido a que el equilibrio se alcanza rápidamente. Entonces, la concentración adsorbida del reactivo será:

$$\underline{C_{\text{reac}}} = \frac{k_{a1} \underline{C_{\text{reac}}} C_{v1}}{k_{d1}} \quad \text{Ec. B5}$$

De igual forma para el hidrógeno adsorbido en un sitio diferente a los del *reactivo* (tipo “2”, arbitrariamente):

$$r_{a_H_2} = k_a C_{H_2} C_{v2} - k_d \underline{C_{H_2}} \quad \text{Ec. B6}$$

$$\underline{C_{H_2}} = \frac{k_a C_{H_2} C_{v2}}{k_d} \quad \text{Ec. B7}$$

Para el H₂S la ecuación de equilibrio es la siguiente, considerando la adsorción sobre el mismo tipo de sitio que el reactivo.

$$r_{a_H_2S} = k_{a2} C_{H_2S} C_{v1} - k_{d2} \underline{C_{H_2S}} \quad \text{Ec. B8}$$

$$\underline{C_{H_2S}} = \frac{k_{a2} C_{H_2S} C_{v1}}{k_{d2}} \quad \text{Ec. B9}$$

En donde C_{v1} y C_{v2} son los sitios vacíos disponibles tanto para el DBT o 4,6-DMDBT, H₂S e hidrógeno, respectivamente. El balance de sitios totales Cm_1 y Cm_2 está dado por las ecuaciones B10 y B11.

$$Cm_1 = C_{v1} + K_{reac} C_{reac} C_{v1} + K_{H_2S} \underline{C_{H_2S}} C_{v1} \quad \text{Ec. B10}$$

$$Cm_2 = C_{v2} + K_{H_2} C_{H_2} C_{v2} \quad \text{Ec. B11}$$

En donde K_{reac} , K_{H_2S} y K_{H_2} son el cociente de las constantes de adsorción y desorción, respectivamente (k_a/k_d). En estas ecuaciones se han sustituido las ecuaciones B5, B7 y B9, respectivamente. A partir de las ecuaciones B10 y B11, se obtiene la expresión de los sitios vacíos C_{v1} y C_{v2} y, posteriormente se sustituyen en la Ec B5 y Ec B9, respectivamente, para obtener las concentraciones de las especies adsorbidas en función de concentraciones medibles.

$$\underline{C_{reac}} = \frac{K_{reac} C_{reac} Cm_1}{1 + K_{H_2S} + K_{reac} C_{reac}} \quad \text{Ec. B12}$$

$$\underline{C_{H_2}} = \frac{K_{H_2} C_{H_2} Cm_2}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad \text{Ec. B13}$$

Se puede observar que las concentraciones de los productos (BF, CHF, BCH, etc.) no

se han considerado porque su fuerza de adsorción es muy débil comparada con las otras moléculas. Farag et al.⁷ demostraron que la constante de velocidad de hidrogenación individual del BF (o 3,3-dimetilbifenil) es muy baja y, en presencia de los compuestos presentes en la HDS del DBT, lo es aún más. En la Tabla B1 se presenta el valor de las constantes de velocidad de hidrogenación calculadas por Farag et al.⁷

Tabla B1. Constantes de velocidad aparente, individuales y en competencia, en la HDS e hidrogenación del DBT, BF y 3,3'-DMBF sobre CoMo/Al₂O₃.

	Individual			Competitiva	
	DBT	BF	3.3'-DMBF	DBT+BF	DBT+3,3'DMBF
k_{DBT}	320.3			320	300
k_{BF}		8.3		4.7	
$k_{3,3'-DMBF}$			6.7		3.5

Si se sustituyen estas ecuaciones en (Ec. B12 y Ec. B13) en la expresión de velocidad de conversión del DBT (Ec. B3) y se considera que C_{m1} y C_{m2} no varían, integrándolas a las constantes K correspondiente, se obtiene la ecuación de velocidad de transformación del DBT o del 4,6-DMDBT en función de concentraciones medibles.

$$\frac{r_{\text{reac}}}{r_{\text{reac}}} = \frac{k_{\text{reac}} K_{\text{reac}} C_{\text{reac}}}{1 + K_{H_2S} C_{H_2S} + K_{\text{reac}} C_{\text{reac}}} * \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \quad \text{Ec. B14}$$

en donde r_{reac} es la velocidad de desaparición del reactivo; k_{reac} es la constante de desaparición global del DBT o 4,6-DMDBT; K_{reac} , K_{H_2S} , K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción del DBT, H₂S e H₂, y C_{reac} , C_{H_2S} y C_{H_2} son sus concentraciones medibles correspondientes.

