

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

EVALUACIÓN CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN
DE SISTEMAS DE NiW/Al₂O₃-TiO₂
PARA HIDROSULFURACIÓN PROFUNDA

Tesis que presenta

I.Q. Jesús Andrés Tavizón Pozos

Para obtener el grado de
Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia



Marzo, 2011

Resumen

El uso de soportes de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ha sido una opción en catalizadores de hidrodesulfuración (HDS) para producir diesel ultralimpio ya que ha mostrado aumento en el área superficial de la titania y en la actividad de los catalizadores soportados en alúmina. Con base en esto, se evaluó el efecto de dos composiciones en el soporte en catalizadores de $\text{W/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y $\text{NiW/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizados por el método de sol-gel, usando las relaciones atómicas de $\text{Al/Ti}=10$ y 2 y alúmina de referencia. Asimismo, en la síntesis de estos catalizadores soportados, la etapa de impregnación juega un papel importante en la génesis de especies activas en hidrodesulfuración. Por lo tanto, resulta de interés conocer las características de la superficie del soporte y las especies en solución deben conocerse. Un factor para controlar la especiación es el pH de la solución y para este propósito se sintetizaron catalizadores de $\text{W/Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ a dos diferentes pH de solución de la sal precursora donde ocurren cambios significativos en las especies formadas.

Se prepararon tres series de catalizadores soportados en tres soportes diferentes: Al_2O_3 , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ($\text{Al/Ti}=10$ y 2) sintetizados por sol-gel de alcóxidos. Se impregnaron a una carga de 2.8 átomos de W/nm^2 y una relación atómica $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{W})=0.4$. La primera serie comprendió W soportado impregnado a $\text{pH}=4$ (W4), la segunda serie se formó de W soportado impregnado a $\text{pH}=9$ (W9) y la tercera serie comprendió NiW soportado (NiW).

Se determinó el punto de carga cero de los soportes así como los cambios en sus bandas de transferencia debido al aumento en la cantidad de titania y su estructura cristalina con difracción de rayos X (DRX). Los catalizadores en estado óxido se caracterizaron por espectroscopia de reflectancia difusa de UV-vis, espectroscopía Raman, desorción térmica programada de amoníaco (TPD- NH_3), reducción térmica programada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), microscopía electrónica de transmisión a alta resolución (HRTEM) y oxidación térmica programada y análisis termogravimétrico (TPO/TGA). Los catalizadores se evaluaron en la HDS de dibenzotiofeno a 320°C y 800 psi de presión de hidrógeno en un reactor trifásico de configuración batch.

Se encontró una disminución en el punto de carga cero para las muestras con TiO_2 del orden del 10%, que influye en la deposición e interacción de las especies aniónicas de

wolframio en la superficie del soporte. Por otro lado, los catalizadores de W/Al_2O_3 impregnados a $pH=4$, exhibieron un aumento en la actividad del 40% con el contenido de titania. Este incremento en la actividad pudo deberse a una disminución en la interacción metal-soporte con el aumento de contenido de titania en el soporte, lo que ocasionó cambios en la coordinación de las especies de wolframio de tetraédricas a octaédricas que dieron lugar a una mayor sulfuración. Asimismo, se encontró un aumento en la actividad en el catalizador de $W/AT2$ a una menor temperatura de sulfuración. Los catalizadores impregnados a $pH=4$ fueron 70% más activos que los impregnados a $pH=9$. Esta disminución en la actividad se relacionaría con la formación de menor cantidad de especies de politungstos y mayor cantidad de cristalitas de WO_3 , originado por la interacción de las especies de la solución con el soporte a pH de impregnación básico, como lo señalaron los resultados espectroscópicos.

El catalizador de $NiW/AT2$ presentó un incremento del 25% en la actividad respecto al catalizador NiW/Al_2O_3 . Además las técnicas antes mencionadas mostraron una disminución de la interacción metal-soporte con el aumento de titania, lo que podría dar a una mayor formación de la fase $NiWS$. En paralelo, se encontró un ligero aumento en la longitud de las láminas de WS_2 en los catalizadores con contenido de titania respecto a la alúmina, indicando que la dispersión puede aún ser optimizada. El catalizador de NiW soportado en $Al_2O_3-TiO_2$ con relación atómica Al/Ti 2 mostró ser un potencial sustituto de los catalizadores actuales para la reducción de azufre en cargas para diesel ultralimpio. Para evaluar el depósito de coque derivado de la desactivación de los catalizadores, se caracterizaron los catalizadores usados después de reacción mediante las técnicas de HRTEM y TPO/TGA. A partir de los resultados se encontró una correlación entre la actividad catalítica y el número de sitios ácidos fuertes, donde este último valor disminuyó al aumentar el contenido de TiO_2 en el soporte, para el cual se obtuvo una velocidad de reacción mayor. Asimismo, del estudio de TPO se encontró que la muestra soportada en $Al_2O_3-TiO_2$ con el mayor contenido en Ti dio lugar a un incremento en la estabilidad de la fase sulfurada, a partir de una menor formación de coque, con respecto al catalizador soportado en alúmina.

ÍNDICE

INTRODUCCIÓN	1
1. GENERALIDADES	3
1.1.Hidrotratamiento (HDT).....	3
1.2.Hidrodesulfuración (HDS).....	4
1.2.1. Catalizadores usados en la actualidad.....	8
1.3.Soporte.....	13
1.3.1. Alúmina (Al ₂ O ₃).....	14
1.3.2. Titania (TiO ₂).....	16
1.3.3. Síntesis del soporte por método sol-gel.....	17
1.3.4. Soporte mixto (Al ₂ O ₃ -TiO ₂).....	19
1.4.Catalizadores de W y NiW soportado.....	21
1.4.1. Influencia del pH de impregnación.....	21
1.4.2. Catalizadores de NiW soportado en alúmina.....	25
1.4.3. Catalizadores de NiW soportado en alúmina-titania.....	28
2. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO	30
3. HIPÓTESIS Y OBJETIVOS	32
3.1.Hipótesis.....	32
3.2.Objetivos generales.....	32
3.3.Objetivos particulares.....	32
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	34
4.1.Síntesis de materiales.....	34
4.1.1. Síntesis de soportes.....	34
4.1.2. Síntesis de catalizadores de W y NiW.....	35
4.2.Caracterización de materiales.....	36
4.2.1. Fisisorción de N ₂	36
4.2.2. Análisis químico.....	37
4.2.3. Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis (DRS).....	37
4.2.4. Determinación del punto de carga cero (PCC).....	38
4.2.5. Difracción de rayos X (DRX).....	38
4.2.6. Espectroscopía Raman.....	39
4.2.7. Desorción a temperatura programada de NH ₃ (TPD).....	39
4.2.8. Reducción a temperatura programada (TPR).....	39
4.2.9. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS).....	40
4.2.10. Microscopía de electrónica de transmisión de alta resolución (HTEM).....	40
4.2.11. Oxidación a temperatura programada (TPO/TGA).....	41

4.3.Activación de los catalizadores.....	42
4.4.Evaluación catalítica de materiales en HDS.....	42
4.5.Análisis de productos.....	43
5. RESULTADOS.....	44
5.1.CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES.....	44
5.1.1. Caracterización de soportes.....	44
5.1.1.1.Fisisorción de N ₂	44
5.1.1.2.Determinación del punto de carga cero (PCC).....	47
5.1.1.3.Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis (DRS).....	50
5.1.1.4.Difracción de Rayos X (DRX).....	51
5.1.2. Caracterización de catalizadores.....	52
5.1.2.1.Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis (DRS).....	53
5.1.2.2.Espectroscopía Raman.....	59
5.1.2.3.Desorción térmica programada (TPD) de NH ₃	61
5.1.2.4.Reducción térmica programada (TPR).....	69
5.1.2.5.Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS).....	75
5.1.2.6.Microscopía de electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).....	81
5.1.2.7.Cuantificación de coque en los catalizadores usados mediante TPO.....	87
5.2.EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES.....	90
5.2.1. Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de W soportado.....	90
5.2.2. Efecto de variación de temperatura de sulfuración.....	91
5.2.3. Efecto de variación de pH de impregnación.....	92
5.2.4. Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiW soportados.....	93
6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	98
6.1.CATALIZADORES DE W SOPORTADO.....	98
6.1.1. Efecto de la composición del soporte.....	98
6.1.2. Efecto del pH de impregnación.....	100
6.2.CATALIZADORES DE NiW SOPORTADO.....	102
6.2.1. Influencia del níquel.....	102
6.2.2. Efecto de la composición del soporte.....	104
CONCLUSIONES.....	109
REFERENCIAS.....	112
APÉNDICE A.....	120
APÉNDICE B.....	121
APÉNDICE C.....	123

ÍNDICE DE FIGURAS Y TABLAS

Figuras

1. CAPÍTULO I – GENERALIDADES	
1.1. Esquema de reacción de HDS de DBT.	7
1.2. Esquema de la fase sulfuro CoMoS soportada en γ -alúmina.	9
1.3. Arriba izquierda: Imagen STM atómica de nanocluster de fase CoMoS soportado en Au (111). Abajo izquierda: modelo de esferas (vista superior y lateral) del nanocluster de la fase CoMoS (Co: gris, Mo: negro, S: blanco).	11
1.4. La hidrogenación de los compuestos refractarios de azufre toma lugar en los sitios brim y la extracción del átomo de azufre toma lugar en los sitios rim.	12
1.5. Vista plana (izquierda) de cluster de WS ₂ y vista plana (derecha) de cluster de NiW (W: negro, S: blanco, Ni: gris).	13
1.6. Esquema de secuencias de descomposición de hidróxidos de aluminio para la formación de estructuras de alúmina	15
1.7. Esquema general de los diferentes tratamientos en el proceso sol-gel	18
1.8. Diagrama log {W}-pH para el sistema W-agua (25 °C); Eh=0.2 V.	23
1.9. Esquema de equilibrios en la superficie en función del pH. El PCC es donde existe equilibrio de cargas en la superficie del soporte	24
4. CAPÍTULO IV – DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1. Esquema de reactor de vidrio para sulfuración	42
4.2. Esquema de reactor trifásico Parr5500	43
5. CAPÍTULO V – RESULTADOS	
5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N ₂ de los soportes calcinados a 500°C.	45
5.2. Distribución de tamaño de poro para los soportes calcinados a 500°C.	46
5.3. Potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de soportes a 25°C	48
5.4. Especiación de wolframio como función de pH.	49
5.5. Espectros UV-vis para los soportes de a) Al ₂ O ₃ , b) AT10, c) AT2 y d)TiO ₂ calcinados a 500°C.	50
5.6. Difractograma de rayos X obtenido para las muestras preparadas de a) Alúmina, b) AT10 y c) AT2 calcinadas a 500 °C.	52
5.7. Espectros de UV-vis para los catalizadores a) W-4/Al, b) W-4/AT10 y c) W-4/AT2 calcinados a 400°C.	
5.8. Espectros UV-vis de los catalizadores a) W-9/Al, b) W-9/AT10 y W-9/AT2 calcinados a 400°C.	54
5.9. Espectros UV-vis de los catalizadores a) NiW/Al, b) NiW/AT10 y c) NiW/AT2 calcinados a 400°C.	56
5.10. Espectros UV-vis de los diferentes catalizadores A) soportados en alúmina, B) soportados en AT10 y C) soportados en AT2 en el rango de 200 a 600 nm.	57
5.11. Espectros UV-vis de los diferentes catalizadores A) soportados en alúmina, B) soportados en AT10 y C) soportados en AT2 en el rango de 350 a 1000 nm.	58
5.12. Espectros Raman de los catalizadores de I) serie W4 y II) serie W9	59

calcinados a 400°C.	
5.13. TPD-NH ₃ de los catalizadores I) serie W4, II) serie W9 calcinados a 400°C	62
5.14. TPD-NH ₃ para los catalizadores I) serie W4, II) serie de NiW calcinados a 400°C.	
5.15. TPD-NH ₃ de los catalizadores sulfurados A) serie W4, B) serie W9 sulfurados a 350 °C.	66
5.16. TPD-NH ₃ de los catalizadores de NiW sulfurados a 350 °C.	67
5.17. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)W-4/Al, b)W-4/AT10, c)W-4/AT2, d)W-9/Al, e)W-9/AT10, f)W-9/AT2 calcinados a 400°C.	69
5.18. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)NiW/Al, b)NiW/AT10, c)NiW/AT2 calcinados a 400°C.	71
5.19. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)WS-4/Al, b)WS-4/AT10, c)WS-4/AT2, d)WS-9/Al, e)WS-9/AT10, f)WS-9/AT2 sulfurados a 350°C.	72
5.20. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)WS-4/Al, b)WS-4/AT10, c)WS-4/AT2, d)NiWS/Al, e)NiWS/AT10, f)NiWS/AT2 sulfurados a 350°C.	74
5.21. Espectros fotoelectrónicos del nivel W 4f de los catalizadores a)W-4/Al ₂ O ₃ b)W-4/AT10, c)W-4/AT2 frescos sulfurados a 350 °C.	76
5.22. Comparación de la abundancia relativa de los átomos de W expuestos en la superficie de los catalizadores W-4/Al ₂ O ₃ y W-4/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados.	78
5.23. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos W 4f (I) Ni 2p (II) de los catalizadores a) NiW/Al, b)NiW/AT10, c)NiW/AT2 frescos sulfurados a 350 °C.	78
5.24. Comparación de la abundancia relativa de los átomos de Ni y W expuestos en la superficie de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ y NiW/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados a 350°C.	81
5.25. Micrografías de TEM. A) NiW/Al, B) NiW/AT10, C)NiW/AT2 sulfurados a 350°C.	83
5.26. Distribución del tamaño de cristalitas de los catalizadores de NiW. Izquierda a) tamaño de láminas y derecha b) número de apilamiento.	84
5.27. Micrografías de TEM. A) NiW/Al, B) NiW/AT10, C)NiW/AT2 sulfurados a 350°C y usados en reacción.	86
5.28. Distribución del tamaño de cristalitas de los catalizadores de NiW usados Izquierda) tamaño de láminas y derecha) número de apilamiento.	87
5.29. Curvas TPO/DTG de los catalizadores usados a) NiW/Al, b) NiW/AT10 y c) NiW/AT2.	88
5.30. Rendimiento de productos en los catalizadores de W sulfurados a 400°C.	91
5.31. Velocidad de reacción iniciales de la HDS de DBT en función de la temperatura de activación del catalizador para el catalizador W/AT2.	91
5.32. Distribución de productos vs conversión de DBT de NiW sobre A) Al ₂ O ₃ B)AT10 y C)AT2.	94
5.33. Selectividad de productos de la HDS de DBT por los catalizadores de NiW soportados. Sulfurados a 350°C, temperatura de reacción 320°C y 800 psi.	96

6. CAPÍTULO 6 – DISCUSIÓN DE RESULTADOS	107
6.1. Relación de velocidad de reacción con la acidez fuerte de las muestras de NiW sulfuradas a 350°C.	

Tablas

1. CAPÍTULO I - GENERALIDADES	
1.1. Finalidad de los hidrotratamientos en una refinería	3
1.2. Características de crudos mexicanos	4
1.3. Tipos de compuestos azufrados presentes en el petróleo	6
4. CAPÍTULO IV – DESARROLLO EXPERIMENTAL	
4.1. Nomenclatura y carga nominal de los catalizadores de W4, W9 y NiW	36
5. CAPÍTULO V – RESULTADOS	
5.1. Propiedades texturales de los soportes calcinados a 500 °C.	46
5.2. Puntos isoeléctricos de los soportes	48
5.3. Cantidad de amoniaco desorbida de los soportes y catalizadores calcinados.	64
5.4. Cantidad de amoniaco desorbida de los catalizadores sulfurados.	68
5.5. Energías de enlace (eV) para los niveles internos de catalizadores W/Al ₂ O ₃ y W/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados.	76
5.6. Relaciones atómicas semicuantitativas de los catalizadores W-4/Al ₂ O ₃ y W-4/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados.	77
5.7. Energías de enlace (eV) de niveles internos de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ y NiW/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados a 350°C.	80
5.8. Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores NiW/Al ₂ O ₃ y NiW/Al ₂ O ₃ -TiO ₂ frescos sulfurados.	80
5.9. Relaciones atómicas promedio por EDX en catalizadores de NiW sulfurados.	85
5.10. Pérdida de peso determinada por TPO/TG-DTG entre 300 y 900°C para los catalizadores usados.	89
5.11. Transformación de DBT en reactor batch a 320°C y 800 psi de presión de hidrógeno con temperatura de sulfuración de los catalizadores de W de 400°C.	90
5.12. Velocidades de reacción de los diferentes soportes impregnados a diferentes pH, sulfurados a 400 °C.	92
5.13. Velocidades y constantes de reacción de los sistemas W soportado y NiW soportado impregnado a mismo pH.	93
5.14. Selectividades de la reacción de HDS del DBT de los catalizadores de las series NiW y W soportados.	96

APÉNDICE C – TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN DE HDS DE DBT	
C.1. Entalpías de formación (298 K), energías libres de formación (298 K) y variación del calor específico con la temperatura para los compuestos implicados en la DSD del DBT.	125
C.2. Termodinámica de la reacción de DSD de DBT a 320 °C.	126
C.3. Entalpías de formación y energías libres de formación (298 K) y variación del calor específico para los compuestos implicados en la hidrogenación de bifenil.	126
C.4. Termodinámica de la reacción de hidrogenación de bifenil.	127

AGRADECIMIENTOS

“Nunca olvides la fuente de donde bebiste agua”

-Proverbio chino-

Dos años y cinco meses me tomó hacer una maestría en ingeniería química, un poco más de mi esperado un poco menos de lo establecido, marca aceptable a fin de cuentas. Quiero agradecer ese periodo de tiempo a muchas personas y pienso que este es el espacio correcto para hacerlo porque todos ellos han tenido algo que ver en el desarrollo de este trabajo, en mayor o menor medida y de diferente manera cada uno. Empezaré por lo divino. Gracias...

... a Dios, que creo en Él y lo respeto, que me puso pruebas suficientes para terminar este capítulo, algunas pude superarlas exitosamente, otras no tanto sin embargo me dio fuerza, serenidad, sabiduría y consuelo cuando lo necesité reflejado en las personas que fui conociendo a lo largo de esta etapa. A mi amada familia, soporte indispensable en mi formación, pilar de mi educación, apoyo incondicional y alegría de mi corazón. Estuvieron ahí, me brindaron amor, otros me brindaron un techo, otros apoyo y otros objetividad.

... a CONACyT por ser su becario número 221991 y al FONCICyT por su proyecto número 96164 por su soporte económico en este proyecto importante no sólo para mí sino también para México.

... al Dr. José Antonio de los Reyes, al Dr. Alfredo Guevara, a la Dra. Bárbara García Pawelec, al Dr. José Luis García Fierro, al Dr. Michel Vrinat y al Dr. Benito Serrano por su interés, dedicación, paciencia, respeto, corajes, sudor, enseñanzas, ánimo y guía en este proyecto.

... a mi Flor que recorrió junto conmigo a distancia este camino, animándome y enseñándome a seguir adelante.

... a mis muy estimados amigos y condiscípulos, Oscar, Gama, Alex, Israel, Alfonso, Joaquín, Miguel, Sara, Alida, Judith, Julio, Lupita, Salvador, Marcela, Victor, Eusebio, Samira, Mónica, tía Ale, Jaz, a mis amigos del ICP; Noelia, Rosita, Cristina, Juanma, Consuelito, Javi, Bea, Ana, las María José, Inma (Irma), las Patricias, Silvia, María Elena, Juan Carlos, Fran, Horacio, Ricardo y Liz, y mis amigos de Zacatecas, Felipe, Rodri, Fer, Kriss, Baez, Flori, Alex, Chepo, Santoyo y otros que por falta de espacio no los he mencionado pero los llevo en el corazón y les agradezco infinitamente su tiempo, su espacio, su entusiasmo y apoyo.

A todos ellos y más personas les doy las gracias por participar en este proyecto de manera académica, moral, económica, espiritual y social. Gracias de todo corazón.

INTRODUCCIÓN

“El experimentador que no sabe lo que está buscando no comprenderá lo que encuentra”.

-Claude Bernard-

Desde los últimos 80 años la sociedad ha dependido del uso de combustibles fósiles como su fuente principal de energía. Esto ha ido causando problemas ambientales de tal forma que la concentración de gases invernadero han aumentado considerablemente. Así mismo, el consumo excesivo de los combustibles derivados del petróleo ha provocado que las fuentes de esta materia prima se vean menguadas, por lo tanto, los crudos extraídos son más pesados y ricos en azufre, nitrógeno y metales pesados. Este panorama ha provocado que los combustibles fósiles sean cada vez más caros, la calidad del aire se vea afectada y la tecnología se vea forzada a optimizar los procesos de tal forma que el beneficio sea máximo económicamente y con respeto al medio ambiente.

Al mismo tiempo, las normas ambientales han ido ejerciendo cada vez mayor presión sobre las compañías para reducir al máximo los contaminantes en los combustibles fósiles tanto en las emisiones de los motores como en la producción de combustibles más limpios (Topsoe y col., 1992). De esa forma, en los países más desarrollados el límite permitido de azufre en diesel se ha restringido a 10 ó 15 ppm. Un ejemplo exitoso de este planteamiento ha sido que en los países de la Unión Europea se produce diesel con contenido de azufre de 10 ppm desde el 2009 (DIRECTIVA 2003/17/CE), mientras que Estados Unidos, también perfila para esos estándares con una concentración de 15 ppm en sus combustibles (EPA-HQ-OAR-2005-0047). México, por su parte enfrenta una problemática seria dado que su norma se exige que se produzcan combustibles con 15 ppm de azufre (NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005), los cuales podrían producirse con los nuevos catalizadores. Sin embargo, las fracciones del petróleo procesadas en las

unidades de hidrodesulfuración son cada vez más pesadas y contienen mayor concentración de compuestos azufrados, nitrogenados y organometálicos.

Así entonces, las compañías han planteado diferentes soluciones, tales como, la modificación de las condiciones de operación, el diseño de nuevos equipos y creación de los catalizadores que se usan en los diferentes procesos que conforman la refinación. No obstante, las primeras dos soluciones conllevan a mayores gastos y modificación del proceso, por ejemplo, aumentar la presión de hidrógeno (cada vez más escaso en las refinerías), la temperatura o el volumen de los equipos. Esto da lugar cambios en todo el diseño de la planta, por lo tanto, la inversión no sería conveniente dado que probablemente este nuevo diseño ocupe mayor espacio y con consecuencias diversas en costos altos.

Ahora bien, mejorar el desempeño de los catalizadores, modificando la naturaleza de su fase activa o soporte, representaría la más baja inversión para la industria de la refinación y no sería necesario modificar significativamente las condiciones de operación de los equipos. Por esto mismo, el hidrotratamiento (HDT) ha sido pieza fundamental para obtener diesel más limpio, eliminando el azufre (hidrodesulfuración), el nitrógeno (hidrodenitrogenación), oxígeno (hidrodesoxigenación), aromáticos (hidrodesaromatización o hidrogenación) y metales pesados (hidrodesmetalización). Sin embargo, es necesario mantener un número de cetano (la característica de la combustión del diesel), el cual, debe tener un mínimo más alto para alcanzar una mayor eficacia en el motor y puede modificarse por acción de los catalizadores durante el HDT. Por lo tanto, el contenido de azufre, la densidad y el número de cetano son los parámetros clave que influyen en las emisiones de los motores diesel, de ahí que la hidrodesulfuración (HDS) sea un ejemplo de las reacciones de HDT cuya relevancia se hace cada vez mayor a fin de conseguir combustibles reformulados de acuerdo con las especificaciones ambientales.

CAPÍTULO I

GENERALIDADES

*"La ciencia se compone de errores,
que a su vez, son los pasos hacia la verdad."*

-Julio Verne-

1.1.HIDROTRATAMIENTO (HDT)

El hidrotratamiento tiene como principal objetivo reducir y eliminar bajo presión de hidrógeno los compuestos que contienen azufre (HDS), nitrógeno (HDN), oxígeno (HDO), aromáticos (HDA) y metales pesados (HDM) presentes en las fracciones del petróleo para mejorar la calidad y estabilidad de los productos que serán posteriormente la alimentación de etapas siguientes en el proceso de refinación. Por ende, el HDT puede ser usado como un proceso preliminar o intermedio en la refinación (Satterfield, 1991). Cada proceso de hidrotratamiento tiene diferentes condiciones de operación y catalizadores aptos para cada heteroátomo a tratar.

La clasificación de estas fracciones puede ser en función del tipo de compuestos a eliminar (Tabla 1.1 (García Pawelec, 1994)). El HDT se puede clasificar en dos tipos: hidroconversión e hidropurificación, dependiendo el peso molecular promedio de la carga, respectivamente.

Tabla 1.1. Finalidad de los hidrotratamientos en una refinería.

<i>Fracción</i>	<i>Aplicación de la función hidrogenante</i>
Nafta	Eliminación de azufre, nitrógeno y metales
Queroseno	Eliminación de azufre, saturación de olefinas y aromáticos
Gasóleo	Eliminación de azufre y nitrógeno
Gasóleo de vacío	HDT para mejorar el rendimiento de la unidad y eliminación de azufre y nitrógeno
Aceites lubricantes	HDT para mejorar la viscosidad, color y estabilidad
Combustibles	HDT para reducir contenido de azufre y mejora de conversión de las fracciones de cargas pesadas

Adicionalmente, el HDT tiene como objetivo eliminar impurezas que pueden ser venenos para los catalizadores de las siguientes etapas de refinación, tal como FCC o reformación. Las conversiones de las reacciones que se llevan a cabo en el HDT están próximos al 90%, siendo menores para las fracciones más pesadas, lo que causa que la vida media del catalizador también sea más corta para estas últimas (McCulloch, 1983). Según el origen de extracción el crudo varía su concentración de heteroátomos, por ejemplo el crudo Attaka (Indonesia) se caracteriza por contener bajas concentraciones de azufre y nitrógeno, 0.07 % y 0.1% en peso respectivamente, mientras que crudos como el Boscan (Venezuela) o el Athabasca (Canadá) contienen concentraciones más altas; >5% en peso de azufre y 5-7% en peso de nitrógeno.

Por su parte, en México existen tres tipos de crudos: el Olmeca, el Maya y el Istmo. En la Tabla 1.2 (PEMEX refinación), se muestran las principales características de estos crudos. Cabe decir que el crudo Maya es el más abundante en las reservas mexicanas.

Tabla 1.2 Características de crudos mexicanos

<i>Propiedades</i>	<i>Crudo Maya</i>	<i>Crudo Istmo</i>	<i>Crudo Olmeca</i>
Peso específico 20/4 °C	0.92	0.85	0.82
Gravedad API	21.6	38.4	38.6
Azufre (% peso)	3.6	1.6	1
Nitrógeno (% peso)	0.33	0.145	0.078
Viscosidad cinemática a 21.1 °C (cst)	280	13.3	6
Cenizas (% peso)	0.051	0.025	0.017
Temp. De escurrimiento (°C)	-27	-33	42
Carbón rams (% peso)	11.5	4.3	2.4
Metales Ni/V (ppm)	52/290	11/49	1/7

Así entonces, la investigación está enfocada al desarrollo de nuevos catalizadores de HDT que muestren:

- Mayor actividad para alcanzar máximas conversiones y disminuir costos energéticos.

- Mejor selectividad para conseguir que el hidrógeno reaccione de tal manera que se obtengan los productos deseados.
- Costos de fabricación bajos.

1.2. HIDRODESULFURACIÓN (HDS)

Como se ha mencionado, eliminar el azufre es indispensable para el refinamiento del petróleo y para ello se hace uso de la hidrodesulfuración. La HDS es el proceso catalítico donde se hace reaccionar hidrógeno con las moléculas que contienen azufre para remover este elemento y al mismo tiempo, saturar dichas moléculas para mejorar la calidad y estabilidad de la carga sin modificar significativamente su peso molecular promedio. Básicamente y en forma general se lleva a cabo la siguiente reacción esquemática:



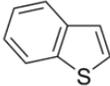
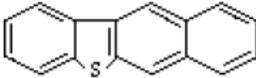
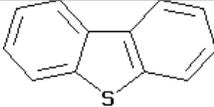
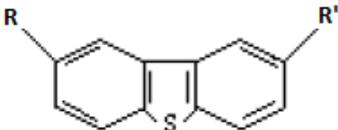
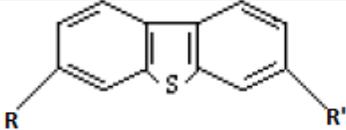
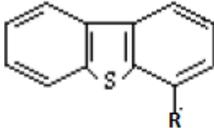
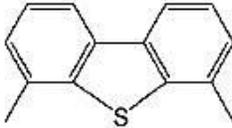
El ácido sulfhídrico se separa y generalmente se convierte en azufre elemental, para su manejo mediante el proceso Claus, obteniendo azufre y agua. (Satterfield, 1991). La reactividad de los diferentes compuestos azufrados presentes en las cargas varía según la Tabla 1.3 (Navarro, 1998, Shyamal y col., 2004), ordenados de mayor a menor velocidad de hidrodesulfuración. Los tioles son los más reactivos, en contraste con los compuestos heterocíclicos que son sumamente refractarios.

En la HDS profunda se analizan principalmente los compuestos heterocíclicos que son menos reactivos y más difíciles de transformar; como el dibenzotiofeno (DBT). Este compuesto es considerado como molécula modelo de proceso, aunque, últimamente las investigaciones se han enfocado hacia la transformación de dialquildibenzotiofenos.

En cuanto a las condiciones de operación, la HDS comercial se lleva a cabo bajo las siguientes condiciones: de 300 a 425°C de temperatura y de 55 a 70 atm de presión, los valores exactos dependen de las condiciones de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos deseado. Los reactores más usados son los de lecho fijo y la alimentación puede realizarse tanto en fase vapor como en mezcla de líquido y vapor (reactor trickle-bed).

El funcionamiento es sencillo; los reactivos se alimentan por la parte superior del reactor y se mezclan con una corriente de H₂ y se hacen descender por el reactor, atravesando el lecho catalítico. En algunos casos, dado que las reacciones involucradas son exotérmicas, esta cama catalítica se divide en varias secciones, y entre cada dos de ellas se inyecta hidrógeno frío para el control de la temperatura.

Tabla 1.3 Tipos de compuestos azufrados presentes en el petróleo

<i>Compuesto</i>	<i>Estructura</i>
Tioles	RSH
Disulfuros	RSSR'
Sulfuros	RSR'
Tiofenos	
Benzotiofenos	
Benzonaftotiofénicos	
Dibenzotiofeno	
2,8-dialquil-dibenzotiofenos	
3,7-dialquil-dibenzotiofenos	
4-alkuil-dibenzotiofenos	
4,6-dialquil-dibenzotiofenos	

Para analizar el esquema reaccionante de la HDS del DBT varios autores han propuesto esquemas para la transformación del DBT con base en catalizadores de CoMo y NiMo a 250-300°C y presiones de 50 atm para definir los posibles productos de la reacción. Así entonces, se han propuesto dos rutas principales en la reacción; desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID). En la primera el átomo de azufre se retira de la molécula y posteriormente se hidrogenan los anillos aromáticos, mientras que en la segunda por la acción de la hidrogenación de los anillos aromáticos el azufre se elimina de la molécula (Houalla y col., 1978). La conversión de DBT ocurre preferencialmente por la vía de menor consumo de hidrógeno (DSD) y que la hidrogenación del bifenilo (BF) es más rápida que la del ciclohexilbenceno (CHB), como se aprecia en la Figura 1.1. En la DSD el producto principal es el bifenilo (BF) con casi 70% de selectividad sobre el CHB (Houalla y col., 1978, Egorova y col., 2004), mientras que en la vía de HID se produce el intermediario 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y el 1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT) que son muy inestables y se desulfuran rápidamente obteniéndose CHB.

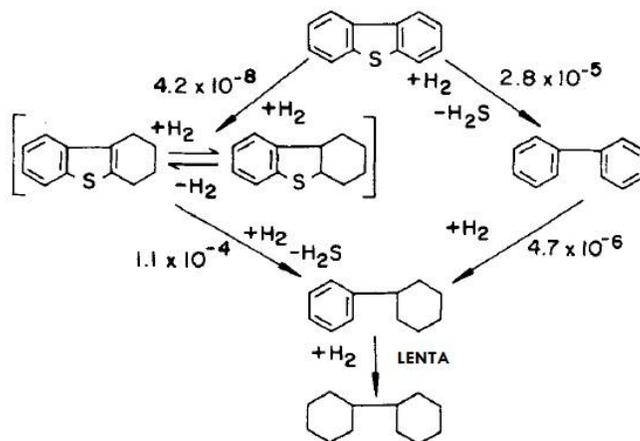


Figura 1.1. Esquema de reacción de HDS de DBT (Houalla y col., 1978)

Respecto a la información sobre la cinética de los pasos individuales a través de los cuales ocurre la HDS, en la literatura se han utilizado expresiones de velocidad tipo Langmuir-Hinshelwood (Vrinat y col., 1983, Signhal y col., 1981) y se han propuesto expresiones para cada vía de reacción (Broderick y Gates, 1981, Girgis y col., 1991). Este tipo de ecuaciones de velocidad tienen en cuenta el efecto inhibitor del H_2S o los

compuestos orgánicos aromáticos sobre la conversión, considerando la siguiente información:

- La etapa controlante de la reacción es la reacción superficial entre el compuesto de azufre adsorbido y el hidrógeno adsorbido.
- El mecanismo es de dos centros: donde se adsorbe el azufre y compite con el H₂S y otro donde se adsorbe el hidrógeno.
- Hay efecto inhibitor fuerte de la reacción de HDS por el H₂S.

La adición de H₂S a la alimentación para relaciones H₂S/H₂ bajas puede provocar un cambio estructural del catalizador, por lo tanto requiere una determinada presión parcial de H₂S para mantener la estructura y la actividad del catalizador. En condiciones de operación normales, la HDS y la HID, son muy exotérmicas (Vrinat, 1983). Termodinámicamente la HID se favorece a temperaturas relativamente más bajas que las de HDS industrial. No obstante, desde el punto de vista cinético, la HID se favorece a presiones de H₂ altas.

1.2.1. Catalizadores de HDS usados en la actualidad

Los catalizadores de HDS más usados por la industria están formados por las combinaciones de sulfuros de metales de transición tales como NiMo, CoMo y NiW (10-20%w de Mo o W y 4-6%w de Co o Ni) como fase activa, soportados generalmente sobre γ -alúmina. Los catalizadores de HDS se descubrieron en la segunda guerra mundial y se usaban principalmente para la hidrogenación de líquidos derivados del carbón que tenían altos contenidos de azufre. Los catalizadores se usan dependiendo el objetivo que se requiera en las cargas y de la relación actividad/selectividad deseada. Es decir, el sistema CoMo se considera apto para la desulfuración, el catalizador NiMo, es excelente hidrodesnitrogenante y tiene buen desempeño para la hidrogenación de aromáticos, por su parte el catalizador de NiW se emplea principalmente para reacciones de HDN y HID, teniendo menor selectividad hacia HDS (Kabe y col., 1999). Según diversos estudios (Topsoe y col., 1996, Daag, 1994, Topsoe y col., 2005) se ha encontrado un efecto denominado “sinérgico” entre el promotor (Co o Ni) y el molibdeno (o wolframio) en las reacciones de HDT. Esto significa que la actividad catalítica de ambos elementos en el mismo sistema es mayor que la actividad sumada de cada uno de éstos por separado.

La forma activa de los catalizadores de HDS es la de sulfuro, por lo tanto se deben activar los estados óxidos de éstos para lograr que tengan la actividad catalítica deseada. Después de varias décadas, se ha aceptado que se forma una fase mixta superficial de estequiometría CoMoS (NiMoS o NiWS) la cual es la principal causante de la actividad catalítica. No obstante, esta fase no existe en todo el volumen del catalizador. Esto ha sido estudiado y se han propuesto modelos de la posición de las fases activas y el soporte (Topsoe, 1996).

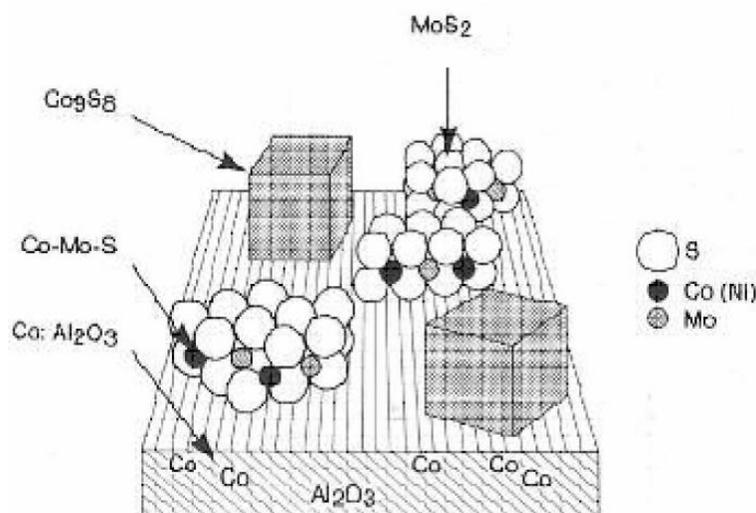


Figura 1.2. Esquema de la fase sulfuro CoMoS soportada en γ -alúmina

De manera esquemática la Figura 1.2 introduce el concepto del modelo de fase mixta que contiene el Co (o Ni) y el Mo o W (fase Co(Ni)-Mo(W)-S) a partir de evidencias experimentales basadas en estudios IR de NO adsorbido y estudios MES (Espectroscopía de emisión Mössbauer) (Topsoe, 1983). Así mismo, se han observado las siguientes interacciones de fases:

- MoS_2 . Esta fase se deposita como láminas y no tiene promotor de Co adherido, sin embargo, es activa en la HDS.
- CoMoS. Esta fase es la responsable de la actividad catalítica, y puede tener dos tipos de fases activas (tipo I y tipo II) morfológicas (Candia y col., 1984), siendo la fase tipo II más activa para la HDS. Dado que al estar totalmente sulfurada la fase tipo II forma un apilamiento de láminas relativamente grande sólo existen

interacciones del tipo van der Waals entre fase activa y soporte. En paralelo, este apilamiento deja al descubierto los sulfuros que son activos. Mientras que en el tipo I algunos enlaces Mo-O-Al hacen que la fase CoMo no se encuentre totalmente sulfurada y permanezca anclada al soporte, esto hace que el apilamiento sea menor y los sitios activos no queden tan expuestos como en el tipo II.

- Co_9S_8 . Esta fase normalmente está depositada como clusters debido a la mala dispersión del Co. Sin embargo, tiene la característica que es fácilmente sulfurable a bajas temperaturas y su actividad en HDS es muy baja.
- $\text{Co-Al}_2\text{O}_3$. Los átomos de Co se alojan en la estructura de la alúmina y se coordinan con ella provocando que la actividad disminuya. Dado que no promueve los sitios MoS_2 es inerte en reacción.

Mediante la técnica de STM (microscopía de escaneo de túnel por sus siglas en inglés) se ha observado la estructura de los cristales nanométricos de MoS_2 a escala atómica, la cual muestra forma triangular. Este análisis también se realizó a los catalizadores promovidos por Co, que muestran una estructura hexagonal truncada como se puede observar en las Figura 1.3 (Helveg y col., 2000, Lauritsen y col., 2001, Besenbacher y col. 2008).

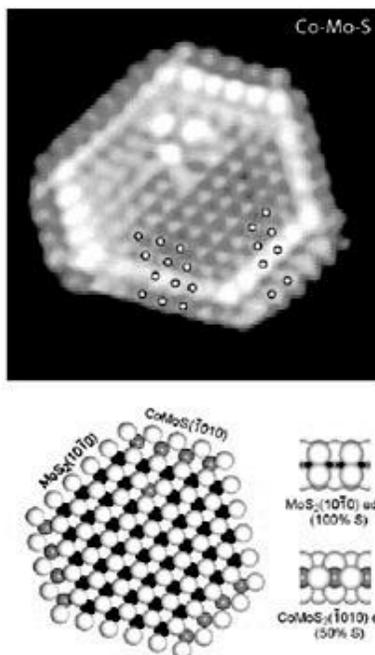


Figura 1.3. Arriba izquierda: Imagen STM atómica de nanocluster de fase CoMoS soportado en Au (111). Abajo izquierda: modelo de esferas (vista superior y lateral) del nanocluster de la fase CoMoS (Co: gris, Mo: negro, S: blanco).

Se ha aceptado que existe formación de vacantes aniónicas de azufre sobre la superficie de los catalizadores, las cuales son consideradas, por lo general, como los centros activos para la HDS y otras reacciones de hidrotratamiento (Nag y col, 1980). Sin embargo, con este modelo resulta difícil de explicar completamente el efecto de inhibición o envenenamiento. Sin embargo, se han propuesto diferentes modelos, tal como el “rim model” en el cual la hidrogenación del DBT se efectúa en los bordes de los planos superior e inferior del apilamiento (Daage y col., 1994). Recientemente el “brim model” propuesto por Topsoe y sus colaboradores (Topsoe y col., 2005, Besenbacher y col., 2008) es consistente con los efectos de estericidad, inhibición y envenenamiento. Se ha sugerido que la reacción de HID se lleva a cabo en los sitios de “brim”, mientras que la DSD toma lugar en los “rim” (Figura 1.4).

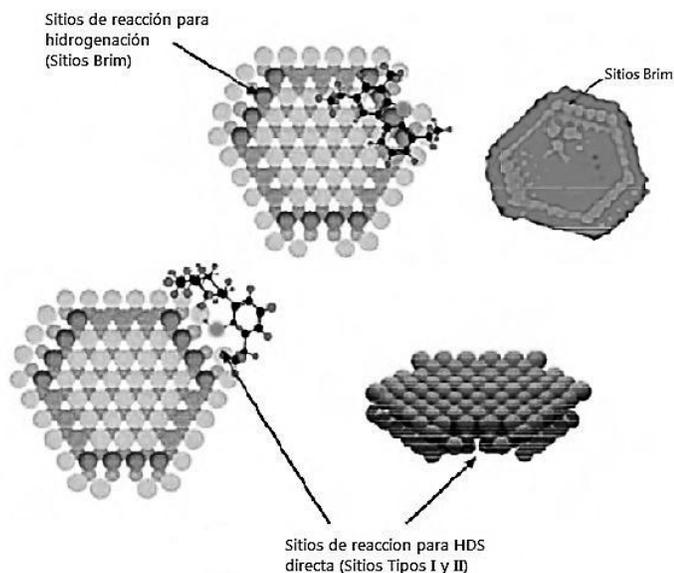


Figura 1.4. La hidrogenación de los compuestos refractarios de azufre toma lugar en los sitios brim y la extracción del átomo de azufre toma lugar en los sitios rim (Topsoe y col., 2005).

Este modelo también aplica a los sistemas catalíticos de NiW, ya que se ha considerado al W como un homólogo estructural del Mo. Para catalizadores de NiW la estructura de la fase Ni-W-S es análoga a la fase Co-Mo-S y se han identificado especies de NiWS tipo I y II en los catalizadores (Reinhoudt y col., 2001). Breysse y col. han reportado la existencia de una fase que se sulfura a baja temperatura (Co-Mo-S tipo I) con actividad de hidrogenación alta. De igual manera, existe una fase que se sulfura a alta temperatura (Co-Mo-S tipo II) con alta actividad de HDS en el caso de los catalizadores de NiW (Breysse y col., 1987). Dado que existe fuerte interacción W-O-Al, los catalizadores de NiW son más difíciles de sulfurar comparados con los catalizadores de Mo (Reinhoudt y col., 2000).

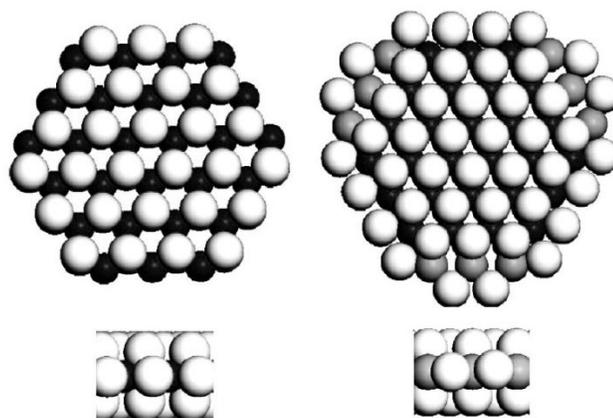


Figura 1.5. Vista plana (izquierda) de cluster de WS_2 y vista plana (derecha) de cluster de NiW (W: negro, S: blanco, Ni: gris) (Kelly y col., 2009).

Conjuntamente, se ha investigado el efecto que tiene la modificación del soporte, por ejemplo nuevos soportes bimetálicos, tales como, alúmina-zirconia, alúmina-titania o sílice-alúmina (Díaz de León, 2007, Barrera, 2004). Además, se han usado soportes totalmente diferentes como zeolitas y carbón (Navarro, 1998). El comportamiento diferente que se ha observado en función de la dispersión y forma de las fases activas, sulfuración, etc., puede atribuirse a las diferencias entre las interacciones metal-soporte y su alcance en los efectos electrónicos y geométricos en las fases activas, como se explicará en la siguiente sección.

1.3.SOPORTE

En catalizadores de HDT, las fases activas (sulfuros mixtos de Mo o W y Co o Ni en fases Co-Mo(W)-S o Ni-Mo(W)-S) se depositan sobre el soporte. El soporte del material provee alta área superficial para maximizar la dispersión de la fase activa, así como resistencia mecánica al catalizador. En las décadas pasadas, el soporte más utilizado en procesos de HDT ha sido la γ -alúmina, esta es muy estable, contiene sitios ácidos y básicos, tiene relativa alta área superficial y puede ser mesoporosa, se forma de diferentes maneras y su costo es bajo. La interacción metal-soporte resulta en algunos casos ventajosa dado que permite obtener dispersiones altas de fase activa así como estabilidad elevada de estas fases durante la operación (Ishihara y col., 2005, Stanislaus, 2010). Sin embargo, esta interacción puede resultar demasiado fuerte, y como resultado puede modificar las características de la

fase activa, por reacciones en estado sólido entre el metal y la alúmina, formándose especies catalíticamente menos activas. Por todo ello, el incidir en la naturaleza del soporte aparece como una vía importante para el desarrollo de nuevos catalizadores con funcionalidades mejoradas (Breysse y col. 2003).

Nuevos soportes se han ido desarrollando, encontrando diferencias en las actividades catalíticas, éstos se han compuesto por óxidos mixtos tales como $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$, con el fin de mejorar las propiedades de la alúmina así como del otro óxido incorporado (Reinhoudt y col. 1999, Prada Silvy y col., 1995, Barton y col., 1999, Vissenberg y col., 2001, Barrera y col, 2004, Duan y col, 2007, Stanislaus, 2010). Así mismo, las zeolitas mesoporosas como MCM-41 y SBA-15 han formado una rama de estudio que ha ido creciendo en los últimos años (Guo y col., 2008, Lizama, 2008, Venezia y col., 2010).

Las diferencias en las actividades catalíticas debidas al cambio del soporte, se atribuye a interacciones metal-soporte, que afectan la dispersión y morfología de los componentes activos. En general, fuertes interacciones entre los iones depositados con el soporte provocarán un retardo en su sulfuración y formarán fases con baja actividad (Vissenberg y col, 2001). Por otro lado habrá que buscar que no disminuya significativamente la disposición de la fase activa como ocurre con materiales como SiO_2 y carbono.

1.3.1. Alúmina (Al_2O_3)

La alúmina, como se ha mencionado, se considera un excelente soporte pues posee características que son benéficas para los procesos de HDT. Las alúminas de alta área superficial ($200\text{-}400\text{ m}^2/\text{g}$) se forman generalmente por la descomposición térmica de hidróxidos de aluminio y su estructura es función del precursor de aluminio. Los precursores de alúmina son: boehmita como óxidohidróxido de aluminio y bayerita, gibsita norstrandita del grupo de los trihidróxidos de aluminio (Fig. 1.6).

Los métodos de preparación de estos precursores son variados, pero se pueden englobar de manera general como precipitaciones alcalinas de soluciones acuosas de aluminio, su maduración puede llevarse a cabo a temperaturas entre 40 y 80°C y es

determinante en las propiedades del producto final. Dependiendo de la síntesis y de los reactivos utilizados, es posible manipular la conformación del precursor sintetizado. Una vez que son deshidratados los precipitados de hidróxidos de aluminio, se obtiene una extensa variedad de formas cristalinas de la alúmina, en relación directa con la cristalinidad del precursor y de la vía de deshidratación (Huang y col., 1989).

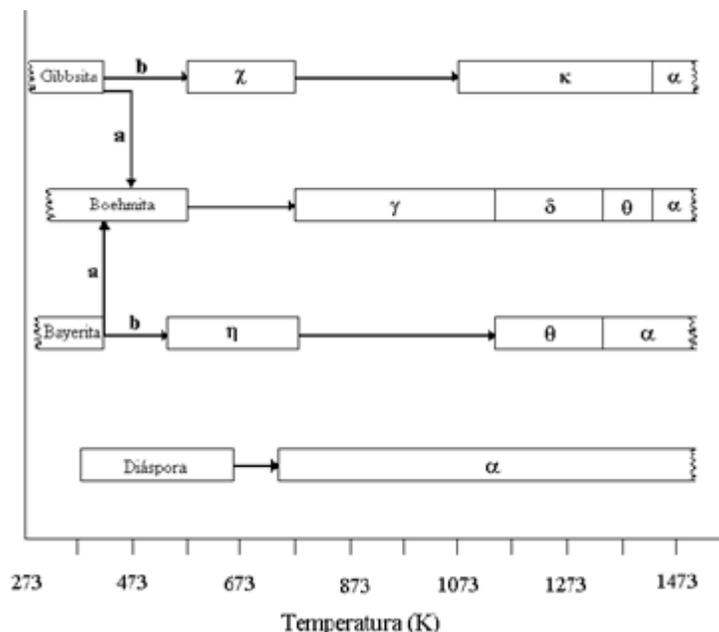


Figura 1.6. Esquema de secuencias de descomposición de hidróxidos de aluminio para la formación de estructuras de alúmina (Huang y col., 1989).

Las fases de alúmina más comúnmente utilizadas como soporte catalítico son las denominadas γ -alúmina y η -alúmina. Ambas poseen estructura espinela, la cual consiste en un arreglo tetragonal ligeramente distorsionado. La cantidad de coordinaciones tetraédricas del catión Al^{3+} en general es mayor en la η -alúmina, lo que le confiere un carácter más ácido (Satterfield, 1991).