En la reacción en el reactor batch, el hidrógeno se encuentra en exceso estequiométrico (50 MPa). Por lo tanto, se puede considerar que $K_{H_2} C_{H_2} \gg 1$ y los efectos de inhibición causados por el H₂S no son significativos a baja concentración⁴. Entonces, la ecuación B14 se puede simplificar en:

$$\frac{r_{\text{reac}}}{r_{\text{reac}}} = \frac{k_{\text{reac}} K_{\text{reac}} C_{\text{reac}}}{1 + K_{\text{reac}} C_{\text{reac}}} \quad \text{Ec. B15}$$

En las condiciones de reacción utilizadas en este trabajo, se ha observado que el producto $K_{reac}C_{reac}$ es muy pequeño con respecto a la unidad, lo que se confirma al encontrar un orden de reacción 1 (uno) con respecto al DBT o 4,6-DMDBT. Por lo tanto, la ecuación B15 se simplifica de la siguiente forma.

$$\underline{r_{reac}} = k_{reac} K_{reac} C_{reac} \quad \text{Ec. B16}$$

En la ecuación B16, el producto $k_{reac}K_{reac}$ se puede sustituir por constante global (k_{tot}). La ecuación B16 se simplifica en:

$$\underline{r_{reac}} = k_{tot} C_{reac} \quad \text{Ec. B17}$$

La constante de velocidad de reacción se estimó utilizando el método integral:

$$\underline{r_{reac}} = -\frac{dC_{reac}}{dt} = k_{tot} C_{reac} \quad \text{Ec. B18}$$

Como la reacción tiene un comportamiento de primer orden, la ecuación B18 se integra con los siguientes límites:

$$\text{En } t = 0 \quad C_{reac} = C_{reac_0}$$

$$\text{En } t = t \quad C_{reac} = C_{reac}$$

Por lo que la ecuación B18 quedará de la forma:

$$-\int_{C_{reac_0}}^{C_{reac}} \frac{dC_{reac}}{C_{reac}} = k_{tot} \int_{t=0}^{t=t} dt \quad \text{Ec. B19}$$

Para dar:

$$-\ln \frac{C_{reac}}{C_{reac_0}} = k_{tot} t \rightarrow -\ln(1 - X_{reac}) = k_{tot} t \quad \text{Ec. B20}$$

En donde k_{tot} puede ser k_{DBT} o $k_{4,6-DMDBT}$.

Para evaluar las velocidades de reacción inicial se consideraron los puntos experimentales correspondientes a conversiones de 5% con el valor de k estimado y con la concentración de DBT o 4,6-DMDBT.

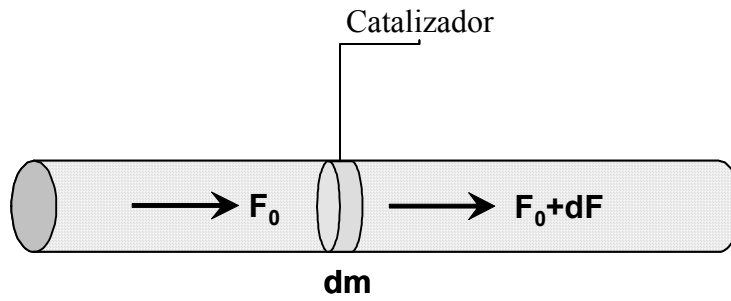
ANEXO C: Evaluación de la actividad catalítica para un reactor continuo.

C.1. En fase gas

Para el reactor un reactor heterogéneo la actividad catalítica, expresada por la velocidad específica r_s , se calculo al utilizar la aproximación de un reactor diferencial, para una reacción de orden 1.

El balance de materia sobre una sección diferencial del catalizador (dm)

$$F_0 = (F_0 + dF_0) + (-r_{DBT})dm \quad \text{Ec. C1}$$



F_0 = Entrada de DBT, moles/tiempo

$F_0 + dF$ = Salida de DBT, moles/tiempo

La desaparición de DBT, como se demostró en el Anexo B, es de primer orden por lo tanto la desaparición del DBT será:

$$dF = F_0 dX = -r_{DBT} dm = kC dm \quad \text{Ec. C2}$$

$$\text{Si } C = C_0(1 - \tau)$$

Por lo tanto, la ecuación C2 quedará como:

$$F_0 \int_0^x \frac{d\tau}{(1 - \tau)} = kC_0 \int_0^m dm \quad \text{Ec. C3}$$

Por lo tanto:

$$k = -\frac{F_0}{m * C_0} * \ln(1 - \tau) \quad \text{Ec. C4}$$

Con unidades [litro $\text{g}_{\text{cat}}^{-1} \text{s}^{-1}$]

En donde:

τ = tasa de conversión, m = masa del catalizador (g) y F_0 = flujo molar (mol s^{-1}).