La γ -alúmina representa un arreglo cristalino más estructurado comparado con la η -alúmina, donde es común encontrar fallas en el arreglo. Por ejemplo la γ -alúmina tiene un arreglo cristalino tal que es de muy corto alcance por lo cual se dice que es amorfa. En la práctica, suelen encontrarse en forma de mezclas, dado que dependiendo de la ruta de síntesis y del o los precursores utilizados, pueden estar presentes varias formas. La γ -

alúmina ha sido el soporte de todas las generaciones de catalizadores de óxidos metálicos, Mo(W), CoMo o NiMo en catalizadores de HDT.

1.3.2. *Titania (TiO₂)*

La titania existe en tres formas cristalinas: anatasa, rutilo y brookita. La anatasa y el rutilo tienen un arreglo tetragonal, mientras que la brookita forma un arreglo ortorrómbico. A diferentes temperaturas de calcinación se obtienen las distintas fases del TiO₂. La anatasa se identifica entre los 300-600°C y el rutilo a temperaturas mayores de 600°C. La unidad estructural para las tres fases es un octaedro de TiO₆ y la variedad de cada una de las estructuras cristalinas se debe en diferencias en el arreglo de este octaedro (Monterra y col., 1996). Sus propiedades superficiales provistas por sus cationes (3+ y 4+) hacen que se comporte como un material dieléctrico. Los electrones d que posee como catión Ti⁴⁺, provocan que presente alta reducibilidad y comportamiento semiconductor.

Los óxidos de titanio y aluminio poseen concentraciones más o menos comparables de grupos hidroxilo superficiales, siendo la principal diferencia entre éstos la manera en que están distribuidos. En la superficie de la titania, el Ti⁴⁺ se encuentra coordinado tetraédricamente y los grupos OH se distribuyen de manera uniforme creando una superficie homogénea. En el caso de la alúmina, los cationes Al³⁺ están coordinados tetraédricamente u octaédricamente y los grupos hidroxilo se localizan en filas paralelas. Este arreglo requiere una configuración especial de los aniones del metal durante la impregnación la cual conduce a la obtención de óxido del metal (Mo o W) en forma cristalina durante la calcinación, aún a contenidos de metal correspondientes a monocapa. Por otro lado, sobre la titania no se registra la formación del trióxido en tanto no se forme una monocapa definida (Knözinger y col., 1987).

El uso del óxido de titania en reacciones del proceso de HDT ha dado resultados prometedores, a pesar de su baja área superficial (40-60 m²/g) y estabilidad térmica. Se ha encontrado que la actividad intrínseca en HDS de tiofeno de Mo/TiO₂ es 4.4 veces mayor que Mo/Al₂O₃ (Ramírez y col., 1999). Los cambios observados en la actividad catalítica no

pueden ser explicados con base en mayor dispersión de la fase activa sobre titania, sino que se ha reportado en el mismo estudio que la titania no es un soporte inerte para catalizadores de HDS. Con el empleo de catalizadores con las fases activas MoS₂ y NiMo soportados en titania, un incremento en la actividad en la HDS de moléculas refractarias tales como DBT y 4,6-DMDBT ha sido reportado (Ramírez y col., 1993, Maity y col., 2003), respecto a los tradicionales catalizadores soportados en alúmina. Sin embargo, la sinergia reportada en catalizadores NiMo es menor en soportes de TiO₂ que en Al₂O₃. Esto puede atribuirse a los métodos de preparación usados para la deposición de la fase activa y en particular a las dificultades encontradas con el método de comúnmente usado co-impregnación seguido de la calcinación y la sulfuración. La co-impregnación de los catalizadores promovidos en su estado óxido es un sistema complejo que consiste en diferentes especies de óxidos con diferentes interacciones entre ellos. Así entonces, el efecto de promoción dependerá en de la evolución del precursor oxidado (Breysse y col., 2008). De manera similar se ha reportado que catalizadores de NiW soportados en TiO₂ son más activos que los soportados en alúmina, principalmente causado por la morfología y estructura electrónica del soporte. Igualmente este aumento en la actividad de HDS se le ha atribuido a la interacción metal-soporte, lo cual provoca diferencias en la dispersión y en el apilamiento de las láminas de WS₂, esto ejerce un importante efecto en la reducibilidad y sulfurabilidad de las fases activas. (Ramírez y col., 1998, Breysse y col., 2003).

1.3.3. Síntesis por método sol-gel

En las dos últimas décadas, se ha trabajado en la búsqueda de nuevos métodos de síntesis químicas que permitan obtener soportes de nueva generación en la forma cristalina o amorfa. En este contexto el procedimiento denominado sol-gel ha sobresalido como alternativa para la preparación de dichos materiales.

Se ha definido que un sol es una suspensión estable de partículas sólidas coloidales en un medio líquido (2-200 nm; 10³-10⁹ átomos por partícula). Por su parte, un gel es una red (porosa) tridimensional formada por interconexión de partículas en un medio líquido (IUPAC Goldbook, 2006).

El proceso sol-gel es un método para preparar óxidos metálicos a partir de sus precursores alcóxidos (compuesto metalorgánico) o sales inorgánicas. Se caracteriza por brindar control en los parámetros de síntesis y lo que se traduce como ventajas sobre otras técnicas de síntesis, esto en parte es gracias a su baja temperatura en el proceso. Esto provoca que se obtengan materiales con áreas superficiales relativamente altas ($>200 \text{ m}^2/\text{g}$), distribución de tamaño de poro y tamaños de partículas específicos, así como alta pureza del material. De la misma manera se obtienen multicomponentes homogéneos, que pueden ser fácilmente logrados por la mezcla de los precursores, debido al empleo de soluciones se obtiene un mezclado a nivel molecular (Escobar, 2001).

De manera general, la química sol-gel se basa en reacciones de polimerización durante las cuales, una solución de precursores orgánicos se transforma progresivamente en una red tridimensional. No obstante, se obtienen diferentes productos estructurales dependiendo el tratamiento al cual se someta. En el caso de este trabajo, se sigue la ruta de hidrólisis de alcóxidos, por lo cual los otros tratamientos serán ignorados (Fig. 1.7).

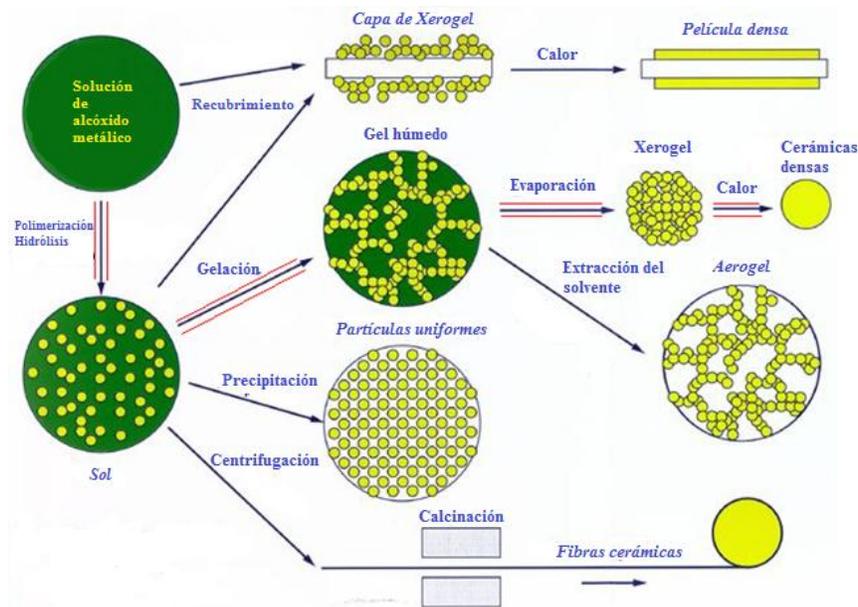


Figura 1.7. Esquema general de los diferentes tratamientos en el proceso sol-gel.

(<http://sariyusriati.wordpress.com/2008/10/21/sol-gel-technology/>)

En este trabajo se usó la técnica de sol-gel para sintetizar el óxido mixto alúmina-titania, ya que en trabajos preliminares del equipo de investigación de la UAM-I (Montoya, 1996, Escobar, 2001, Altamirano, 2005, Díaz de León, 2007, Núñez Correa, 2010) se ha encontrado que es comparable su efecto en diferentes catalizadores con otros métodos de síntesis por las características positivas que brinda para el catalizador.

1.3.4. Soporte de óxido mixto (Al_2O_3 - TiO_2)

Para lograr la síntesis de óxidos mixtos de alúmina con alto grado de mezclado a nivel atómico de los cationes que lo componen, se ha recurrido al método de sol-gel. En este caso particular, la adición de Ti dentro de la matriz de Al_2O_3 para formular óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 genera un material con propiedades estructurales y superficiales modificadas en comparación a los óxidos de sus componentes puros (Ward y col., 1995). Adicionalmente, en el uso de estos sistemas como soportes de fases catalíticas para HDT se ha hecho un énfasis en el estudio de las interacciones metal-soporte, prestando atención a modificaciones en actividad y selectividad. Estos cambios pueden consistir en un efecto en la promoción de la actividad o en la inhibición de esta, los cuales pueden acentuarse por efecto de las condiciones de pre-tratamiento (activación), principalmente asociado a la temperatura de calcinación y sulfuración. Las propiedades electrónicas de los sistemas Al_2O_3 - TiO_2 son un tema importante en la caracterización de estos materiales, considerando que el balance de carga entre el metal y el soporte es sensible a las propiedades semiconductoras del TiO_2 .

En los sistema Al_2O_3 - TiO_2 , desde el punto de vista termodinámico, Al_2O_3 y TiO_2 reaccionan solamente a alta temperatura (por encima de 1180 °C) en una atmósfera oxidante y en una concentración equimolar para formar la solución sólida β - Al_2TiO_5 , lo cual representa una reacción típica del estado sólido, donde dos fases se encuentran en contacto. A temperatura ambiente este compuesto es metaestable con una descomposición notable a alúmina y titania a temperaturas arriba de los 750 °C. (Hoffman y col., 2005).

De manera similar a los sistemas soportados en titania pura, los óxidos binarios de Al_2O_3 - TiO_2 , sintetizados por varios métodos, han mostrado que al soportar un metal (Ni o

W) se presentan diferentes interacciones metal-soporte, y la fuerza de este fenómeno disminuye con el contenido del TiO_2 (Ramírez y col., 1998, Escobar y col., 2003, Breysse y col., 2003). Así entonces, se ha reportado en catalizadores sintetizados mediante coprecipitación (Ramírez y col., 1998) que existen cambios electrónicos durante la sulfuración del soporte $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ comparados con catalizadores soportados en Al_2O_3 . Es decir, que la titania presenta una reducción de Ti^{4+} a Ti^{3+} y estos electrones pueden transferirse a la fase activa. Ahora bien, es sabido que la interacción de la alúmina con WO_3 es mayor que con MoO_3 , no obstante en catalizadores de NiW con alto contenido de titania, la actividad intrínseca se incrementó significativamente con el contenido de titanio (Gutiérrez-Alejandre y col., 2005). En el mismo estudio, se concluyó también que el método de incorporación del Ti en la preparación del soporte es importante para la actividad catalítica.

Respecto a la cantidad de sitios ácidos, Lahousse y col., estudiaron las propiedades ácido-base preparados por hidrólisis de alcóxidos de Al y Ti de diferentes composiciones y observaron que la acidez Bronsted y Lewis es máxima alrededor de 50-60% mol Al_2O_3 (Lahousse y col., 1995). También se ha reportado que su densidad de sitios ácidos es un poco menor en relación a la de los óxidos puros, sugiriendo que en los óxidos mixtos no se generan nuevos sitios ácidos (Klimova y col., 2004). Por su parte, Montoya (Montoya y col., 2002) realizó la determinación de la cantidad y fuerza ácida con adsorción-desorción de piridina en Al_2O_3 , TiO_2 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ con diferentes relaciones molares Al/Ti (2, 10 y 25), reportando que se tienen sitios ácidos tipo Lewis tanto en los óxidos puros como en los óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Este autor concluyó que ni la concentración, ni la forma en que se acomoda el Ti^{4+} en la microestructura de la alúmina modificaron el tipo de sitios. Los resultados anteriores consideran que durante la síntesis de los óxidos mixtos, cationes de Ti^{4+} pueden acomodarse en sitios vacantes de la alúmina que se generan al deshidroxilarse sin modificar su número de coordinación de 6 y sin formar enlaces -Al-O-Ti- que seguirían el modelo de la generación de acidez por diferencias en número de coordinación y estados de oxidación propuesto por Tanabe en 1989.

Por otra parte, se ha reconocido que por medio del control de diversos parámetros de síntesis, la vía sol-gel permite adecuar la textura y propiedades fisicoquímicas de

sistemas mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (Livage y col., 1992, Escobar y col., 2000, Montoya, 2002). En función de la composición, los sistemas mixtos $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ exhiben notables mejoras en sus propiedades texturales respecto a los óxidos puros. Este efecto es especialmente notable para formulaciones con composición cercanas a la equimolar (Pophal y col., 1997, Escobar, 2005). También se ha encontrado que existe un rango de temperatura en el cual la titania es totalmente soluble en la estructura de la alúmina. Este fenómeno depende de las cantidades a las cuales se preparan. No obstante, los cationes de Ti^{4+} se posicionan en la estructura de la alúmina de tal manera que se incrementa la energía interna, esto provoca que a mayores temperaturas ($> 700^\circ\text{C}$) se segreguen la alúmina y la titania (Montoya y col., 2002). En otros estudios (Zou y col., 2004) han reportado que estos óxidos mixtos no presentan fases cristalinas cuando se encuentran interaccionando fuertemente. Esto indica que las fases no se encuentran segregadas o que son de tamaño nanométrico.

1.4.CATALIZADORES DE W y NiW SOPORTADO.

En el caso de los catalizadores monometálicos de wolframio el uso de alúmina como soporte da lugar a fuertes interacciones entre las especies de en estado óxido de wolframio y el soporte, que disminuyen el grado de sulfuración del catalizador. Para superar este problema, se han estudiado los efectos de la composición del soporte sobre estos catalizadores, la influencia del método de preparación y la adición del promotor de níquel. Estudios preliminares han mostrado que los catalizadores de wolframio soportado en óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ tienen mayor actividad en la HDS que los soportados en alúmina. Además se ha encontrado que la titania brinda mejor dispersión y sulfuración de las fases de wolframio en estado óxido que sobre alúmina (Breysse y col., 1988, Ramírez y col., 1997, Scheffer y col., 1989).

1.4.1. Influencia del pH de impregnación

En la preparación de los catalizadores soportados para HDS, se lleva a cabo la impregnación sucesiva o simultánea de la fase activa y el promotor, siendo la impregnación sucesiva la más empleada. La impregnación de los catalizadores de NiW o W se lleva a

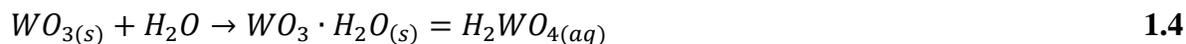
cabo mediante la adición de sales diluidas de los metales a impregnar, tal como el metatungstato de amonio ((NH₄)₁₂W₁₂O₄₁) y nitrato de níquel (Ni(NO₃)₂), para la fase activa y el promotor, respectivamente. Sin embargo, las especies que existen en las soluciones de W dependen fuertemente del pH al cual se encuentran, Anik (Anik, 2006) ha realizado un estudio sobre el equilibrio que ocurre en soluciones de wolframio, mencionando que la interacción del W con la solución acuosa implica la formación de películas superficiales de óxidos (W₂O₅, WO₂, WO₃) y la liberación de iones tungstato (WO₄²⁻) en la solución. La reacción de oxidación anódica total del W en soluciones acidas y básicas débiles pueden ser expresadas como en la ecuación 1.2.



Esta reacción de oxidación es seguida por la dilución lenta de la fase óxido. Debajo de un pH 1, la disolución es asistida por iones H⁺ como lo muestra la ecuación 1.3.



Cerca de un pH 2.6, que se ha identificado el punto de carga cero (PCC) en la superficie del óxido de W, la disolución es asistida por moléculas de agua como lo muestra la ecuación 1.4.



Arriba del PCC, la disolución es asistida por iones OH⁻.



En la región de pH 7.5-11, toma lugar la independencia del pH en la disolución del óxido hidratado.



Los alcali-tungstatos son altamente movibles en medio acuoso por su alta solubilidad en agua. En un pH ácido, es posible la formación de un número significativo de isopolitungstatos. Sin embargo, su estabilidad y relación óptima H_3O^+/WO_4^{2-} es influenciada por la presencia de otros aniones. Por ejemplo, la presencia de amonio puede cambiar la policondensación a pH más altos. Los diagramas de equilibrio potencial-pH y las reacciones pertinentes de sistemas W-agua, bajo condiciones de equilibrio termodinámico a 25°C, en ausencia de sustancias complejantes/precipitantes, tomando en cuenta el ion WO_4^{2-} y las sustancias sólidas, W, WO_2 , W_2O_5 y WO_3 anhídrido, han sido generados por Pourbaix (Pourbaix, 1974). Estos diagramas claramente indican la complejidad del comportamiento químico del wolframio en soluciones acuosas aún en ausencia de agentes complejantes/precipitantes, aunado por elementos químicos o interfaces. La reacción de wolframio metálico con agua destilada es muy lenta a bajas temperaturas (38°C), aunque una vez disuelto se vuelve muy complejo como el ion tungstato que aparece monoméricamente sólo en soluciones alcalinas o neutras. Incluso bajo condiciones ligeramente ácidas, los tungstatos tienden a polimerizarse en forma isopolitungstatos (Koutsospyros y col., 2006).

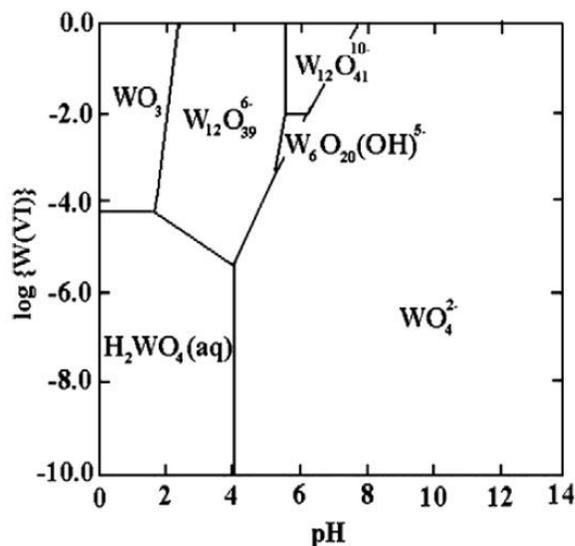


Figura 1.8. Diagrama $\log \{W\}$ -pH para el sistema W-agua (25 °C); $E_h=0.2$ V (Anik, 2006).

En la preparación de los catalizadores, el punto de carga cero (PCC) del soporte tiene gran importancia debido a que determina la cantidad de cargas positivas o negativas que tiene un sólido en su superficie, es decir, dependiendo al pH que se impregne la fase activa de wolframio, la superficie del soporte tendrá determinado número de cargas positivas y negativas y estas influirán directamente en la adsorción del metal.

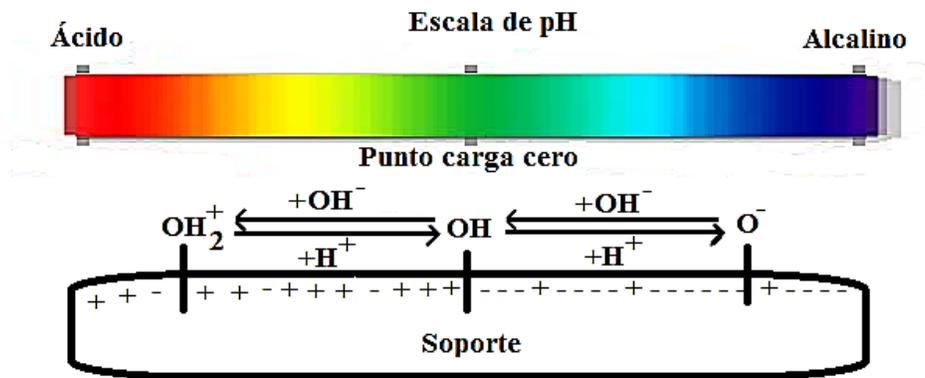


Figura 1.9. Esquema de equilibrios en la superficie en función del pH. El PCC es donde existe equilibrio de cargas en la superficie del soporte.

En 1995, Prada Silvy y col. estudiaron la influencia de la titanía en soportes de alúmina, la dispersión y las propiedades del PCC de catalizadores de W (Prada Silvy y col., 1995). Encontraron mediante técnicas de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y la determinación del PCC que el wolframio fue preferentemente adsorbido en la superficie de alúmina. Estos resultados se explican con base en la química coloidal de soluciones y las propiedades de adsorción del tungsteno en anatasa y alúmina. Ellos explican que los tungstatos en la superficie de la alúmina y la fase mixta $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ responden al PCC del sólido así como el pH y concentración del wolframio acuoso en la solución de impregnación.

En un trabajo realizado por Cruz y col. (Cruz y col., 2002), se estudiaron catalizadores de $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ impregnados a pH de 1.5, 7 y 9, donde se encontraron diferencias en la distribución superficial de las especies de oxo-tungstatos. En comparación con los catalizadores impregnados a pH 1.5 y 7, el catalizador impregnado a pH 9 mostró un

incremento sensible de la fracción de especies monoméricas de óxido de tungsteno en comparación con los catalizadores preparados a pH bajo (1.5 y 7). Factiblemente, este resultado se deba a que en la solución de impregnación se establece un equilibrio dado por la reacción $6\text{WO}_4^{2-} + 6\text{H}^+ \leftrightarrow 3\text{H}_2\text{O} + \text{W}_6\text{O}_{21}^{6-}$. Ya que la superficie de la alúmina estaba cargada positivamente cuando se impregnó a pH 1.5, la adsorción de los oxianiones de la solución fue favorecida. Por otro lado a pH=9 la superficie de la alúmina se encuentra cargada negativamente y los oxianiones son repelidos por la superficie en estas circunstancias. En este caso, se comprobó que la cantidad de especies adsorbidas en la superficie era despreciable y que la mayoría de especies WO_4^{2-} permanecían en la solución de impregnación provocando un depósito no uniforme de las especies al secarse la muestra. Lo anterior provocó que en este material se detectara la presencia de WO_3 microcristalino asociado a una pobre dispersión de las oxo-especies.

Por su parte, Wachs y col. (Wachs y col., 2006) mostraron que, en el caso del $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ la formación y localización de las especies de óxido de tungsteno se ve afectada por los grupos OH de la superficie. Se mostró que las estructuras poliméricas de los óxidos de tungsteno se formaban de WO_4 , WO_6 y en menor porcentaje de WO_5 con una distribución que depende de la densidad de impregnación expresada en átomos de W/nm^2 de superficie de soporte. De esta manera, los espectros Raman de materiales no promovidos de $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ indican que las especies superficiales de óxido de tungsteno (oxo-especies) se presentan como monómeros en coordinación tetraédrica a bajas cargas de metal y como una mezcla de especies poliméricas de coordinación tetraédrica y octaédrica a altas cargas de W.

1.4.2. Catalizadores de NiW soportado en alúmina

Se sabe que la presencia del Ni como promotor, mejora la sulfuración y la dispersión de las fases de wolframio; a pesar que los catalizadores de NiW no son usados tan frecuentemente como los CoMo o NiMo, muestran alta actividad en la hidrogenación de aromáticos, en la conversión de 4,6-dialquildibenzotiofenos y en reacciones de HDN (Robinson y col., 1999). Los catalizadores de NiW en su estado oxido contienen dispersas las especies WO_3 ,

NiO y NiWO₄, las cuales tienen diferente grado de sulfuración incrementando en el siguiente orden: NiO>WO₃>NiWO₄>NiAl₂O₄. Este grado de sulfuración se ve más afectado por la temperatura de calcinación que de sulfuración: el incremento de la temperatura de calcinación resulta en una sulfuración más difícil del Ni (Sheffer y col., 1990). Dado que el WO₃ es difícil de sulfurar en alúmina, lo hace menos susceptible a la sinterización de WS₂ (Kameoka y col., 1995).

Reinhoudt y col. publicaron en 1997 que la sulfuración completa del wolframio provocó máxima actividad en la HDS del tiofeno, mientras que una sulfuración incompleta mostró mayor actividad para la HDS del DBT. Con estos estudios se concluyó que la aplicación de mayor temperatura de calcinación retardó la formación de las láminas de WS₂ y que este efecto pudo ser compensado por el aumento en la temperatura de sulfuración (Reinhoudt y col., 1997). Vissenberg y col. en el 2001 encontraron que la máxima actividad para la HDS del tiofeno en NiW/Al₂O₃ se dio con la relación Ni/W=0.6. Adicionalmente, se pudo observar que la temperatura de calcinación no influyó en el tamaño de las especies de WS₂ formadas en los catalizadores durante el proceso de activación. También propusieron una secuencia de sulfuración del W y el Ni: el Ni se sulfura primero y el sulfuro de Ni en el seno se formó tan pronto como las láminas de WS₂ aparecieron. El sulfuro de Ni se redispersó e incluso migró hacia estas láminas formando NiWS (Vissenberg y col. 2001). Se puede esperar que no todo el sulfuro de Ni en el seno participe en esta redispersión y emigre hacia los bordes de las láminas de WS₂. En otro estudio se ha estimado que sólo el 50% del W y el 60% del Ni se sulfura a 400 °C por 4 h a presión atmosférica (Sun y col., 2001)

En un equipo de investigación francés, Zuo y col. en el 2004 descubrieron que para el sistema NiW/Al₂O₃ la relación atómica entre los metales depositados que brindó mayor actividad en HDS de tiofeno fue Ni/(Ni+W)=0.41, pues a mayores relaciones, el exceso de Ni formó la fase NiS segregada (Zuo y col., 2004). Así mismo, al adicionar el Ni, se produjo un ligero apilamiento y una disminución de la longitud de las laminillas de WS₂. El ligero incremento en la dispersión de la fase WS₂ y de la cantidad de W⁴⁺, fue también benéfico para proveer mayor número de sitios de borde para la formación de la fase NiWS,

además, su contribución a la actividad total de HDS fue relativamente pequeña (Zuo y col., 2004).

Por su parte, Hensen y col. en el 2007 (Hensen y col., 2007) concluyeron que debido al bajo nivel de sulfuración del W, se da lugar a la formación de fases oxisulfúricas (WO_xS_y) sobre la alúmina. Este trabajo propone la siguiente secuencia de sulfuración: la fase del sulfuro del Ni se redispersa sobre los bordes de WS_2 , una vez que éstos se forman a partir del WO_xS_y más próximo. Sin embargo, bajo las condiciones de sulfuración típicas (673 K, 1 bar), no todas las especies de NiS se redispersan a las láminas de WS_2 , debido a secuencia desfavorable de sulfuración y esto se debe a que no todo el W se ha convertido a una WS_2 . Así, en los catalizadores de NiW se pueden encontrar especies de Ni como atómicamente dispersas en fases Ni-W-S así como en las fases menos dispersas NiS- WO_xS_y . Se ha demostrado que la fase NiWS es altamente activa en reacciones en fase gaseosa de HDS, mientras que la última fase es preferida para las reacciones de HDS realizadas en la fase líquida. Esto sugiere que los catalizadores con fase predominante NiS- WO_xS_y pueden ser preparados calcinando el precursor a altas temperatura y aplicando la sulfuración a relativamente bajas temperaturas (340-500°C). Por otra parte, una mayor parte del Ni puede ser involucrada en las fases de Ni-W-S empleando una temperatura baja de la calcinación y aumentando la severidad de la sulfuración. Esto compromete la actividad debido a la pérdida de dispersión y al incremento del grado de cristalización de la fase WS_2 .

En un reciente estudio realizado por UOP, se comprobó que en catalizadores de NiW/ Al_2O_3 /sílica-alúmina el Ni en su fase sulfurada se presentó en tres diferentes fases: Ni que se mantiene óxido y no es posible sulfurarlo, nanoclusters de la fase Ni_3S_2 y una fase monoatómica de Ni que está adherido a los sitios de borde de los clusters de WS_2 . Así mismo, se menciona que el modo de impregnación afecta tanto a la sulfuración del W como del Ni. Sin embargo, por políticas de la empresa no se dan detalles sobre el método de preparación de los catalizadores. No obstante, se afirma que se forma el intermediario oxisulfuro durante la sulfuración, y que la sulfuración del Ni y el W se realiza

simultáneamente arriba de los 250°C (Kelly y col., 2009), en coincidencia con lo reportado por el grupo holandés.

Por su parte Vissenberg y col. estudiaron la temperatura de sulfuración en catalizadores de NiW/Al₂O₃ y NiW/TiO₂, encontrando que estos tienen puntos críticos máximos de mayor actividad a diferentes temperaturas de sulfuración. Estos puntos máximos de actividad son a 550 °C para el catalizador de NiW/Al₂O₃ y 400°C para el catalizador de NiW/TiO₂ (Vissenberg y col. 2001). Así mismo se encontró que el catalizador soportado en TiO₂ es más activo en la HDS de tiofeno que el soportado en alúmina, esto se atribuye a la menor interacción metal-soporte que existe entre el W y la titania, comprobado por la técnica de reducción a temperatura programada.

1.4.3. Catalizadores de NiW soportado en alúmina-titania

Con el objetivo de disminuir la interacción metal-soporte, para así obtener una sulfuración mayor y dispersión del wolframio y el níquel y la formación de la fase NiWS, se ha recurrido al uso de óxidos mixtos. Los sistemas Al₂O₃-TiO₂ y TiO₂-Al₂O₃ han sido tema de interés, pues han mostrado mayor actividad que la alúmina por sí sola. En los estudios realizados se ha concluido que estos sistemas favorecen la reducibilidad y la sulfurabilidad de las fases activas (Vissenberg y col., 2001, Ramírez y col., 2004, Duan y col., 2009). De esta manera, el efecto de la titania en la actividad de la HDS es más visible en catalizadores W/Al₂O₃-TiO₂ que en catalizadores de Mo. Esto, es debido a que la interacción lateral de las especies oxidadas de W en TiO₂ dio lugar a un incremento en la cantidad de politungstos en la superficie (Prada Silvy y col., 1995).

En este sentido, se ha reportado, que la presencia de la titania en el soporte facilitó la reducción y sulfuración de las fases Ni-W, y disminuyeron las interacciones de los precursores de óxidos de W con el soporte. También la presencia de la titania induce la formación de mayor número de especies WS₂, favoreciendo la ruta de hidrogenación-hidrodesulfuración en la HDS de 4,6-DMDBT, que requiere la hidrogenación de uno de sus anillos aromáticos antes de la hidrodesulfuración. Es por esta razón que la actividad de

NiW fue mayor que los catalizadores de NiMo por efecto de la titania. Estos resultados están de acuerdo con otros estudios que han realizado HDS de moléculas modelo en catalizadores conteniendo TiO_2 (Ramírez y col., 1998, Saih y col., 2003, Guevara-Lara, 2007, Duan y col., 2009, Stanislaus y col., 2010).

Por consiguiente, Ramírez y col., (Ramírez y col., 1998) encontraron que un catalizador NiW soportado en una mezcla de óxidos de aluminio y titanio con varias composiciones de Al_2O_3 y TiO_2 , sintetizados por el método de coprecipitación, logra un incremento en actividad en la HDS de DBT (expresada en g/hm^2) de 3 veces mayor para una composición del soporte de 70% de titania. Sin embargo, estos autores publican áreas superficiales del orden de $60 \text{ m}^2/\text{g}$. En este sentido, la carga de W no puede ser muy alta debido al relativamente bajo valor del área como un posible parámetro a mejorar. Para evitar este inconveniente, estos autores sintetizan soportes a partir de TiO_2 impregnado en Al_2O_3 o en boehmita. De sus resultados encontraron que el catalizador de NiW soportado en titania impregnada en alúmina con 14% de titania (siendo este el más activo de la serie) es aproximadamente 2 veces más activo que los catalizadores de titania impregnada en boehmita en la HDS de 4,6-DMDBT. No obstante, en este sólido el área superficial no rebasó los $145 \text{ m}^2/\text{g}$. Asimismo, encontraron que las especies de NiW que se forman tienen simetría tetraédrica en su mayoría y que sobre titania las especies tienen a ser octaédricas lo que muestra las interacciones del W con los diferentes óxidos que forman el soporte, consecuentemente explican que las especies tetraédricas son más difíciles de sulfurar que las octaédricas (Ramírez y col., 1998, Ramírez y col., 2004). De acuerdo con esta última serie de trabajos, se concluye que un soporte rico en titania modificada por alúmina podría considerarse un soporte potencial de HDS para catalizadores de NiW.

No obstante, una interacción diferente a la obtenida por el método de coprecipitación de alúmina puede obtenerse a partir de la síntesis sol-gel, en donde se obtienen mayores áreas superficiales y se evita la segregación de fases. Esto inducirá una interacción diferente metal-soporte promoviendo la dispersión y por ende la reducción-sulfuración de la fase activa.

CAPÍTULO II

CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

"La crítica convertida en sistema es la negación del conocimiento y de la verdadera estimación de las cosas."

-Henry F. Amiel-

Debido a que los soportes con base en alúmina y titania han mostrado efectos positivos para catalizadores de CoMo y NiMo en la HDS, se ha publicado un número importante de trabajo en la literatura. Sin embargo, se encuentra un reducido número de trabajos sobre sistemas NiW. Cabe señalar que este tipo de catalizadores presentan interacción fuerte con el tipo de soporte típico de Al_2O_3 que conduce a:

- a) Sulfuración incompleta del sulfuro de wolframio, con co-existencia con especies óxido WO_x o de tipo oxisulfuros.
- b) Migración del Ni a la red de la alúmina y formación, en muchos casos, de NiAl_2O_4 .
- c) Segregación de especies NiS, con la falta de promoción de la fase "NiWS", responsable de la actividad de estos sistemas, de acuerdo con un relativo alto consenso.
- d) Mejora en la dispersión de WS_2 .

Por consiguiente, la introducción de titania en soportes de alúmina ha permitido obtener especies NiWS relativamente activas. En estos sistemas, el método de síntesis del soporte de Al_2O_3 - TiO_2 y su composición resultan factores relevantes para controlar la interacción entre las fases activas y los soportes.

En este sentido, la síntesis mediante coprecipitación de alcóxidos, generalmente a pH básicos, suele conducir a una segregación de fases, y por consiguiente, no se logra una interacción cercana como la existente en un óxido mixto de Al_2O_3 - TiO_2 . Para este segundo caso, el método sol-gel puede conducir a sólidos con diferente estructura y por ende,

propiedades electrónicas distintas. Por otro lado, cuando se impregnan especies de TiO_2 sobre Al_2O_3 (o boehmita) es evidente que no se tendrá un óxido mixto.

Respecto a los catalizadores NiW soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ preparada por coprecipitación o soportados en alúmina impregnada con titania, se ha encontrado una ganancia notable en la actividad de HDS. Sin embargo, quedan aún aspectos relacionados con el origen de esta ganancia de actividad que no han sido totalmente explicados. Por ejemplo, se propone que la titania transferiría electrones a la fase activa facilitando la reducibilidad del sulfuro de NiWS, y la consiguiente formación de vacantes de azufre. No obstante, no se ha profundizado si la fase NiWS se forma por completo o si se sulfura completamente el WO_x , es decir, la génesis de las fases sulfuros. Por ende, resulta apreciable enfocarse en esos aspectos para sistemas NiWS soportados en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

Adicionalmente, se advierte que el área superficial es relativamente baja y mediante el método sol-gel se ha probado obtener sólidos con mejores propiedades texturales. Cabe citar, que el método sol-gel puede permitir la síntesis de óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, en donde las interacciones entre la fase activa y el soporte podrían ser sensiblemente diferentes a las publicadas anteriormente.

En resumen el sistema NiW se ha investigado en soportes formados de alúmina y de titania y óxidos mixtos por el método de coprecipitación por tener un potencial competitivo en reacciones de HDS. Sin embargo, se ha hecho poca investigación acerca del sistema NiW soportado en alúmina-titania por sol-gel, el cual ha mostrado resultados aceptables en reacciones de HDS. Así mismo, las propiedades y características de este sistema en específico no se han reportado en la literatura ni su efecto en la actividad catalítica. Con base en esto, este trabajo se enfocó en la caracterización de este sistema para determinar la interacción metal-soporte, sulfurabilidad de las especies presentes, morfología y estabilidad para comprobar el efecto de la adición de titania al soporte de alúmina así como el efecto que tiene el pH de impregnación en la actividad catalítica.

CAPÍTULO III

HIPÓTESIS Y OBJETIVOS

“Los conceptos y principios fundamentales de la ciencia son invenciones libres del espíritu humano.”

-Albert Einstein-

3.1.HIPÓTESIS

Con base en la revisión bibliográfica, los catalizadores de W/Al₂O₃ experimentarán un efecto promotor de con la adición de Ni, sin embargo la actividad de la fase NiWS requiere de un aumento significativo en la actividad para alcanzar la hidrodesulfuración profunda. Por lo tanto, con la adición de TiO₂ al soporte de Al₂O₃ por la vía sol-gel aumentará el área superficial del soporte y disminuirá la interacción metal-soporte en los catalizadores de W/Al₂O₃-TiO₂ y NiW/Al₂O₃-TiO₂, lo que ocasionaría una dispersión óptima de la fase activa NiWS y a su vez mayor tamaño de partícula. Adicionalmente esto ocasionaría una menor temperatura de sulfuración.

Por otro lado, se espera optimizar la deposición de los precursores óxidos con la modificación del pH de impregnación del wolframio. Esto tendría un efecto significativo en la dispersión y la interacción metal-soporte y por ende en la actividad catalítica.

3.2.OBJETIVO GENERAL

Estudiar el efecto de la modificación del soporte de alúmina con titanía y pH de impregnación a catalizadores de W/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ en la génesis de sus especies depositadas y en la actividad de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

3.3.OBJETIVOS PARTICULARES

- Preparar y caracterizar soportes de óxidos de alúmina y alúmina-titanía en proporción molar Al/Ti=2 y Al/Ti=10 por el método de sol-gel con características adecuadas de soportes para hidrotratamiento.

- Preparar y caracterizar los catalizadores W y NiW soportados en alúmina-titania por UV-vis, TGA, TPR, Raman, TPD, TPO, XPS y HRTEM con el fin de elucidar el efecto de la adición de titania y del pH de impregnación.
- Estudiar el efecto de la temperatura de sulfuración en la actividad para el sistema W/Al₂O₃-TiO₂.
- Estudiar el efecto de pH de impregnación en la actividad para el sistema W/Al₂O₃-TiO₂.
- Estudiar el efecto de la titania en la actividad en los catalizadores de NiW en la HDS de DBT.

CAPÍTULO IV

DESARROLLO EXPERIMENTAL

“Son vanas y están plagadas de errores las ciencias que no han nacido del experimento, madre de toda certidumbre.”
-Leonardo Da Vinci-

Se prepararon tres series de catalizadores, con las siguientes características: W impregnado a pH natural (pH=4), W impregnado a pH=9 y NiW impregnado a pH natural, todos soportados en Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂ variando la cantidad de titania, mediante impregnación de llenado de poro con soluciones acuosas de las sales precursoras correspondientes. Se consideró la relación atómica de los metales soportados de Ni/(Ni+W)=0.41 y una densidad de 2.8 átomos de W/nm² (Zuo y col., 2004).

Así mismo, se llevó a cabo la caracterización de los soportes y los catalizadores, con diferentes técnicas superficiales, químicas y espectroscópicas para su análisis estructural y químico. De igual forma, se llevó a cabo la evaluación catalítica de los catalizadores con la molécula modelo DBT.

4.1.SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

4.1.1. Síntesis de soportes

La preparación de los soportes de alúmina y alúmina-titania, se llevó a cabo por el método de sol-gel que Montoya describe (Montoya, 1996). Como reactivos se usaron 2-propanol, (C₃H₈O, Baker 99.9%), ácido nítrico (HNO₃, Baker 65.5%), tri-sec-butóxido de aluminio (C₁₂H₂₇AlO₃, Aldrich 97%), butóxido de titanio (C₁₆H₃₆TiO₄, Aldrich 97%) y agua desionizada, siendo los alcóxidos precursores para los óxidos de aluminio y titanio. Se mezclaron en las siguientes proporciones molares:

$$\frac{\text{Alcohol}}{\text{Alcóxidos}} = 65, \frac{\text{Agua}}{\text{Alcóxidos}} = 20, \frac{\text{Ácido}}{\text{Alcóxidos}} = 0.2, \frac{\text{Aluminio}}{\text{Titanio}} = 2, \frac{\text{Aluminio}}{\text{Titanio}} = 10 \quad 4.1$$

Ecuación. 4.1. Relaciones molares entre los reactivos para sol-gel, a) relación alcohol-alcóxidos, b) relación agua-alcóxidos, c) relación ácido-alcóxidos, d) relación Al-Ti para AT2 y e) relación Al-Ti para AT10.

Se disolvieron los precursores alcóxidos en 2-propanol manteniendo la temperatura entre 5 y 0°C, para esto se usó un baño frío COLE PARMER 1268-02. Se preparó una solución de agua desionizada y ácido nítrico para efectuar la hidrólisis. La adición de ésta se realizó a goteo lento y agitación constante para evitar la hidrólisis descontrolada y precipitación de los hidróxidos. Posteriormente, se dejó madurar el gel por 24 h, al término de este periodo se vació en un cristizador y se mantuvo a 65°C en baño maría para la evaporación de los líquidos. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 500°C por 3 h bajo atmósfera de aire. El soporte obtenido se tamizó entre 80 y 100 mallas (0.177-0.149 mm). Este procedimiento se usó para los tres soportes, variando la cantidad de alcóxido de aluminio y titanio según la relación correspondiente al soporte deseado. Así entonces, se obtuvieron los soportes y su nomenclatura se estable como sigue γ -Al₂O₃, Al, alúmina-titania en relación molar 2 y 10, AT2 y AT10 respectivamente.

4.1.2. Síntesis de catalizadores

Los catalizadores se prepararon por la técnica de llenado de poro (impregnación incipiente) usando la relación atómica de Ni/(Ni+W)=0.41 (Zuo, 2004), una concentración nominal entre 15-20% en peso de W y una densidad de 2.8 átomos de W/nm². Para esto se usó metatungstato de amonio hidratado ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀ · xH₂O, Aldrich 99.9%) como precursor de W y nitrato de níquel hexahidratado (Ni(NO₃)₂·6H₂O, Baker 99%) como precursor de Ni. A estos compuestos se les llamará MTA y NNi respectivamente.

Para llevar a cabo la impregnación de W, se saturaron los poros del soporte con la solución de MTA y se dejó reposar a condiciones normales de presión y temperatura por 12 h. El control del pH para la serie W a pH=9 se realizó mediante una solución 0.1 M de NH₃OH hasta alcanzar el valor de pH establecido (Cruz y col., 2002); en el caso de los catalizadores de las series W4 y NiW se impregnó el wolframio con el pH natural de la

solución. Posteriormente se secan por 2 h a 120°C y los catalizadores pertenecientes a las series de W y W9 se calcinan por 5 h a 400°C con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

Una vez seco el catalizador destinado a la serie de NiW con el W depositado, se impregnó el promotor con la solución de NNi, de igual manera se deja madurar la muestra por 12 h para promover la dispersión y se seca a 120°C por 12h con una rampa de calentamiento de 4°C/min, posteriormente de esta temperatura se lleva a 400°C y se dejan calcinar por 5 h con una rampa de calentamiento de 3°C/min.

Ahora bien, a partir de este punto a los catalizadores sintetizados y divididos en tres series se les llamará de la siguiente manera:

- Serie W4: W-4/Al, W-4/AT10 y W-4/AT2.
- Serie W9: W-9/Al, W-9/AT10 y W-9/AT2.
- Serie NiW: NiW/Al, NiW/AT10, NiW/AT2.

La Tabla 4.1 presenta las cargas nominales de W y NiW para los catalizadores sintetizados.

Tabla 4.1. Nomenclatura y carga nominal de los catalizadores de W4, W9 y NiW.

Muestra	W (% peso)	Ni (% peso)	Ni/(Ni+W)
W-4/Al	15.7	-	-
W-4/AT10	14.7	-	-
W-4/AT2	13.3	-	-
W-9/Al	19.8	-	-
W-9/AT10	21.2	-	-
W-9/AT2	18.8	-	-
NiW/Al	16.4	3.9	0.43
NiW/AT10	17.3	4.0	0.42
NiW/AT2	18.7	3.4	0.36

4.2. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

4.2.1. Fisisorción de N₂

El análisis de área superficial (S_g) se realizó en un equipo QUANTACHROME AUTOSORB-1 mediante la ecuación de BET (Ec. 4.2) a partir de mediciones de fisisorción

de nitrógeno a 75 K. Asimismo, para la estimación de la distribución del diámetro de poro (DTP) y el volumen de poros (V_p) se aplicó el método BJH. Con el propósito de eliminar el agua presente en los poros, antes de realizar la fisisorción se desorbieron las muestras en vacío a 140°C por 3 h.

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)P}{V_m C P_0} \quad 4.2$$

4.2.2. Análisis químico

La información mostrada sobre el contenido de metales soportados en la Tabla 4.1 se determinó por el servicio de la Unidad de Apoyo del Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, usando el método EDAX con un microscopio JEM 2100F, para la medición del promedio del porcentaje en peso, se tomaron en cuenta cinco mediciones a diferentes puntos del material. Se obtuvo menos del 20% de desviación del valor promedio obtenido con respecto a la concentración nominal en los valores en el EDAX para los catalizadores estudiados.

4.2.3. Espectroscopía UV-vis

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis se obtuvieron mediante un espectrofotómetro PERKIN ELMER UV-VIS LAMDA 35, equipado con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de las muestras y calibrado con MgO. El dominio de adquisición fue de 200-1000 nm con una velocidad de registro de 120 nm/min. Estos espectros aportan información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) y naturaleza de las especies oxídicas de W y Ni presentes en los catalizadores.

De manera general (Denney, 1993), los espectros de UV-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una sustancia absorbente. Normalmente los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan y la radiación; la reflectancia de la muestra (R_∞) está definida por:

$$R_\infty = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad 4.3$$

Donde, I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra e I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra, ésta última siempre es menor a la I_0 . Ahora bien, para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y la de la referencia (MgO):

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{referencia}} \quad 4.4$$

Para relacionar cantidad relativa con los coeficientes de absorción molar y de dispersión, se hace uso de la ecuación de Kubelka-Munk, la cual está definida por:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\text{coeficiente de absorción molar}}{\text{coeficiente de dispersión}} = \frac{k}{s} \quad 4.5$$

La ecuación de Kubelka-Munk brinda información cualitativa sobre las especies que existen en la muestra al graficar sus valores contra la longitud de onda, asimismo, también se puede obtener información cualitativa de la coordinación del metal de transición asignando las señales de absorción.

4.2.4. Determinación del punto carga cero (PCC)

La determinación del punto de carga cero (PCC) de los materiales se realizaron en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO ZS provisto por la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Para ello se hicieron soluciones coloidales agregando 0.05 g de soporte a 1 L de disolución acuosa de 0.01 M de KNO_3 . Estos análisis se realizaron con el objetivo de obtener información acerca de la carga superficial de los soportes y así determinar el pH en el cual se encuentra el PCC.

4.2.5. Difracción de rayos X (DRX)

La identificación de las fases cristalinas de los soportes calcinados se realizó mediante difracción de rayos X de acuerdo con el procedimiento escaneo por pasos (tamaño de paso de 0.02° ; 0.5 s). Se usó un difractómetro computarizado SEIFERT 3000 y se empleó la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406$ nm) filtrada con Ni. También se usó un goniómetro PW 2200 BRAGG-BRENTANO $\theta/2\theta$ equipado con un monocromador de grafito curvo y una abertura automática.

4.2.6. Espectroscopía Raman

Los enlaces metal-oxígeno son activos en Raman por lo que se usó este método espectroscópico para determinar las estructuras (con simetrías tetraédricas y/o octaédricas) de las especies W-O presentes en los catalizadores soportados. Los espectros Raman fueron obtenidos con un equipo GX RAMAN FT-IR de PERKIN ELMER, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs; previamente, las muestras fueron homogeneizadas y tamizadas. El barrido de las muestras se realizó con potencia laser de 40-300 mW entre 3600-100 cm^{-1} , con resolución de 2–4 cm^{-1} .

4.2.7. Desorción a temperatura programada de NH_3 (TPD)

La acidez de los catalizadores calcinados y sulfurados se determinó por la medición de la desorción a temperatura programada (TPD) de amoníaco (NH_3) llevado a cabo con equipo MICROMERITICS TPR/TPD 2900. Después de cargar el equipo con 0.05 g de muestra, se realizó el pre tratamiento flujo de He (Air Liquide, 99.996%) a 250 °C por 1 h. Siguiendo esto, la muestra fue enfriada a 150°C y saturada de amoníaco con una corriente de 5% NH_3/He (Air Liquide) con una velocidad de flujo de 50 ml/min por 0.5 h. Posteriormente, se equilibró el catalizador con un flujo de He a 150°C por 15 min, el amoníaco se desorbió usando un calentamiento lineal de 15°C/min hasta 900°C.

Para determinar la acidez total del catalizador se integró el área bajo la curva de la desorción de NH_3 . Una comparación semi cuantitativa de la distribución de acidez fue hecha por descomposición Gaussiana de los picos. Con esto se definieron sitios ácidos débiles, medios y fuertes dependiendo el área bajo los picos teniendo máximos en los intervalos de 100-250 °C, 250-400 °C y 400-800°C, respectivamente.

4.2.8. Reducción a temperatura programada (TPR)

El comportamiento de reducción de los soportes puros así como de los catalizadores calcinados y sulfurados se estudió por la técnica de reducción a temperatura programada (TPR) usando un equipo MICROMERITICS TPR/TPD 2900 provisto con un TCD e interconectado a la estación de datos. El catalizador (0.05 g) se calentó con una rampa de 15°C/min hasta 250°C, y se mantuvo a esta temperatura por 0.5 h bajo un flujo de He para eliminar contaminantes. Después de este lapso de tiempo, las muestras se enfriaron a

temperatura ambiente con el mismo flujo de He; para ser reducidos con un flujo de Ar conteniendo 10%v de H₂ a una velocidad de flujo de 50 ml/min, y finalmente se calentó a 15°C/min hasta 1100 °C.

4.2.9. Espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X (XPS)

Se realizó el análisis de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X a los catalizadores sulfurados así como a los catalizadores usados en reacción. Este estudio se enfocó al grado de sulfuración de las especies soportadas y a conocer el estado de oxidación de los elementos constituyentes de cada sólido. Para esto, se usó un espectrómetro VG ESCALAB 200R equipado con un analizador de electrones hemisférico y una fuente de rayos X de Mg K α ($h\nu=1253.6$ eV).