Y el flujo molar está determinado por la siguiente ecuación:

$$F_0 = \frac{P_{DBT} F_T}{P_T} \frac{T}{22400 T_R} \quad \text{Ec. C5}$$

En donde:

P_0 = presión parcial del DBT (Pa)

F_T = Flujo total (ml min^{-1})

P_T = Presión total (Pa)

T = Temperatura absoluta en Kelvin (K)

T_R = Temperatura reducida (K)

Si la conversión es inferior a 20 %, esto conlleva a que el $\ln(1-\tau)$ sea igual a $-\tau$ (Fig. C1).

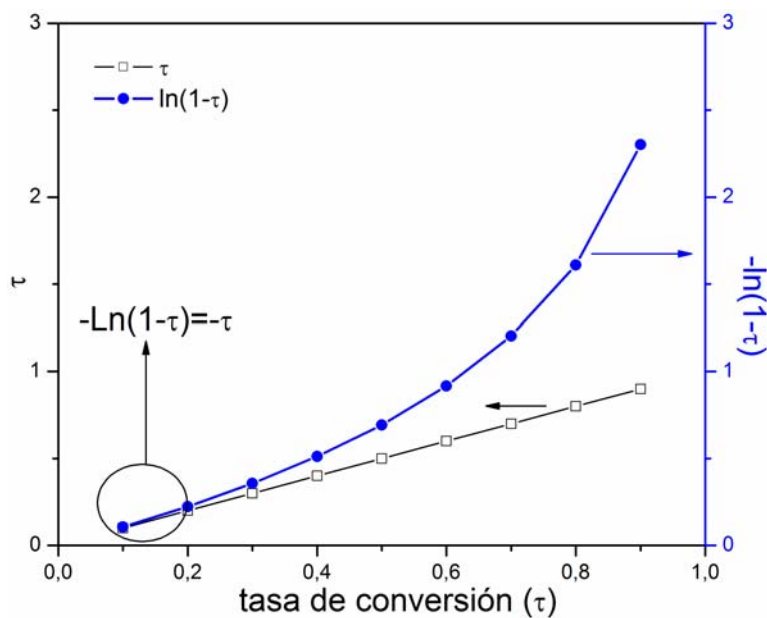


Figura C1. Zona en donde se considera que la velocidad de transformación aparente del DBT es lineal.

Por lo tanto la ecuación C4 podrá expresarse de la siguiente forma:

$$r_{DBT} = kC_0 = \frac{F_0\tau}{m} \quad (\text{mol g}^{-1} \text{ s}^{-1}) \quad \text{Ec. C6}$$

La difusión externa (extragranular) esta ligada a la existencia de gradientes de concentración en las vecindades de los granos del catalizador. Un método que permite poner en evidencia los fenómenos de difusión externos consiste en observar la variación de la velocidad medida en función de la masa de catalizador en el reactor. Ha sido demostrado en nuestro grupo de investigación que en nuestras condiciones experimentales, la velocidad específica es constante mientras la masa de catalizador sea inferior a 200 mg. Este resultado indica que, a esas condiciones, las mediciones de actividad catalítica se realizan en ausencia de limitaciones por difusión relacionados al transporte de los reactivos o productos á través del lecho catalítico. En lo que concierne a los fenómenos de difusión intragranulares, ha sido demostrado por nuestro grupo que las velocidades son idénticas para masas de catalizador idénticas con tamaño de grano diferentes (entre 80 y 125 μm).

C.2. Fase líquida (Trifásico)

Siguiendo los mismos principios arriba expuestos, un reactor diferencial flujo pistón presenta la siguiente ecuación de diseño:

$$\frac{W}{F_0} = \int_0^X \frac{dX}{-r} = \frac{X}{(-r)_{media}} \quad \text{Ec. C7}$$

a partir de la cual se encuentra que la velocidad media es:

$$(-r)_{media} = \frac{F_0 X}{W} \quad \text{Ec. C8}$$

En donde

X = conversión

W = masa del catalizador (g)

F_0 = flujo molar (mol s^{-1}).

Las reacciones de 4,6-DMDBT que se llevaron a cabo en este reactor se operaron también a baja conversión (< 20 %).

Bibliografia

1. H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Springer, Berlin, 1996.
2. T.C. Ho, J.E. Sobel, *J. Catal* 128 (1991) 581.
3. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 131 (1995) 143.
4. E.O. Olguin, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 170 (1998) 170.
5. V.L. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *Appl. Catal. A* 187 (1999) 179.
6. M. Vrinat, *Appl. Catal* 6 (1983) 137.
7. H. Farag, D.D. Whiterhurs, K. Sakanishi, I. Moshida, *Catal. Today* 50 (1999) 49.