El procedimiento de sulfuración de los catalizadores de NiW es el mismo que el usado en la activación antes de la reacción (ver sección 4.3) y se mantuvieron bajo n-heptano para evitar su exposición al aire. Para llevar a cabo el análisis, se colocaron en un sujetador de cobre el cual va montado en un porta muestras en la cámara de pre tratamiento del espectrómetro, de esta manera, se desgasificó a 130 °C por 1 h antes de ser transferido a la cámara de análisis. El catalizador se desgasificó a 10^{-5} mbar y se llevó a la cámara de análisis de bombardeo de iones, donde la presión residual se mantuvo debajo de los 7×10^{-9} mbar durante la adquisición de datos. Las energías de enlace fueron referenciados con el pico de Al 2p (72.65 eV) en γ -Al₂O₃ para considerar los efectos de las cargas. Las áreas de los picos fueron analizados después del ajuste de los espectros experimentales con las curvas Gaussianas/Lorentzianas y de la eliminación del fondo (función Shirley). Las proporciones atómicas superficiales fueron calculadas desde las relaciones del área del pico normalizado por los factores de sensibilidad atómica correspondientes (Wagner y col., 1979).

4.2.10. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

El estudio por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) se hizo a los catalizadores sulfurados y usados después de reacción. Se usó un microscopio JEM 2100F operando con 200 kV de voltaje y equipado con una señal de rayos X INCA (OXFORD INSTRUMENTS). Los catalizadores en polvo fino se dispersaron en n-heptano con un baño

de ultrasonido a temperatura ambiente. Después, una gota de la suspensión se colocó en la rejilla de carbón recubierto con Cu. Para mayor representación de la muestra se tomaron por lo menos diez imágenes representativas para cada muestra. Ahora bien, para obtener información estadística más confiable, la longitud de al menos 250 partículas se midió, por otra parte, la distribución de tamaño de partícula se evaluó mediante un conteo en las micrografías tomadas de la misma muestra. El promedio de tamaño de partícula fue estimado considerando el análisis estadístico de la distribución de tamaño de partícula. La longitud media de las láminas y promedio de apilamiento de las láminas de WS₂, se calcularon de acuerdo con las ecuaciones de distribución siguientes (Zuo y col., 2004):

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i l_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad 4.7$$

Donde l_i es la longitud de las láminas de la partícula i , n_i es el número de partículas con longitud l_i . El número promedio de apilamiento:

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad 4.8$$

Donde N_i es el número de apilamiento por partícula i , y n_i es el número de partículas con N_i apilamientos.

4.2.11. Oxidación a temperatura programada (TPO)

La cantidad de coque depositado en los catalizadores usados después de la reacción de HDS de DBT se estudió mediante oxidación a temperatura programada (TPO) llevada a cabo con un equipo termogravimétrico METTLER TOLEDO TGA/SDTA851. Cada muestra (ca. 30 mg) se precalentó con un aumento de temperatura de 10 °C/min hasta una temperatura final de 500°C, con un flujo de mezcla gaseosa de O₂/N₂ (flujo de O₂: 50 ml (STP)/min; flujo de N₂: 200 ml (STP)/ min). Una vez que la muestra se ha dejado enfriar hasta 30 °C (5°C/min) la combustión de coque se realizó llevando la temperatura de la muestra hasta 900°C, con un incremento de 10 °C/min y con un flujo de mezcla gaseosa de 20% de O₂/N₂ de 50 ml/min. La cantidad de coque (más la mezcla de reactivos/productos en los poros del catalizador) presente en los catalizadores usados se calculó mediante la diferencia de pesos

inicial y final de la muestra de catalizador. El peso inicial del catalizador se consideró al registrado después del precalentamiento a 500°C bajo N₂ a 1h.

4.3. Activación de los catalizadores

La sulfuración de los catalizadores se realizó en un reactor de lecho fijo de vidrio de borosilicato con una mezcla de 10% H₂S/H₂ (Praxair) con un flujo de 4 l/h (Fig 4.1). Se fue aumentando la temperatura con una velocidad de 5 °C/min hasta 350 °C o en su defecto a la temperatura seleccionada, donde permaneció por 4 h. Posteriormente, la muestra se enfrió hasta temperatura ambiente, a esa temperatura se eliminó el exceso de H₂S con un flujo de N₂. Para evitar la oxidación del catalizador activado, se almacenó en hexadecano en el caso de reacción de DBT.

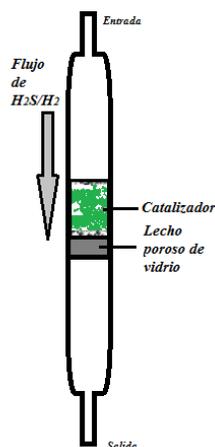


Figura 4.1. Esquema de reactor de vidrio para sulfuración.

4.4. Evaluación catalítica de los materiales en HDS

En este trabajo, la HDS del dibenzotiofeno (DBT, Aldrich 99.9%) se llevaron a cabo en un reactor de alta presión batch PARR 5500 (Fig. 4.2). Con el fin de minimizar limitaciones de difusión interna, todos los catalizadores que se usaron en reacción se tamizaron entre 80 y 100 mallas (0.177-0.149 mm). El catalizador sulfurado se introdujo en el reactor batch conteniendo una solución de DBT en hexadecano (C₁₆H₃₄, Aldrich, 99.99%) con una concentración de 500 ppm de S.

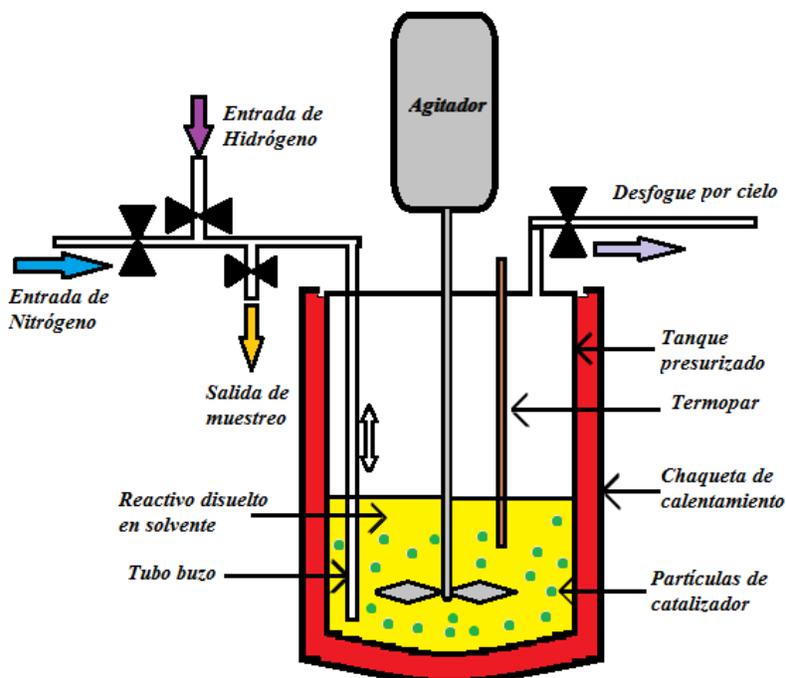


Figura 4.2. Esquema de reactor trifásico Parr 5500.

El reactor se calentó a una velocidad de 5.5 °C/min hasta 320 °C y se presurizó a 800 psi con hidrógeno (Praxair), respecto a la velocidad de agitación, ésta se mantuvo elevada (>1000 rpm) para evitar limitaciones de difusión externa (Escobar, 2001, Montesinos, 2002). El tiempo de reacción comprende 360 min y el muestreo se llevó a cabo en los siguientes períodos de tiempo: 0, 15, 30, 45, 60, 120, 150, 180, 240, 300 y 360 minutos. Por consiguiente, el análisis de las muestras se realizó durante el curso de cada corrida para determinar la conversión contra dependencia del tiempo.

4.5. Análisis de productos

Los productos resultantes se analizaron usando un cromatógrafo de gases PERKIN ELMER AUTOSYSTEM XL, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna ALLTECH ECONOCAP EC-5 de 30 m x 0.25 mm. Ahora bien, los productos principales de la reacción de HDS de DBT son bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y biciclohexil (BCH); los cuales, dependiendo su cantidad en la reacción se hizo una comparación de selectividad al mismo valor de conversión. La conversión total de HDS se calculó como la desaparición de DBT y las selectividades a las rutas de desulfuración directa (DSD) e hidrogenación (HID) fueron definidas como se explica en los apéndices A y B.

CAPÍTULO V

RESULTADOS

“La ciencia es más que un simple conjunto de conocimientos: es una manera de pensar.”

-Carl Sagan-

5.1. CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

5.1.1. Caracterización de los soportes

Con el fin de estudiar las propiedades texturales y estructurales de los soportes, se realizó su caracterización con diferentes técnicas. Los soportes se caracterizaron por fisisorción de N_2 para determinar el área superficial específica el diámetro y volumen de poro. La determinación del punto de carga cero informó acerca del pH al cual la superficie de los soportes poseen igual número de cargas negativas y positivas, esta información es importante para a la impregnación de la fase activa. La espectroscopía UV-vis y la DRX permitieron obtener información estructural de los soportes estudiados.

5.1.1.1. Fisisorción de N_2

La comparación de las isothermas de adsorción-desorción de N_2 para las diferentes muestras de soportes sintetizados por sol-gel, se pueden observar en la Figura 5.1.

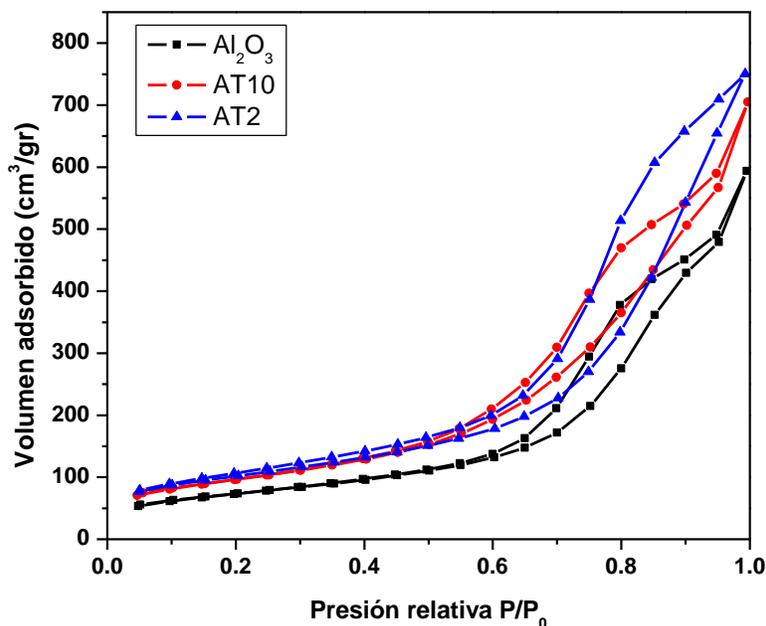


Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de los soportes calcinados a 500°C.
 a) ■ Alúmina, b) ● AT10, c) ▲ AT2.

Al analizar las isotermas de adsorción, las tres muestras exponen isotermas del tipo IV lo que indica que son sólidos mesoporosos (IUPAC, 1993). Exhiben una región de condensación capilar en su histeresis que inicia en una presión relativa de 0.6, 0.49 y 0.37 para los soportes de alúmina, AT10 y AT2, respectivamente. La estructura de sus poros es similar, corresponde a formas uniformes parecidas a cilindros de tamaño semejante para las muestras de Al y AT10.

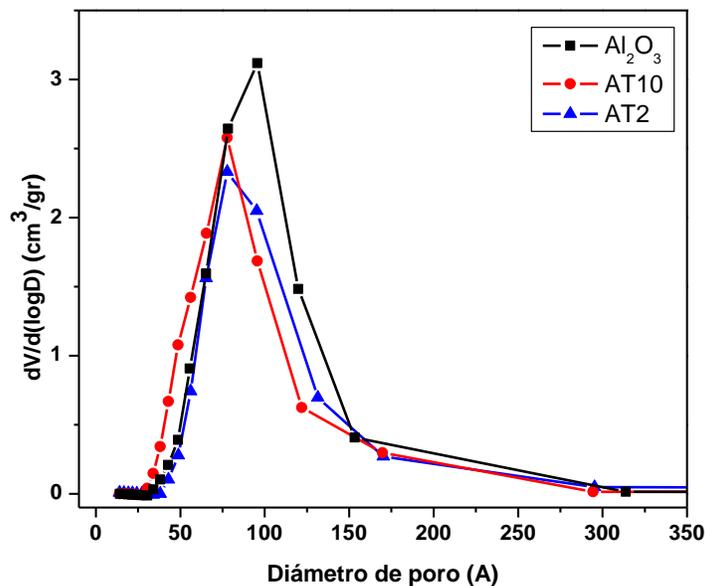


Figura 5.2. Distribución de tamaño de poro para los soportes calcinados a 500°C. a) ■ Alúmina, b) ● AT10 y c) ▲ AT2.

La Figura 5.2 muestra las distribuciones de diámetros de poro en los soportes sintetizados en este trabajo. Éstos son de tipo unimodal y con máximos localizados en 95 Å para el soporte de alúmina, 79 Å para la muestra AT10 y 77 Å para la muestra AT2. En la siguiente tabla se resumen las propiedades texturales de las muestras.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los soportes calcinados a 500 °C.

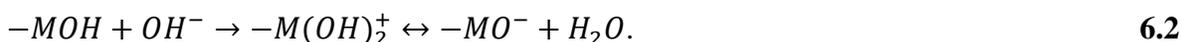
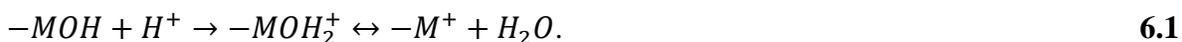
Muestra	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	Diámetro de poro (Å)
Alúmina	259	0.95	95
AT10	343	~1	79
AT2	359	1.1	77

En la Tabla 5.1 se observa que los soportes conteniendo titanio en su estructura tienen mayor área superficial que la alúmina. La alúmina presenta un área superficial 24% menor al soporte AT10 y 28% menor que el soporte AT2. Por otro lado, el volumen de poro es aproximadamente de 1 cm³/g en los tres soportes, esto se debe a la formación de las estructuras en el proceso sol-gel según lo publicado por Escobar (Escobar, 2001). Respecto

al diámetro de poro se puede observar en la Tabla 5.1 que los soportes con contenido de titania son menores respecto al de alúmina, sin embargo son lo suficientemente grandes para que moléculas como el DBT o el 4,6-DMDBT presentes en las cargas de HDS puedan transportarse entre ellos (Furimsky, 1998). Esta variación en el diámetro de poro se relaciona con la técnica de preparación del soporte, específicamente en la etapa de secado y calcinación del sol-gel, ya que en estas etapas es cuando las estructuras de los poros se forman.

5.1.1.2. Determinación del punto de carga cero (PCC)

En la Figura 5.3 se muestra la variación del potencial- ζ en función del pH de soluciones coloidales de los soportes calcinados a 500°C de Al₂O₃ y Al₂O₃-TiO₂. Las formas de las curvas se pueden explicar por medio de las ecuaciones 6.1 y 6.2 que representan las reacciones entre el protón/hidróxido y la superficie del óxido. De esa manera, siguiendo la ecuación 6.1; si se disminuye el pH, las cargas negativas superficiales se saturan hasta potenciales- ζ positivos, dado que hay un aumento en la cantidad de protones. Ahora bien, en caso contrario, al aumentar el pH, las cargas positivas superficiales se saturan hasta pasar a potenciales negativos, ya que existe mayor cantidad de grupos hidroxilo (Lozano-Hernández y col., 2006).



Como se observa en la Figura 5.3, los soportes de alúmina y AT10 muestran puntos de carga cero ($\zeta=0$) equivalentes, sugiriendo que la adición de esa cantidad de titania a la estructura de la alúmina no modifica la carga superficial de forma significativa. En el soporte de AT2, se observa un ligero desplazamiento de su PCC a pH más bajos, lo que indica con el mayor contenido de titania, el soporte modifica la estructura y en consecuencia las propiedades superficiales con respecto al soporte AT10, existe mayor cantidad de cargas superficiales negativas en un pH=9.

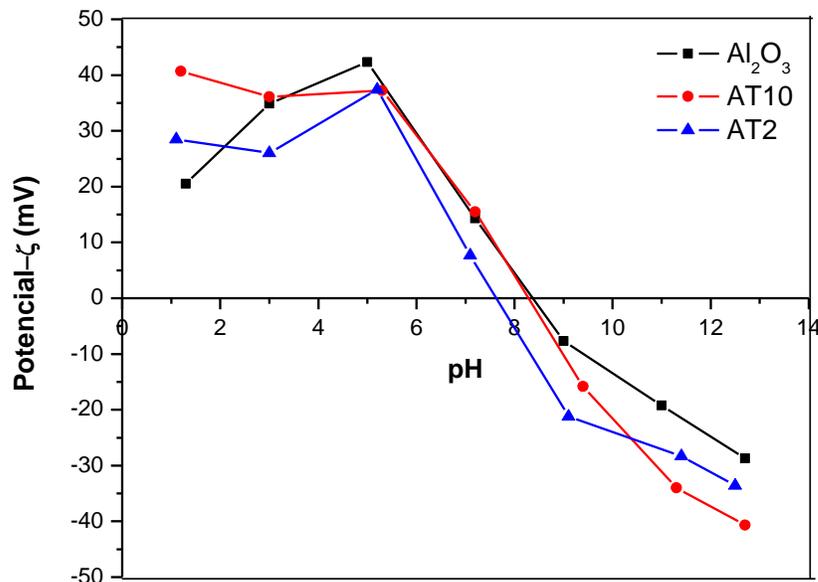


Figura 5.3. Potencial-ζ en función del pH de soluciones coloidales de soportes a 25°C.

Los puntos de carga cero se exponen en la Tabla 5.2. Esto indica que a pH menores al PCC las cargas superficiales predominantes son positivas y a pH mayores las cargas superficiales predominantes son negativas.

Tabla 5.2. Puntos isoelectricos de los soportes.

Soporte	Punto isoelectrico
Al ₂ O ₃	8.5
AT10	8.2
AT2	7.6

En relación con las interacciones entre soporte y las fases a impregnar, se sabe que las especies en solución de un metal varían respecto al pH de la solución. Esto se relaciona también con el contenido que se depositará en la superficie del soporte dependiendo de su PCC (Prada Silvy y col., 1995). En la Figura 5.4 se describen las diferentes especies de W existentes en medio acuoso variando el pH de la solución (Anik, 2006, Koutsospyros y col., 2006, Esquivel, 2009).

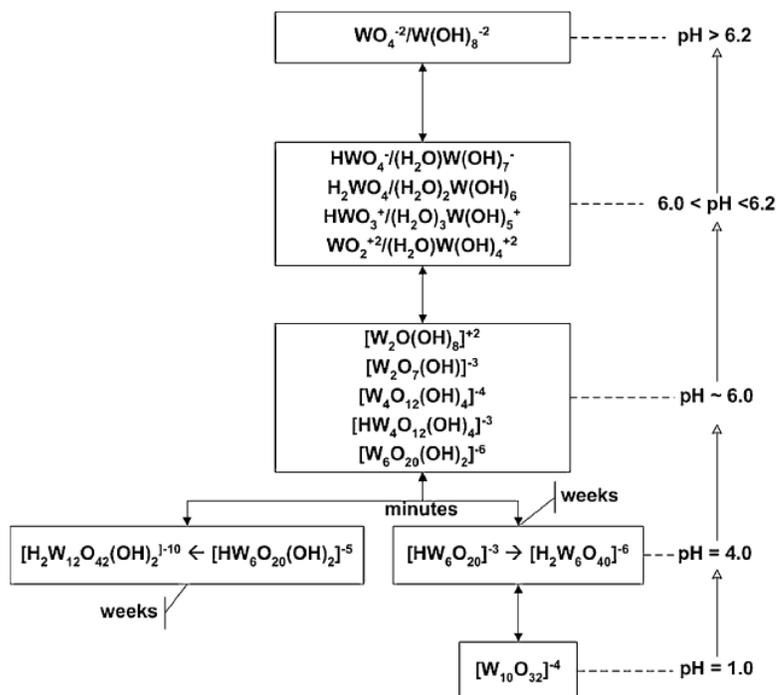


Figura 5.4. Especiación de wolframio como función de pH (Koutsospyros y col., 2006)

Al impregnar los soportes al pH natural de la solución de W, el cual es alrededor de 4, las especies $HW_6O_{20}^{3-}$ y $HW_6O_{20}(OH)_2^{5-}$ (politungstatos octaédricos) predominan, y ya que los PCC de los soportes se encuentran a un pH mayor, al impregnar con un pH ácido existirán más cargas positivas en la superficie del soporte y las especies de politungstatos se anclarán adecuadamente. Por ende, estas especies podrán depositarse por interacción de cargas con el soporte.

Sin embargo, al aumentar el pH de impregnación a un valor de 9, la especie de wolframio predominante es WO_4^{2-} (tetraédrica monomérica), y ya que ésta es un anión tendrá poca interacción por cargas con el soporte. Esto es debido a que el soporte, a pH=9 tiene mayor número de cargas negativas en su superficie y la adsorción no se verá favorecida. Así, sólo porciones despreciables se depositarán en el soporte en forma de especies de politungstatos a pH de impregnación básicos. Como consecuencia, la mayor parte de las especies WO_4^{2-} continuarán en la solución hasta el secado, dando lugar a la formación de especies WO_3 cristalizadas (Cruz y col., 2002, Díaz de León y col., 2010).

Con base en esto, en este trabajo se decidió utilizar dos pH de impregnación (4 y 9), ya que en la literatura se ha reportado que catalizadores de W soportados en alúmina la actividad en la HDS de DBT disminuye. Por lo tanto, se espera que en óxidos mixtos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ ocurra un efecto similar, además se estudió el efecto que tiene la adición de titanía en catalizadores impregnados a pH básicos.

5.1.1.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa en la región de UV-visible de los soportes se presentan en la Figura 5.5 con el fin de obtener información acerca de las bandas de transferencia de los óxidos mixtos. Con fines comparativos, se agregó el espectro correspondiente al TiO_2 puro.

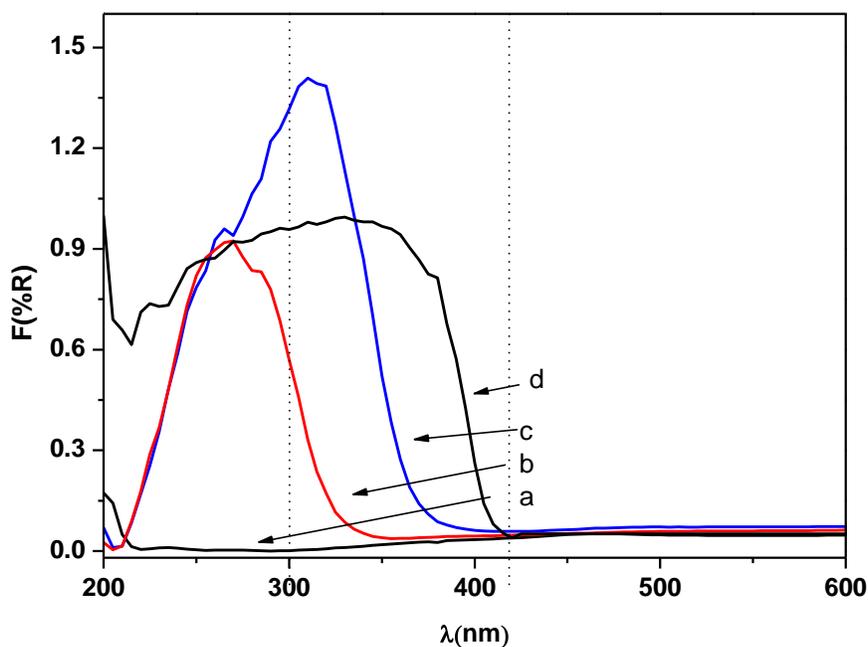


Figura 5.5. Espectros UV-vis para los soportes de a) Al_2O_3 , b) AT10, c) AT2 y d) TiO_2 calcinados a 500°C .

El soporte de alúmina presenta bandas entre 150 y 200 nm por lo que no se aprecian en la escala establecida en la Figura 5.5. Mientras tanto, la titanía pura muestra una banda de absorción aproximadamente a 370 nm; el soporte AT10 muestra bandas en 265 y 285 nm; y el soporte AT2 muestra bandas en 265, 310 y 320 nm, esto concuerda con lo

publicado por Gutiérrez-Alejandre (Gutiérrez-Alejandre y col., 1998). Se puede observar claramente el efecto de la adición de titania teniendo intervalos bien definidos. Estas bandas, en los soportes con titania, se deben a la transferencia de carga del $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$. Esto corresponde a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción; lo que significa que la presencia de la titania en la estructura de la alúmina, la cual es un óxido aislante, incrementa la energía de brecha debido a la combinación del carácter de las bandas de conducción (Gutiérrez-Alejandre y col., 1998, Gutiérrez-Alejandre y col., 2005).

5.1.1.4. Difracción de rayos X (DRX)

El objetivo de esta técnica de caracterización, es el mostrar las fases cristalinas que existen en el sólido sintetizado. En la Figura 5.6 se exponen los difractogramas de los soportes Al_2O_3 , AT10 y AT2 sintetizados y calcinados a $500^\circ C$. Se pueden apreciar 3 picos en el espectro de alúmina en ángulos de 37° , 45° y 66° , que coinciden con el patrón cristalino de γ -alúmina en forma pseudo-espinela (γ -alumina, tarjeta 10-425). Esto sugiere que los microcristales en la muestra son del tipo espinela. Los soportes de óxidos mixtos calcinados a $500^\circ C$, AT10 y AT2, son microcristalinos. Sin embargo, el patrón de difracción de la muestra AT10 presenta un par de picos característicos de la alúmina, por lo que la microestructura es semejante, pero conforme aumenta el contenido de titanio estos picos tienden a desaparecer y, el orden estructural se pierde a medida que aumenta el contenido de TiO_2 (Escobar, 2001, Díaz de León, 2007). El estado amorfo o microcristalino de los óxidos mixtos calcinados a $500^\circ C$ se ha atribuido a la formación de un óxido mixto real (Brugger y col., 1986). Debido a que en los análisis de UV-vis se observa la banda de la titania, se infiere que la alúmina no recubre a la titania y no se encuentran en fases segregadas, sino con cierto grado de mezclado.

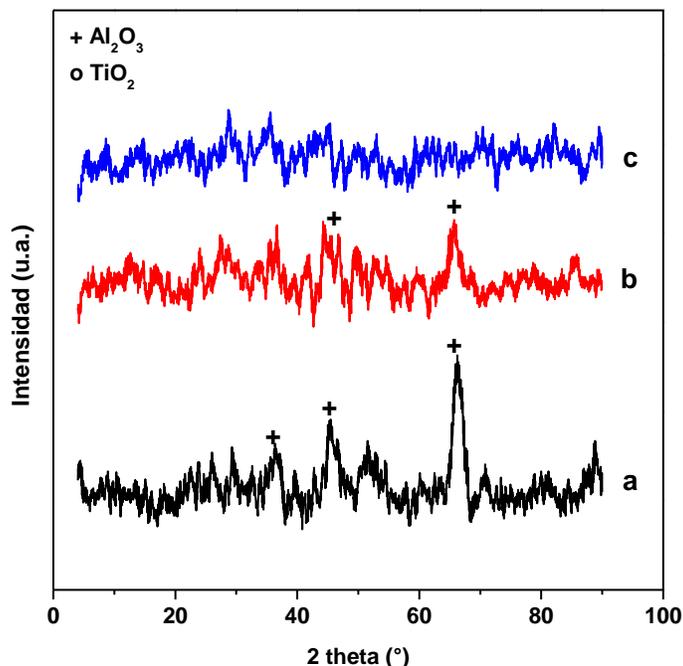


Figura 5.6. Difractograma de rayos X obtenido para las muestras preparadas de a) Alúmina, b) AT10 y c) AT2 calcinadas a 500 °C.

5.1.2. Caracterización de catalizadores

En esta sección se estudiaron las propiedades de los catalizadores sintetizados mediante diferentes técnicas de caracterización. En los catalizadores sin promover se estudió el efecto de pH de impregnación en las propiedades de los catalizadores. Así mismo, en los catalizadores sin promover y los promovidos se estudió el efecto que tiene la incorporación de la titania y se compararon las diferencias respecto al catalizador de alúmina sintetizado. Además en los catalizadores sin promover se estudió el efecto que tiene el pH durante la impregnación de la fase activa en los óxidos mixtos. Estos análisis brindaron información acerca de la estabilidad térmica de las fases, naturaleza de la simetría de coordinación de los iones presentes en estado óxido, grado de sulfuración y acidez de los catalizadores en estado óxido y sulfuro.

5.1.2.1. Espectroscopía de reflectancia difusa UV-vis (DRS)

Los espectros de reflectancia difusa UV-vis (DRS) en los catalizadores aportan información sobre el tipo de coordinación (tetra y octaédrica) de las especies oxídicas de W y Ni presentes en los catalizadores. En la Figura 5.7 se presentan los espectros de reflectancia difusa para la región UV-visible para los catalizadores de la serie W4 soportados en alúmina y alúmina-titania calcinados a 400°C.

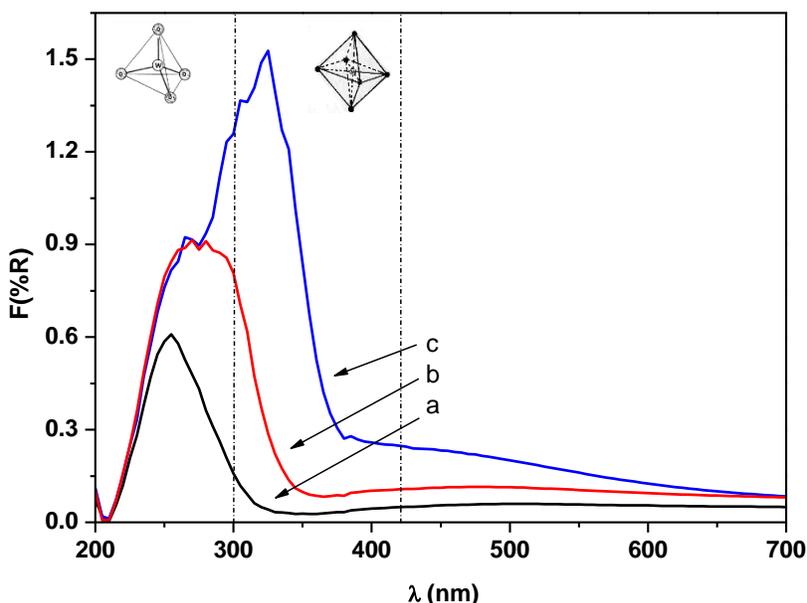


Figura 5.7. Espectros de UV-vis para los catalizadores a) W-4/Al, b) W-4/AT10 y c) W-4/AT2 calcinados a 400°C.

En el caso de la alúmina (Fig. 5.7.a) se ve fuertemente modificada por el wolframio incorporado al sistema. Se puede apreciar una fuerte absorción en 260 nm que no está presente en el soporte puro (ver Fig. 5.5). Esta banda se asocia a las transiciones de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. Esta posición también indica que las especies de W soportadas se encuentran en su mayor parte en coordinación tetraédrica (Gutiérrez-Alejandre y col., 1998, Barton y col., 1999). Esto también se aplica a la muestra de W-9/Al mostrada en la Figura 5.8. Sin embargo, en esta figura se hace notar que estos catalizadores tienden a formar mayor número de especies tetraédricas debido a que fueron impregnados a pH=9.

La incorporación del wolframio a los soportes mixtos no modifica significativamente las bandas de los soportes de AT10 y AT2, que tienen máximos centrados en 276 y 334 nm. Esto ha sido interpretado como una evidencia de la localización de los niveles 5d del W en la banda de conducción de la titania, es decir, que los orbitales vacíos de wolframio hexavalente se encuentran en la banda de conducción del titanio debido a que las transiciones de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ son parecidas a las transiciones de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$ en los soportes de AT10 y AT2 (Gutiérrez-Alejandre y col., 1998). Dentro del intervalo entre los 200 y 300 nm se han encontrado bandas de absorción que al igual que en el caso de los soportes han sido asignadas a las especies tetraédricas y a las octaédricas de especies de W de 300 a 420 nm aproximadamente (Benitez-Patricio, 1992; Barton y col., 1999; Altamirano, 2005, Díaz de León, 2005). Sin embargo, estas bandas son difíciles de asignar, ya que el soporte de titania oculta las bandas de transiciones de transferencia de carga del W. Esto mismo aplica para todos los catalizadores de W soportado en AT10 y AT2 de las tres series (ver figuras 5.9 y 5.10). Esto se ilustrará más adelante en la Figura 5.10.

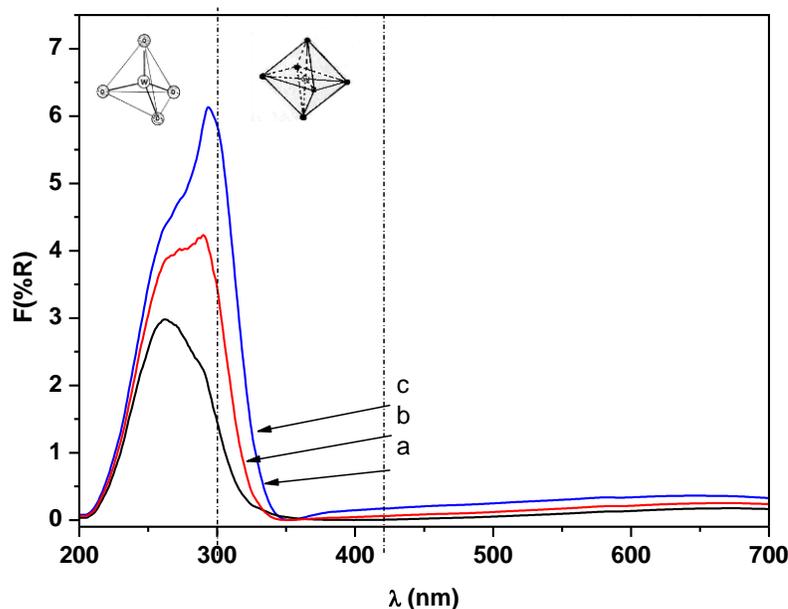


Figura 5.8. Espectros UV-vis de los catalizadores a) W-9/Al, b) W-9/AT10 y W-9/AT2 calcinados a 400°C.

Los espectros de DRS de los catalizadores de NiW impregnados a pH=4, soportados y calcinados a 400 °C (Fig. 5.9) muestran bandas en tres regiones diferentes. En estos catalizadores se pueden identificar las bandas correspondientes a las diferentes coordinaciones de los iones de níquel. En la región I, que comprende de 200 a 380 nm, se observa una banda intensa entre 280-340 nm debido a la transferencia de carga del $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ en el puente O-W-O en estructuras poliméricas. Dicha banda puede ser causada por el óxido de wolframio y especies octaédricas de este mismo, que provocan que sea más sencilla la formación de vacancias coordinadamente insaturadas de sulfuro y así favorecer la reacción de hidrodesulfuración (Duan y col., 2009). En la región II, que comprende de los 380 a los 450 nm, se puede observar un hombro en el catalizador de NiW/Al que corresponde principalmente a la absorción de las especies octaédricas del níquel (Ni^{2+}_{oct}) que se encuentra situada en los 410 nm. En la región III, entre 700 y 850 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+}_{tetr}), las cuales van disminuyendo con el incremento de titania en el soporte (Benítez Patricio, 1992,). Es probable que la absorción del Ni interfiera con las bandas del W de la región II del espectro, pues se sabe que las especies de coordinación octaédrica del W generan bandas en este intervalo (Altamirano, 2005). Es notorio que al ir incrementando la cantidad de titania las bandas correspondientes al Ni (tetraédrico y octaédrico) se van atenuando hasta desaparecer. Esto puede ser debido a que la titania promueve la dispersión del Ni, o bien, es probable que el TiO_2 evita que se forme $NiAl_2O_4$.

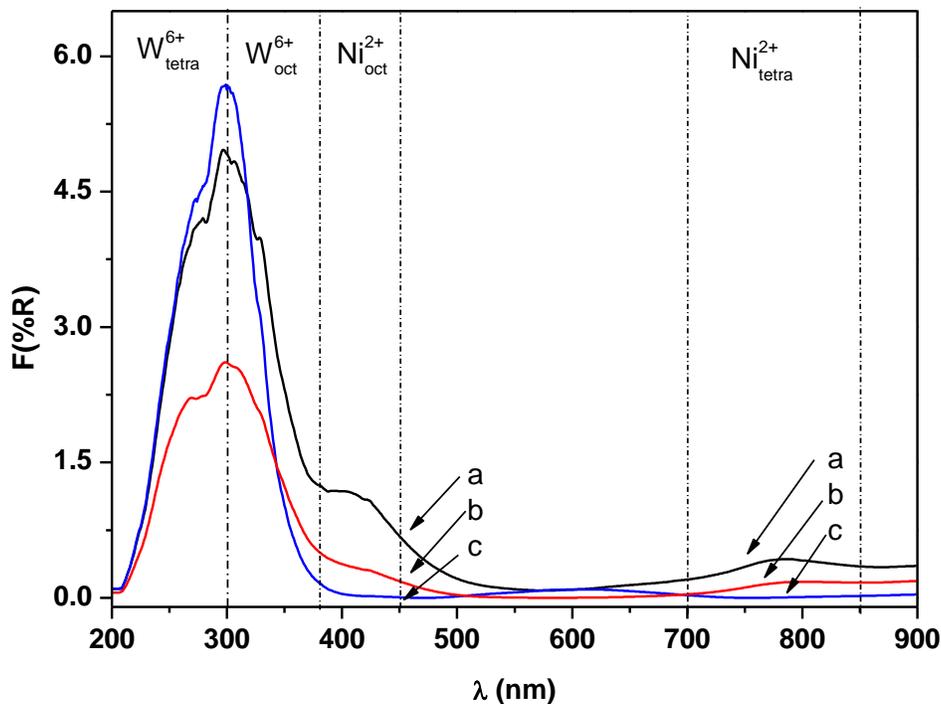


Figura 5.9. Espectros UV-vis de los catalizadores a) NiW/Al, b) NiW/AT10 y c) NiW/AT2 calcinados a 400°C.

En las figuras 5.10 y 5.11 se compara la variación de fase activa sobre el mismo soporte. Se puede notar que en los catalizadores soportados en alúmina y AT10, las especies de wolframio tienden a la configuración octaédrica con la adición de Ni. Mientras tanto en los catalizadores de la serie W9 se tiene mayor cantidad de especies tetraédricas de W para los tres soportes. En las figuras 5.10.A y 5.10.B, referentes a los catalizadores soportados en alúmina y AT10, se puede distinguir que el hombro en 410 nm (el cual se ha mencionado antes), es característico de las especies octaédricas del Ni. En el soporte AT2 (Figura 5.10.C), se distingue que la mayoría de las especies de wolframio tienen coordinación octaédrica, el Ni entonces tiene influencia en la conservación de estas especies. No obstante, como se ha mencionado antes no es posible distinguir las especies de Ni posiblemente por la carencia de aluminatos de níquel, reducidos por efecto del TiO₂.

En una ampliación adicional de los 600 a los 900 nm (Fig. 5.11), es posible observar que conforme el aumento de alúmina en el soporte las bandas del (Ni²⁺_{tetra}) son más visibles.

Asimismo, es posible observar una banda a 650 nm en los catalizadores de la serie W9, esto probablemente se deba a cristalitas de WO_3 mal disperso en el soporte, además se puede ver que aumenta su intensidad con el aumento de titanía.

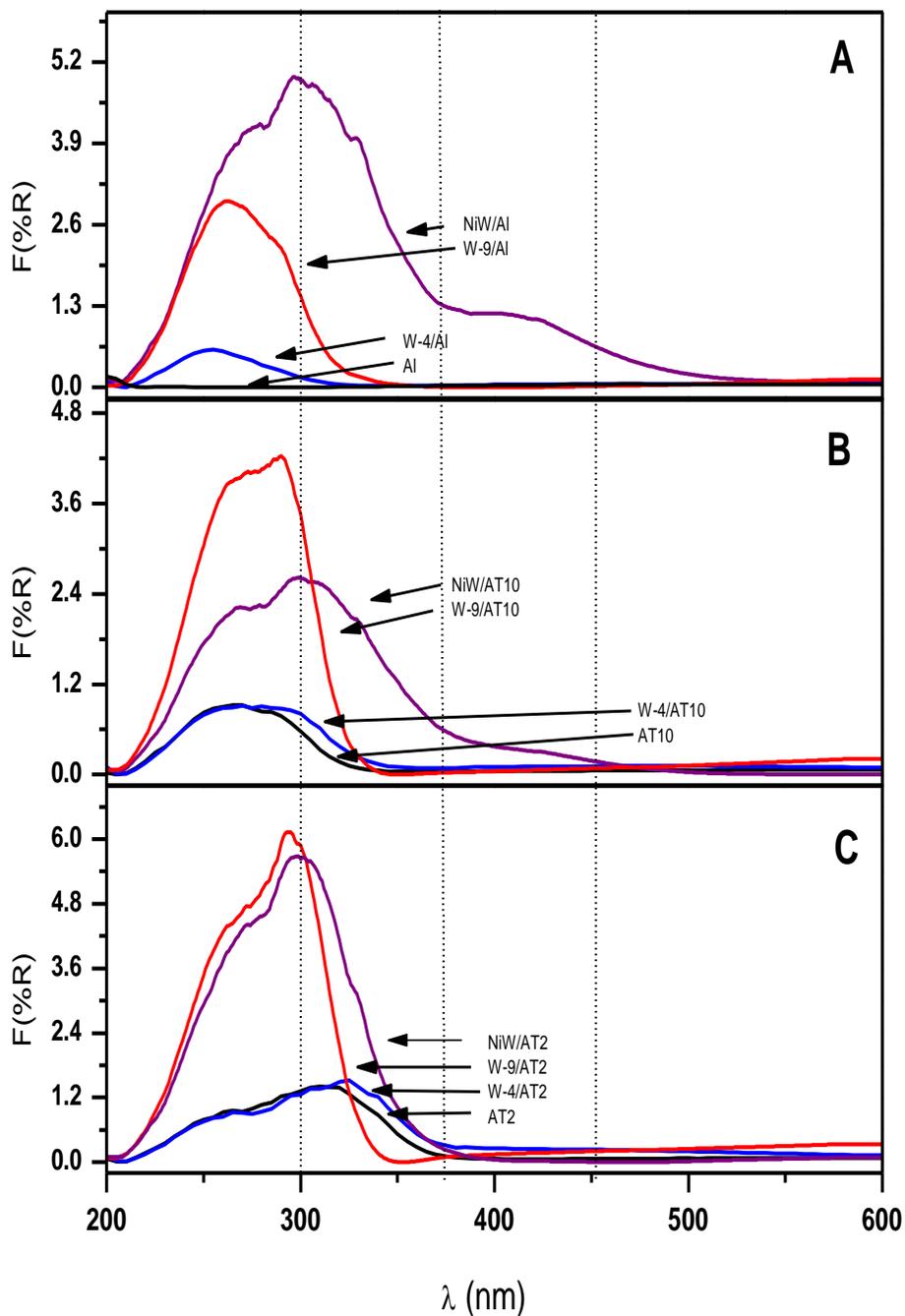


Figura 5.10. Espectros UV-vis de los diferentes catalizadores A) soportados en alúmina, B) soportados en AT10 y C) soportados en AT2 en el rango de 200 a 600 nm.

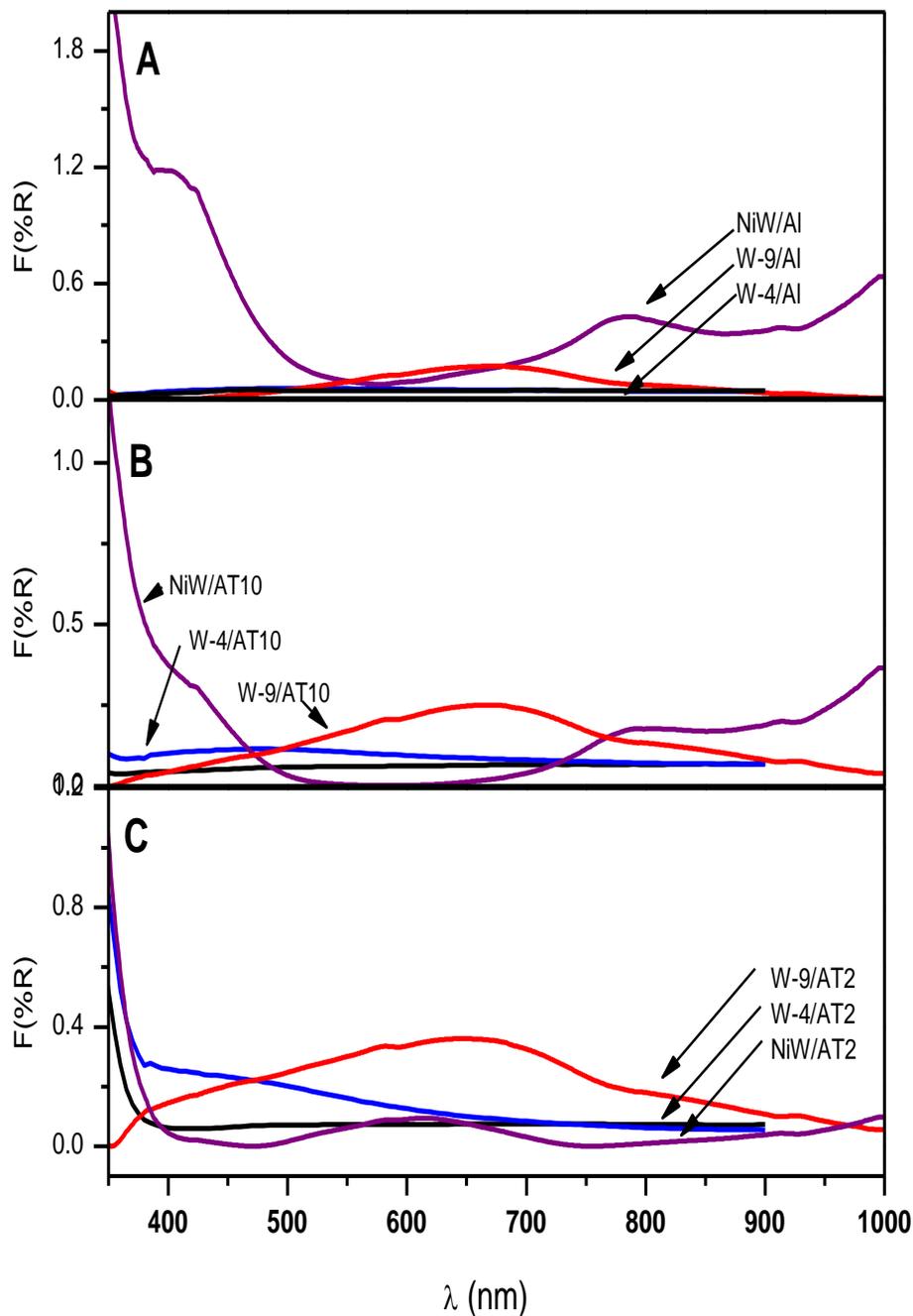


Figura 5.11. Espectros UV-vis de los diferentes catalizadores A) soportados en alúmina, B) soportados en AT10 y C) soportados en AT2 en el rango de 350 a 1000 nm.

En resumen, en los catalizadores soportados en alúmina se pueden distinguir las bandas del W y del Ni debido a que son totalmente diferentes a las del soporte. En contraste, no existen muchas diferencias en las bandas de W y los soportes que contienen TiO_2 , ya que

las bandas de estos dos son muy parecidas. No obstante, se puede ver la diferencia que existe entre los catalizadores a pH=4 y a pH=9, obteniendo una banda de WO₃ cercana a 650 nm en los catalizadores de pH=9 que aumenta con el contenido de titania en el soporte. Respecto al Ni, se distingue la interacción que tiene con la alúmina, distinguiéndose claramente la existencia de especies octaédricas y tetraédricas. En contraste, al agregar TiO₂ al soporte las bandas del Ni tienden a desaparecer, percibiéndose levemente en el soporte de AT10 y desapareciendo totalmente en el soporte AT2.

5.1.2.2. Espectroscopía Raman

En la Figura 5.12 se presentan los espectros Raman de las muestras de los catalizadores monometálicos en estado óxido impregnados a pH 4 y pH 9 y calcinados a 400°C.

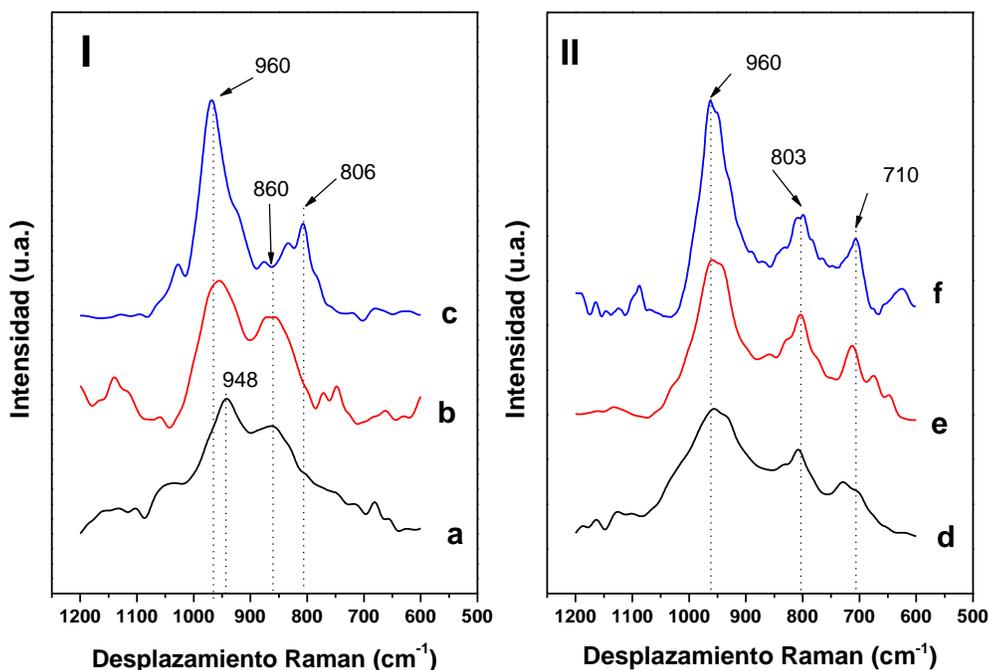


Figura 5.12. Espectros Raman de los catalizadores de I) serie W4 y II) serie W9 calcinados a 400°C.

a)W-4/Al, b)W-4/AT10, c)W-4/AT2, d)W-9/Al, e)W-9/AT10, f)W-9/AT2.

Se puede observar en la Figura 5.12 para ambas series una señal a 940-1000 cm⁻¹ la cual corresponde según la literatura (Ouafi y cols., 1988, Cruz y cols., 2002 Wachs y cols.,

2006) a especies WO_x deshidratado superficial para los enlaces $W=O$ en especies oxotungstatos en dos dimensiones que interaccionan con el soporte y pueden estar presentes en coordinación tetraédrica u octaédrica. Esta banda se ve desplazada a mayores frecuencias posiblemente debido al aumento de carga de wolframio o bien al aumento de titanía que causa mayor hidratación en las especies de wolframio y también como consecuencia de una mayor interacción lateral que afecta a la hidratación y distorsión de las especies oxotungstatos (Gutiérrez-Alejandre y cols., 1997, Wachs y cols., 2006). Asimismo, en la muestra W-4/Al se puede ver un ligero hombro a 1050 cm^{-1} el cual puede corresponder a $Al_2(WO_4)_3$. (Gutiérrez-Alejandre y col., 1997). La banda ubicada en 860 cm^{-1} en la Fig. 5.12.I, que es visible más en las muestras W-4/Al y W-4/AT10, puede corresponder al modo asimétrico de W-O-W politungstato en la superficie. Las señales en 806 cm^{-1} corresponden a WO_3 cristalino ubicado en el seno del sólido, esta señal es más visible en la muestra W-4/AT2 y todas las muestras de la serie W9 (Wachs y cols., 2006).

Por su parte se puede ver en la Figura 5.12.II una señal ubicada en 710 cm^{-1} la cual corresponde a WO_3 en mayor cantidad; esta señal no se alcanza a percibir en la serie W4 (Fig. 5.12.I) (Gutiérrez-Alejandre y col., 1997, Wachs y cols., 2006). Esto puede deberse a que en la serie W9 existe mala dispersión de la fase W, provocado por la poca interacción por cargas entre el metal y el soporte formando cristalitas de WO_3 difíciles de sulfurar (Cruz y col., 2002). Con base en los espectros Raman expuestos, se puede decir que la composición de los soportes sintetizados no afecta significativamente el tipo de especies de wolframio depositadas, sino que solo desplaza a mayores frecuencias. Sin embargo, el pH de impregnación si causa un cambio significativo, provocando la formación de cristalitas WO_3 en los catalizadores.

5.1.2.3. Desorción térmica programada (TPD) de NH_3

(a) Catalizadores en estado óxido

Normalmente en la literatura, respecto a estudios de acidez por TPD de amoníaco, se manejan tres rangos de temperaturas de desorción, de ≤ 250 °C, entre 250-400°C y superiores a 400°C (Pawelec, 2008) que corresponden a centros ácidos débiles, medios y fuertes, respectivamente. El amoníaco puede ser adsorbido sobre el catalizador física o químicamente, porque el amoníaco es una base fuerte se espera que interactúe con las especies OH que son las responsables de la acidez de los soportes, ahora bien, el amoníaco físisorbido se desorbe a menor temperatura que el quimisorbido. Se ha reportado mediante espectroscopía infrarroja que la mayor parte del amoníaco adsorbido molecularmente en cationes de aluminio son sitios ácidos Lewis, mientras que el amoníaco adsorbido en sitios ácidos Bronsted (Al-OH) depende del procedimiento de calcinación (Peri, 1965 citado en Ferdous y col., 2007).

Los resultados de los estudios de TPD de amoníaco de los catalizadores de las series W4 (impregnado a pH=4) y W9 (impregnado a pH=9) calcinados a 400°C con su respectiva descomposición Gaussiana se observan en la Figura 5.13. Para el caso de los catalizadores de la serie W4 (Figura 5.13.I), es notorio que las tres muestras exponen un hombro asociado a la presencia de centros ácidos débiles con un máximo relativo próximo a 200°C, observándose cómo aumenta el área correspondiente a esta componente a medida que aumenta la cantidad de titania del soporte. Todos los catalizadores de la serie W muestran una componente de mayor área alrededor de 300°C, asociada a la existencia de centros ácidos de fuerza media. Asimismo, todos ellos muestran una componente con un máximo entre 450 y 500°C, atribuida a la presencia de centros ácidos fuertes, aunque con menor área que la componente anterior. Los catalizadores W-4/Al y W-4/AT10 muestran una nueva componente a una temperatura en torno a 600°C, que no aparece en el sistema W-4/AT2. Igualmente los catalizadores W-4/AT10 y W-4/AT2, muestran un pico a unos 750°C, casi inapreciable en el catalizador W-4/AT10, que se relaciona con la presencia de centros ácidos fuertes (Tanabe, 1986).

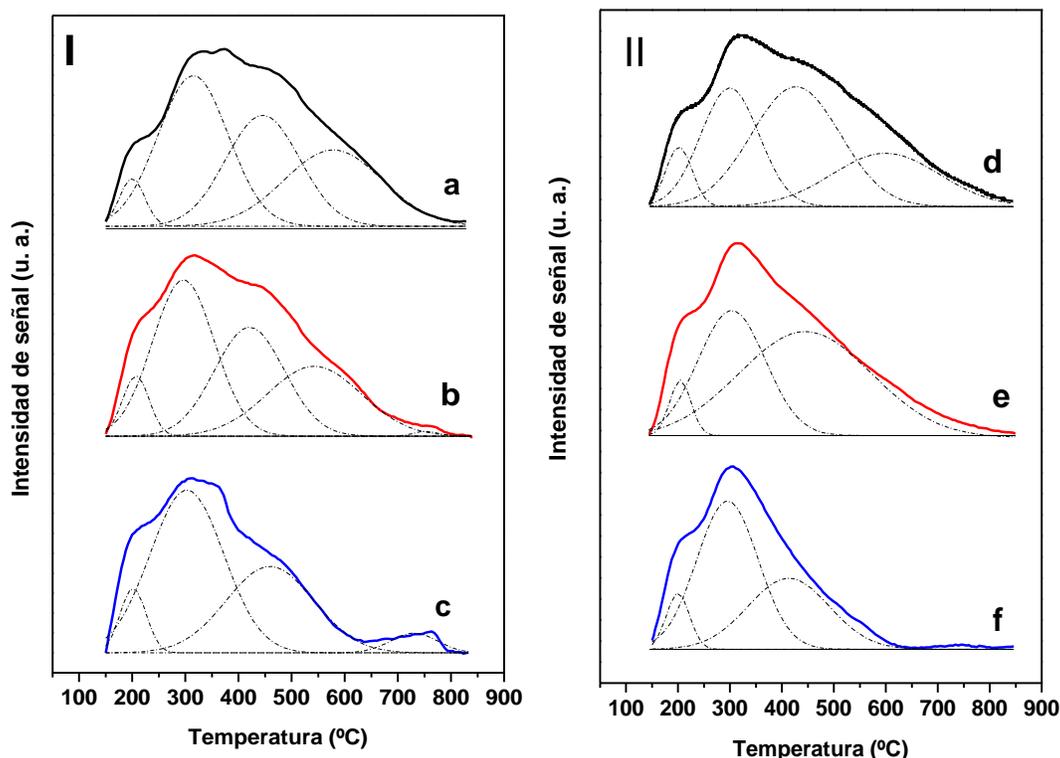


Figura 5.13. TPD-NH₃ de los catalizadores I) serie W4, II) serie W9 calcinados a 400°C.

a) W-4/Al, b) W-4/AT10, c) W-4/AT2, d) W-9/Al, e) W-9/AT10, f) W-9/AT2.

De estos resultados se puede extraer que un aumento en la cantidad de titania aumenta ligeramente la concentración de centros ácidos débiles y disminuye la proporción de centros ácidos fuertes, que se encuentran en mayor proporción en los sistemas con mayor contenido de alúmina dado que están vinculados con la fase alúmina. (Tanabe, 1986).

Respecto a los catalizadores de la serie de W9 (Figura 5.13.II) se puede apreciar una pequeña componente a bajas temperaturas, aproximadamente a unos 220°C, asociada a la presencia de centros ácidos débiles. Asimismo, toda esta serie muestra un pico de mayor área entre 300 y 320°C. Todos ellos muestran dos nuevas contribuciones al perfil de desorción, en torno a 450°C y 600°C, asociadas a la presencia de centros ácidos fuertes. Al igual que ocurría con la serie W4, un aumento en la proporción de titania conlleva a una

disminución en la cantidad de centros ácidos fuertes. En una comparación de los catalizadores de la serie W4 con los de la serie W9, es interesante distinguir que las muestras de la serie W4 pierden parte de los centros ácidos fuertes, existentes en la alúmina debido al pH de impregnación y son los mismos que prevalecen en una impregnación a pH=4.

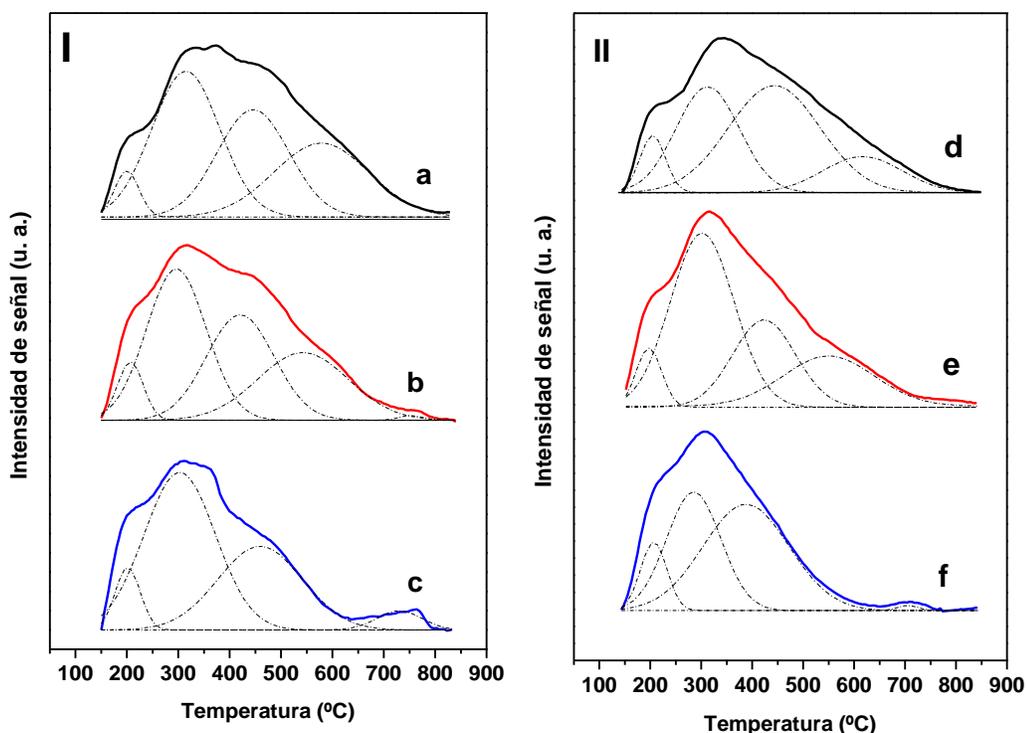


Figura 5.14. TPD-NH₃ para los catalizadores I) serie W4, II) serie de NiW calcinados a 400°C.

a) W-4/Al, b) W-4/AT10, c) W-4/AT2, d) NiW/Al, e) NiW/AT10, f) NiW/AT2.

En los perfiles de desorción mostrados en la Figura 5.14.II para los catalizadores de NiW, se observa una componente a los 200°C, asociada a la presencia de centros ácidos débiles, que aumenta en ambas series a medida que lo hace la proporción de titanio. Tal como ocurría en los catalizadores de las series W4 y W9, se observa una componente de mayor área a unos 300-330°C, asociada a centros de fuerza media. La máxima desorción de amoníaco que se tiene en los tres catalizadores se obtuvo a las temperaturas de 307, 319 y 335°C para NiW/AT2, NiW/AT10 y NiW/Al, respectivamente. Todos los catalizadores de la serie NiW muestran un pico centrado a unos 450°C asociado a centros ácidos fuertes. Sin

embargo, sólo los catalizadores NiW/Al y NiW/AT10 muestran además un pico a unos 650°C asociado a centros ácidos de mayor fuerza que los anteriores. El catalizador de NiW/AT2 muestra finalmente, a una temperatura de 712 °C un pico de desorción de baja área que se le atribuye a una pequeña proporción de centros ácidos muy fuertes (Tanabe, 1986).

Comparando los soportes (no mostrado su perfil de desorción) y catalizadores de W con los de NiW, es posible indicar que los catalizadores de W poseen sitios ácidos más fuertes, ya que la señal es más ancha a mayores temperaturas, lo que se atribuye al efecto del Ni. Se ha cuantificado la cantidad de amoníaco desorbida realizando un calibrado previo y los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 5.3.

Tabla 5.3. Cantidad de amoníaco desorbida de los soportes y catalizadores calcinados.

Muestra	Sitios ácidos x 10 ² (mmol NH ₃ /g _{cat})			
	Débil	Medio	Fuerte	Total
Alúmina	3.3	2.7	2.3	8.3
AT10	3.4	2.4	2.3	8.1
AT2	1.7	2.3	1.1	5.1
W-4/Al	5.7	89.5	35.6	130.9
W-4/AT10	7.6	45.9	67.7	121.2
W-4/AT2	7.9	57.1	40.3	105.3
W-9/Al	7.3	31.9	78.2	117.4
W-9/AT10	5.5	38.6	64.5	108.5
W-9/AT2	5.9	41.9	26.5	74.3
NiW/Al	8.4	38.9	73.6	120.9
NiW/AT10	8.6	38.3	68.4	119.3
NiW/AT2	9.1	36.6	57.2	102.9

En la Tabla 5.3 se observa que el soporte aporta entre el 4 y 6% de los centros ácidos totales de los catalizadores, es decir, que la mayor parte de los centros ácidos que se encuentran en los catalizadores calcinados se deben a la fase activa de W. Por otra parte, se observa que a mayor contenido de titania en el soporte, los sitios ácidos débiles disminuyen, así como centros ácidos fuertes. Sin embargo, los centros ácidos medios son prácticamente iguales en todos los soportes.

Los sitios ácidos débiles las series de W4 y W9 es similar, sin embargo, al agregar Ni aumenta la cantidad de estos sitios. Comparando los sitios ácidos medios, los catalizadores de la serie de W4 poseen mayor cantidad, mientras que los de la serie de W9 y NiW no tienen una diferencia significativa entre si. La cantidad de sitios ácidos fuertes son menores para todos los catalizadores de soportados en AT2, así mismo, se observa una mayor cantidad de estos sitios en el caso de los soportados en Al para las series de W9 y NiW. Respecto a los catalizadores de AT10 es aproximadamente la misma cantidad para todas las series. La acidez total en los catalizadores de NiW se nota una ligera disminución respecto a las muestras de la serie W, esto puede ser causado por la presencia del Ni. Asimismo, al aumentar el contenido de titania el número de centros ácidos totales disminuye. Esta tendencia se observa también para la serie W9 que tiene menor cantidad de sitios ácidos totales que las otras dos series de catalizadores. Sus sitios ácidos son en general sitios Lewis al igual que en el caso de la alúmina, sin embargo, al agregar W al soporte, se obtienen sitios ácidos Bronsted (Tanabe, 1986, Nakabayashi, 1992).

(b) Catalizadores en estado sulfuro

Siguiendo la misma metodología, también se realizó el análisis de TPD-NH₃ de las muestras sulfuradas, los resultados se exponen en la Figura 5.15.

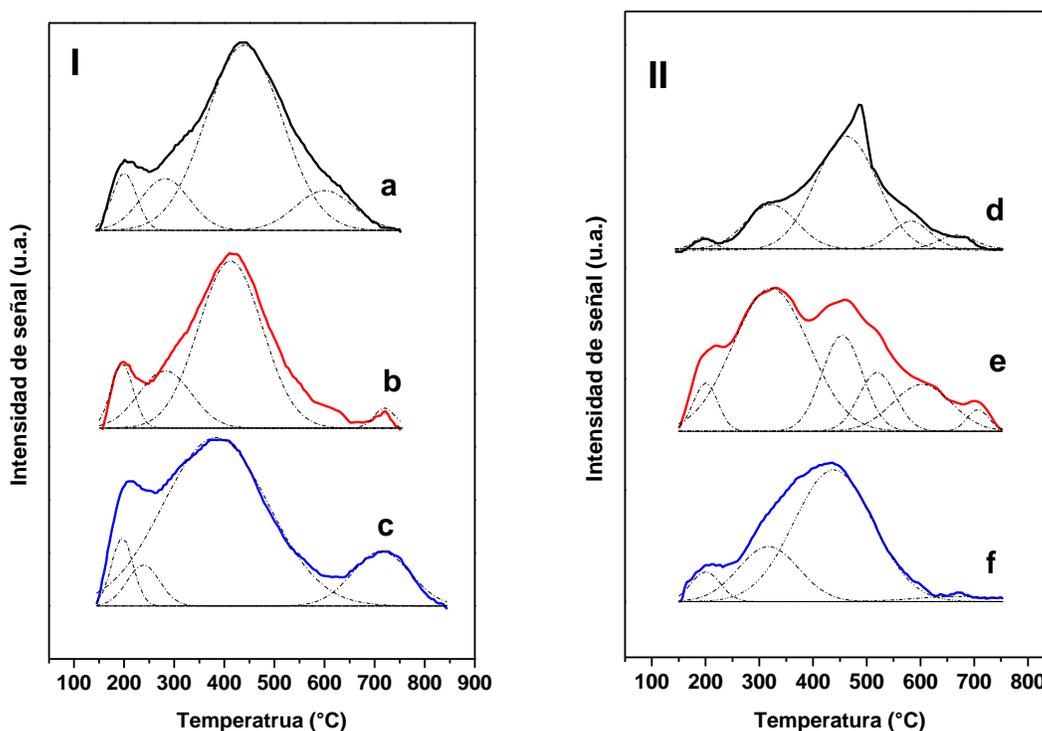


Figura 5.15. TPD-NH₃ de los catalizadores sulfurados A) serie W4, B) serie W9 sulfurados a 350 °C.

a)WS-4/Al, b) WS-4/AT10, c) WS-4/AT2, d) WS-9/Al, e) WS-9/AT10, f) WS-9/AT2.

Las muestras de la serie W sulfurados (Figura 5.15.I), revelan para los tres catalizadores un pico centrado a unos 200°C, siendo más ligera para el catalizador de WS-4/Al en comparación a los demás. El aumento de temperatura produce nuevas contribuciones al perfil de desorción con máximos a 391, 422 y 438°C para los catalizadores de WS-4/AT2, WS-4/AT10 y WS-4/Al respectivamente. El catalizador de WS-4/Al muestra una última componente centrada a unos 600°C que no queda diferenciada con respecto a la contribución anterior. En cuanto a los catalizadores que contienen titania se puede distinguir un pico a altas temperaturas, que se puede atribuir al efecto de la titania en la estructura y asociada a una pequeña cantidad de sitios centros ácidos fuertes. Esta señal se aprecia a los 720°C para ambos catalizadores, aunque para el catalizador WS-4/AT2 es más intensa.

Las curvas de la serie de catalizadores de W9 sulfurado (Figura 5.15.II) muestran una componente a unos 200°C, de menor intensidad que los correspondientes a la serie W, a excepción del sistema WS-9/AT10. Esta señal muestra su máximo en un pico intenso y delgado a 487°C para finalizar la desorción con dos pequeñas señales en 600 y 676°C. Por su parte, el catalizador soportado sobre AT10 muestra dos picos intensos a las temperaturas de 328 y 456°C para finalmente presentar un pequeño pico a 698°C. Ahora bien, el catalizador soportado en AT2 presenta un pico ancho e intenso que abarca un intervalo desde los 262°C hasta los 600°C, con un máximo en 429°C.

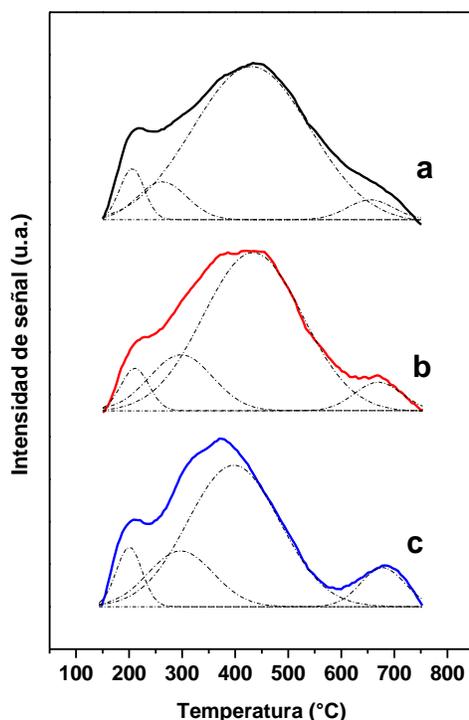


Figura 5.16. TPD-NH₃ de los catalizadores de NiW sulfurados a 350 °C.

a) NiW/Al, b) NiW/AT10, c) NiW/AT2.

En la serie de NiW sulfurado (Figura 5.16), se observa una señal de sitios ácidos débiles a 214°C para los tres catalizadores, seguido de un pico ancho que abarca desde los 250°C hasta los 635 °C para los catalizadores de NiWS/AT10 y NiWS/Al, mientras que en la muestra NiWS/AT2 abarca desde los 242 a los 584°C. Los máximos de las muestras se pueden distinguir a 443°C para NiWS/Al, 429°C para NiWS/AT10 y 373°C para

NiWS/AT2. Los catalizadores con contenido de titania muestran posteriormente un pico adicional, por el efecto de la titania, a 673 °C para NiWS/AT10 y 682°C para NiWS/AT2.

La cantidad de amoníaco desorbida en las muestras sulfuradas se aprecian en la Tabla 5.4.

Tabla 5.4. Cantidad de amoníaco desorbida de los catalizadores sulfurados.

Catalizador	Sitios ácidos (10^3 mmol NH ₃ /g _{cat})			
	Débil	Medio	Fuerte	Total
WS-4/Al	2.6	4.7	30.9	38.3
WS-4/AT10	2.7	5.6	28.3	36.7
WS-4/AT2	5.3	33.4	5.9	44.7
WS-9/Al	0.4	3.8	15.3	19.5
WS-9/AT10	1.9	18.3	15.5	35.7
WS-9/AT2	1.5	5.6	18.2	25.3
NiWS/Al	5.6	8.3	85.5	99.4
NiWS/AT10	5.3	15.7	76.1	97.1
NiWS/AT2	6.9	73.8	7.6	88.3

En la Tabla 5.4 es posible observar que los catalizadores con mayor contenido de titania, en todas las series, contienen mayor número de sitios ácidos débiles. En la serie de WS4, el catalizador de alúmina muestra una mayor acidez total, mientras que en la serie de WS9 el catalizador soportado en AT10 contiene mayor número de sitios ácidos medios lo que le brinda mayor acidez total, sin embargo, tiene prácticamente igual número de sitios ácidos fuertes que el WS-9/Al. El catalizador de WS-9/AT2 es el que contiene mayor cantidad. Por último en la serie de NiWS se puede ver mayor cantidad de sitios ácidos medios en el catalizador NiWS/AT2, mientras que el catalizador soportado en alúmina contiene más sitios ácidos fuertes, lo que provoca que su acidez total sea mayor. Se puede decir que el soporte provoca que a mayor contenido de titania se tiene preferencia por sitios ácidos débiles o medios.

5.1.2.4. Reducción térmica programada (TPR)

(a) Catalizadores en estado óxido

Los perfiles de TPR de las series de catalizadores impregnados a pH 4 y pH 9 (series W4 y W9 respectivamente) y calcinados a 400°C se presentan en la Figura 5.17. Es de hacer notar algunos perfiles de TPR no se aprecia completamente la curva de reducción a altas temperaturas, debido a las limitaciones del equipo.

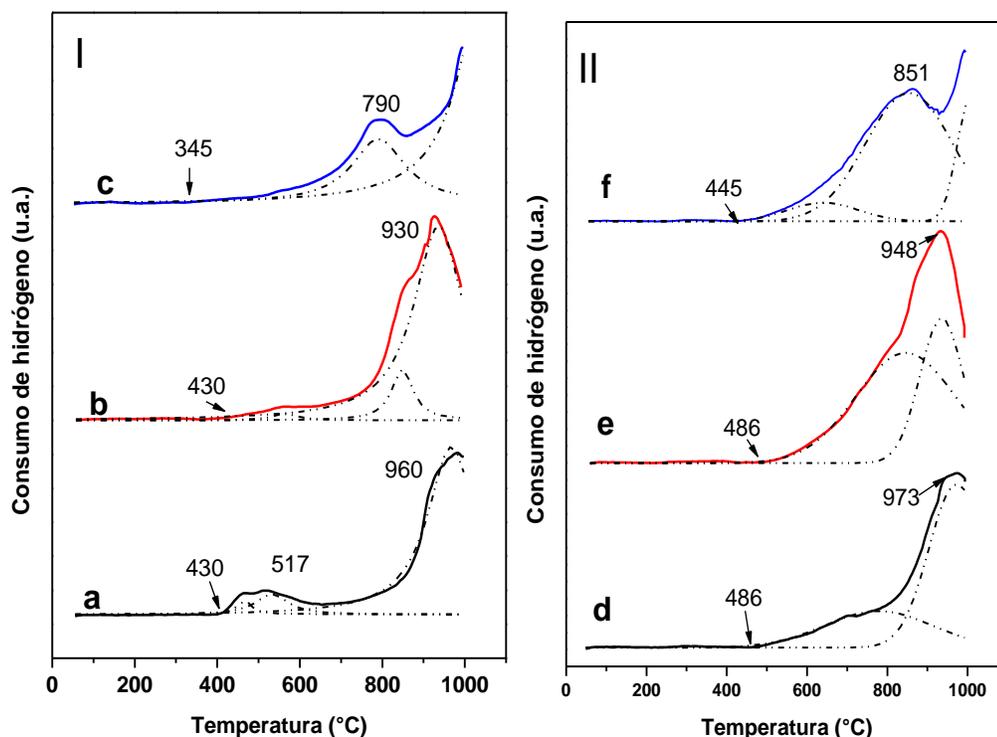


Figura 5.17. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)W-4/Al, b)W-4/AT10, c)W-4/AT2, d)W-9/Al, e)W-9/AT10, f)W-9/AT2 calcinados a 400°C.

El catalizador de W-4/Al (Fig. 5.17.I.a) muestra una primera reducción en 430°C, esto puede significar una reducción inicial del wolframio superficial, posteriormente muestra un pico de reducción de mayor intensidad con un máximo a 970°C, el cual se encuentra a temperaturas cercanas como las señaladas en la literatura (Cruz y col., 2002, Fan y col., 2007). Este pico se puede atribuir a la reducción de $W^{6+} \rightarrow W^0$ amorfo

coordinado tetraédricamente con especies WO_x (Vermaire, 1989) altamente dispersas en la superficie y fuertemente enlazadas a la alúmina. Al aumentar el pH de impregnación (Fig. 5.17.II.d), aumenta la cantidad de especies WO_x aisladas difíciles de reducir, esto se puede observar en donde comienza la reducción de las especies y su máximo de reducción, los cuales se desplazan a temperaturas mayores (Benítez y col., 2003).

En las muestras impregnadas a pH 4 (Fig. 5.17.I) se tiene un inicio de reducción a 430°C para las muestras W-4/Al y W-4/AT10, mientras que para la muestra W-4/AT2 sus especies comienzan la reducción a 345°C . En las muestras impregnadas a pH 9 (Fig. 5.18.II) comienzan a reducirse a aproximadamente 486°C en los catalizadores W-9/Al y W-9/AT10, y a 445°C en el catalizador W-9/AT2. Esto puede ser debido a que las especies depositadas impregnadas bajo una solución básica, no están bien ancladas a la superficie y tienden a formar agregados de WO_3 tridimensional difíciles de reducir (Sheffer y col., 1989, Cruz y col., 2002). Concisamente, la dispersión en la serie W4 fue mayor que en la serie W9 debido a que muestra picos más delgados, es decir partículas más pequeñas (Hurst y col., 1982). Es posible ver el efecto de la titania en el soporte al causar que las especies de óxidos de wolframio sean reducidas a menores temperaturas, esto es debido a la relativamente baja interacción del metal depositado en el soporte de Al_2O_3 - TiO_2 respecto a la alúmina (Ramírez y col., 1997). Los máximos para la reducción de las especies en los catalizadores con titania en la serie de W4 son a 930 y 890°C para W-4/AT10 y W-4/AT2, respectivamente, mientras que para la serie de W9 aparecen a 948 y 851°C para W-9/AT10 y W-9/AT2, respectivamente.

En la Figura 5.18 se exponen los perfiles de TPR para los catalizadores de NiW soportado en alúmina, AT10 y AT2.

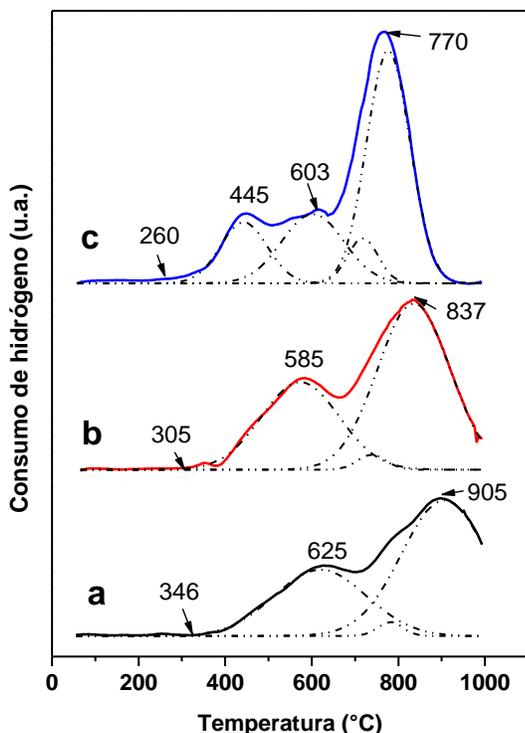


Figura 5.18. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)NiW/Al, b)NiW/AT10, c)NiW/AT2 calcinados a 400°C.

Se observa en la Figura 5.18 que el catalizador soportado en alúmina muestra dos picos de reducción uno a 625°C y el otro a 905°C; en comparación al catalizador sin promover, el pico principal y el inicio de la reducción (346°C) se registran a menor temperatura. Es claro que la presencia del Ni en el catalizador promueve la reducción de las especies de wolframio a menor temperatura (Ramírez y col., 1998). El pico a 625°C se le atribuye a la reducción de Ni como NiWO₄ (Grimblot y col., 1990). Al agregar titania al soporte los picos se ven desplazados a menor temperatura como se vio en los catalizadores sin promover (Fig. 5.17). De la misma forma, la muestra NiW/Al, vista en la Figura 5.18.a, presenta dos picos provocados por la presencia del Ni. En el caso particular del catalizador soportado en AT2, se puede ver un ligero hombro en 603°C el cual puede deberse a una primera etapa de reducción de W⁶⁺ → W⁴⁺ (Ramírez y col., 1998), mientras que el pico principal es provocado por la reducción total del wolframio W⁴⁺ → W⁰.

(b) Catalizadores en estado sulfuro

Las curvas de TPR de los catalizadores sulfurados de las series de W4 y W9 se muestran en la Figura 5.19. Por razones de ajuste no se encuentran a la misma escala entre sí.

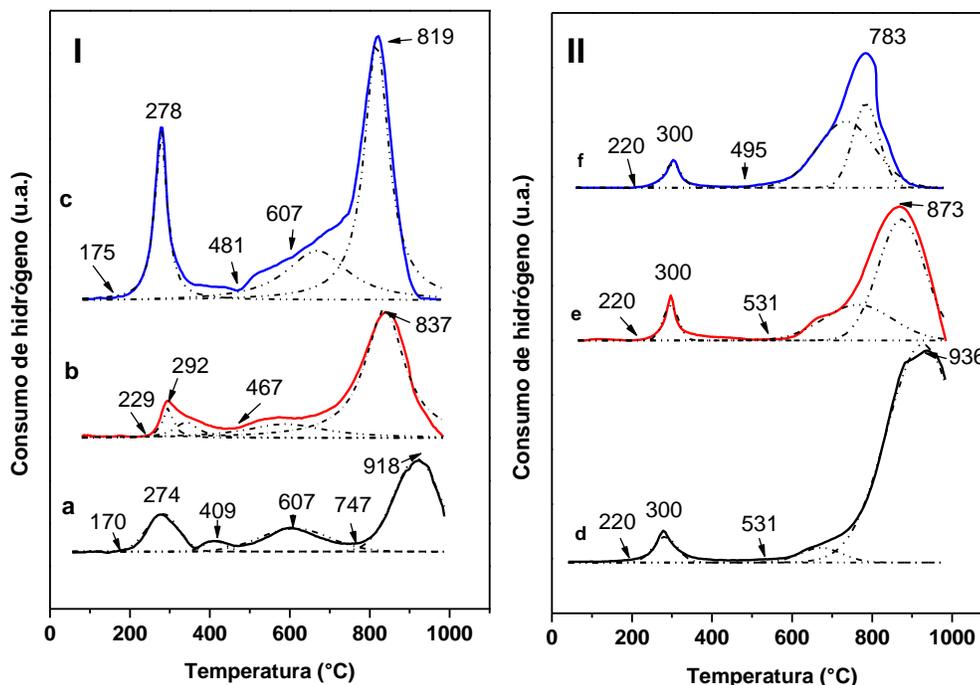


Figura 5.19. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)WS-4/Al, b)WS-4/AT10, c)WS-4/AT2, d)WS-9/Al, e)WS-9/AT10, f)WS-9/AT2 sulfurados a 350°C.

En los perfiles de los catalizadores monometálicos sulfurados a 350°C expuestos en la Figura 5.19 es posible ver que existe una producción de H₂S a baja temperatura y es aproximadamente la misma para los tres catalizadores en cada serie; de 170 a 229°C para los catalizadores de la serie W4 y 220°C para los catalizadores de la serie W9. En los catalizadores de la serie de W4 es posible observar hombros entre los 400 y los 700°C de temperatura, esto puede deberse a una segunda producción de H₂S del seno del catalizador (Magnus y col., 1994, Zhuo y col., 2004). Posteriormente, existe una reducción de las especies WS₂ que empieza en los 607°C para los catalizadores de WS-4/AT10 y WS-4/AT2 y a los 747°C para WS-4/Al. Notoriamente se ve diferencia al variar el soporte ya que al

aumentar el contenido de titania estas especies se reducen a menor temperatura. Los máximos en los picos principales para las series de W y W9 son a 918, 837 y 819°C para WS-4/Al, WS-4/AT10 y WS-4/AT2, respectivamente, y 936, 873 y 783°C para WS-9/Al, WS-9/AT10 y WS-9/AT2. La influencia del pH se observa en estos análisis ya que las especies se reducen a mayor temperatura, esto puede ser debido a que existe menor sulfuración en las muestras de la serie W9 y parte del pico principal de reducción contiene especies en estado óxido (Mangnus y col., 1994). Se puede observar también en la Figura 5.19.II que las muestras WS-9/Al y WS-9/AT10 comienzan su reducción a la misma temperatura (531°C), y muestran picos máximos a diferentes temperaturas, esto puede indicar que las partículas de la muestra soportada en alúmina son mayores que en la muestra soportada en AT10 o bien mayor cantidad de especies no sulfuradas.

Arriba de los 700°C se puede asumir que las láminas de WS₂ están presentes en un grado limitado de apilamiento, por lo tanto, y debido a la alta dispersión, dichas láminas se comportan como aglomerados de WS₂. La razón de esto se deberá a que el aglomerado de WS₂ esta formado por capas de WS₂ que estan enlazadas débilmente. Como consecuencia, una sola lámina se comporta similarmente al aglomerado (Mangnus y col., 1994, Zhuo y col., 2004).

En la Figura 5.20 se exponen los perfiles TPR para los catalizadores WS4 y NiWS. Para el caso de los catalizadores de NiW sulfurados mostrados en la Figura 5.20.II, se presenta una producción a 145°C de H₂S, la cual, comparándola con los catalizadores de W soportado ocurre a menor temperatura (Mangnus y col., 1994). Siguiendo el aumento en la temperatura se puede distinguir un ligero hombro a 418, 454 y 486°C para los catalizadores de NiW/AT2, NiW/AT10 y NiW/Al, respectivamente. El cual puede ser atribuido a la formación de H₂S de una pequeña porción de NiS. Ahora bien, la señal máxima principal presenta picos con máximos en 725, 806 y 891°C para los catalizadores NiW/AT2, NiW/AT10 y NiW/Al, respectivamente.

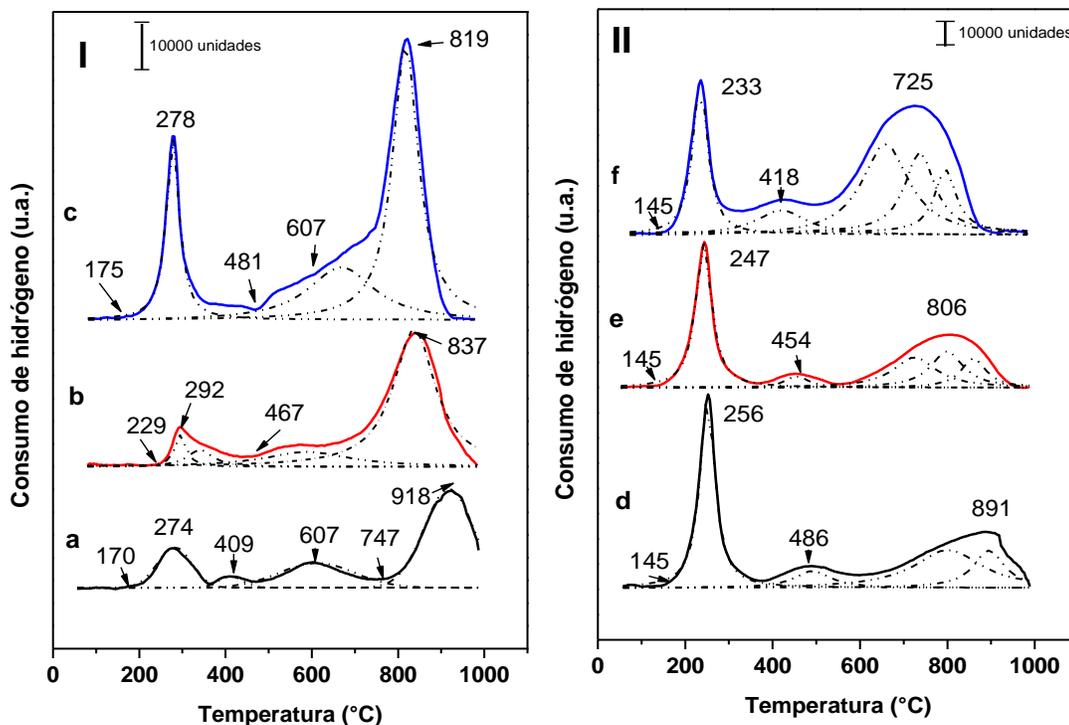


Figura 5.20. Perfiles de TPR para los catalizadores de a)WS-4/Al, b)WS-4/AT10, c)WS-4/AT2, d)NiWS/Al, e)NiWS/AT10, f)NiWS/AT2 sulfurados a 350°C.

Estos picos se asocian con a la reducción de la fase NiWS, lo que sugiere que la titania provoca que las especies sulfuradas sean más fáciles de reducir como se vio en los catalizadores no promovidos. No obstante, el hecho de que la primera señal de formación de H₂S esté aproximadamente a la misma temperatura entre los catalizadores de la serie NiW, sugiere que son grupos S-H débilmente enlazados con la parte de alúmina del soporte (Zuo y col., 2004, Scheffer y col., 1990). Esto indica que la interacción de las fases sulfuro con el soporte son menores con el aumento de titania.

Comparando las curvas mostradas en los catalizadores de W con las de NiW sulfurados de la Figura 5.20, se puede ver que el máximo en estos últimos es más ancho, esto puede ser debido a la reducción de la fase combinada NiWS, NiS y WS₂. Asimismo, es posible asumir que la mayor parte del Ni presente esta en la fase NiWS en la sulfuración (Mangnus y col., 1994). A pesar que se ha indicado que el NiWO₄ se sulfura completamente hasta 623°C, es posible afirmar que especies de Ni y de W se encuentran en

fases sulfuradas de NiWS, ya que se presenta reducciones a menores temperaturas. La literatura menciona que existe un pico separado el cual se debe al Ni reducido situado en los bordes de las láminas de WS_2 (Zuo y col., 2004). Sin embargo, no se presenta este pico en estos análisis, esto se puede deber a que antes de la temperatura de reducción existe segregación de la fase NiWS, resultando la formación de Ni_3S_2 y WS_2 y, por lo tanto, la cantidad de NiWS disminuye (Mangnus y col., 1994). Esto puede indicar que la reducción de WS_2 se produce en un solo paso mientras que el Ni sulfurado se reduce en dos pasos ($NiS \rightarrow Ni_3S_2 \rightarrow Ni$). En la descomposición se observa que la señal principal puede ser dividida en dos o tres picos menores. El primer pico podría indicar la reducción del Ni en forma Ni_3S_2 , y el segundo pico la reducción WS_2 . Por último, también revela que el grado de sulfuración del wolframio de los catalizadores promovidos es mayor que el de los no promovidos ya que sus picos se encuentran a menores temperaturas (Scheffer y col., 1989, Scheffer y col., 1990, Mangnus y col., 1994).

5.1.2.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

(a) Catalizadores W/Al_2O_3 y $W/Al_2O_3-TiO_2$ frescos sulfurados

En la Figura 5.21 se exponen los espectros fotoelectrónicos del nivel W4f de los catalizadores W4 soportado.

La Figura 5.21 muestra en los niveles $W4f^{7/2}$ y $W4f^{5/2}$. Estos picos se encuentran muy próximos entre sí, por esa razón se observa, un pico principal con un hombro. Además debido a la presencia de W en al menos dos estados de oxidación, se observan más picos. De acuerdo con lo reportado en la literatura (Breysse y col., 1988, Wagner y col., 1979), las señales de W4f situadas en 35.3 y 37.6 eV corresponden a W^{6+} en su fase óxido ($W4f^{7/2}$ y $W4f^{5/2}$ respectivamente). Por otro lado, las señales situadas en 32.4 y 34.2 eV ($W4f^{7/2}$ y $W4f^{5/2}$ respectivamente), son características de la fase sulfuro del W^{4+} .

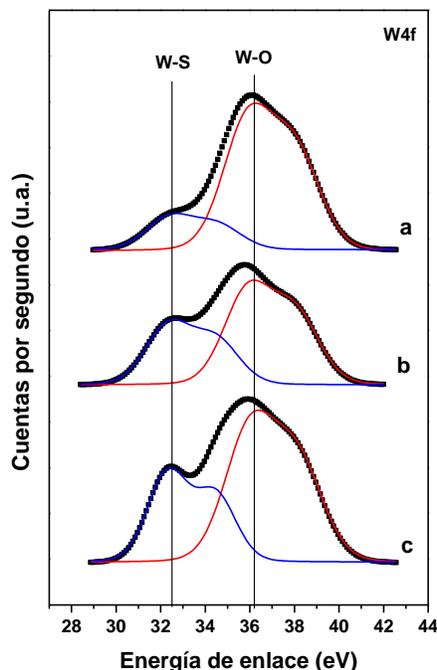


Figura 5.21. Espectros fotoelectrónicos del nivel W 4f de los catalizadores

a)W-4/Al₂O₃ b)W-4/AT10, c)W-4/AT2 frescos sulfurados a 350 °C.

La Tabla 5.5 presenta la energía de amarre en los niveles Al2p, Ti2p^{3/2}, O1s, S2p, W4f^{7/2} de las muestras W-4/Al, W-4/AT10 y W-4/AT2 frescas sulfuradas a 350°C. Así mismo se muestran los porcentajes de cada especie que se tiene en la muestra dependiendo su energía de enlace.

Tabla 5.5. Energías de enlace (eV) para los niveles internos de catalizadores W/Al₂O₃ y W/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados.

Catalizador	Al 2p	Ti 2p _{3/2}	O 1s	S 2p	W 4f _{7/2}
W-4/Al	74.5	-	531.7	161.9	32.4 (19%) 35.9 (81%)
W-4/AT10	74.5	459.0	530.1 (18%) 530.6 (82%)	161.9	32.3 (38%) 36.0 (62%)
W-4/AT2	74.5	459.0	530.0 (61%) 530.6 (39%)	161.9	32.4 (35%) 35.9 (65%)

La Tabla 5.5 presenta que la muestra de W-4/AT10 y la muestra W-4/AT2 prácticamente tienen un grado de sulfuración similar, por otra parte la muestra W-4/Al muestra mayor proporción de especies oxidadas que sulfuradas. Con base en el área de los espectros obtenidos, en las muestras W-4/AT10 y W-4/AT2 se tiene que de 35-38% de las especies de wolframio se sulfuraron, en el caso del catalizador W-4/Al sólo el 19% de estas especies se sulfuraron. En la Tabla 5.5 también se aprecia que se tiene dos tipos de oxígeno, esto es debido a causa del soporte, uno pertenece a la alúmina y otro a la titania.

La Tabla 5.6 exhibe las relaciones atómicas existentes en las muestras, exponiendo un valor en la relación S/W prácticamente igual para las muestras W-4/AT10 y W-4/AT2 y un valor relativamente pequeño del catalizador W-4/Al. Comparado con el valor teórico de la relación S/W, el cual es igual a 2, la sulfuración de estos catalizadores es incompleta y solo el 65% de la muestra se pudo sulfurar en las muestras W-4/AT10 y W-4/AT2.

Tabla 5.6. Relaciones atómicas semicuantitativas de los catalizadores W-4/Al₂O₃ y W-4/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados.

Catalizador	W/(Al+Ti)	S/W
W-4/Al	0.059	0.74
W-4/AT10	0.072	1.17
W-4/AT2	0.086	1.13

Relativo a la abundancia relativa de los átomos de W en la superficie, como se puede observar en la Figura 5.22, el catalizador W-4/AT2 muestra una relación mayor respecto a los otros dos catalizadores, lo que indica que mayor número de átomos de W se encuentran en la superficie de esta muestra que en la de mayor contenido de alúmina. Ergo, estos átomos son más sencillos de sulfurar debido a la menor interacción metal-soporte en catalizadores con titania que en los catalizadores de alúmina.

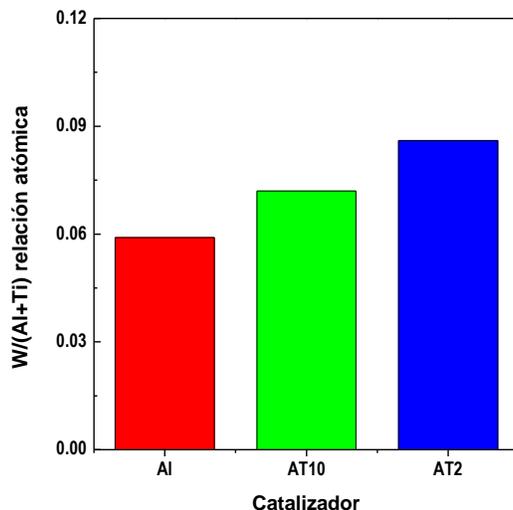


Figura 5.22. Comparación de la abundancia relativa de los átomos de W expuestos en la superficie de los catalizadores W-4/Al₂O₃ y W-4/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados.

(b) Catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados

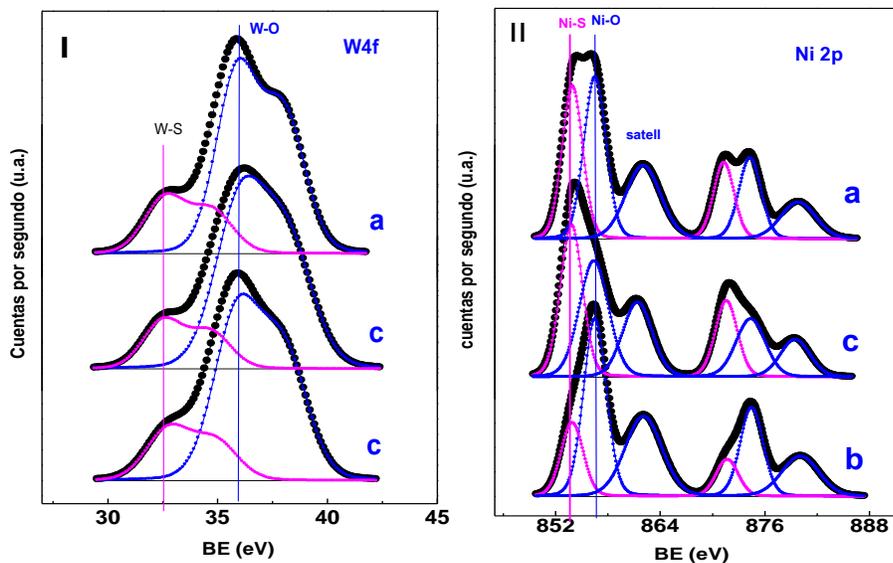


Figura 5.23. Espectros fotoelectrónicos de los niveles internos W 4f (I) Ni 2p (II) de los catalizadores a) NiW/Al, b) NiW/AT10, c) NiW/AT2 frescos sulfurados a 350 °C.

Los espectros XPS de las muestras de catalizador promovido sulfuradas se exponen en la Figura 5.23. Del mismo modo que los catalizadores sin promover se puede ver a 36.5 y

38.2 eV las señales características del W^{6+} en la fase óxido, mientras que las señales situadas en 32.9 y 34.0 eV ($W4f^{7/2}$ y $W4f^{5/2}$ respectivamente), son características de la fase sulfuro del W^{4+} . Esto es posible distinguirlo en todos los catalizadores de NiW. Se puede observar en la Figura 5.23.I que la presencia de la titania promueve la sulfuración del WO_3 , debido a que las bandas W4f correspondientes al óxido disminuyen ligeramente a medida que la titania incrementa.

En la Figura 5.23.II, se exhiben los espectros fotoeléctricos de rayos-X en la región correspondiente a las líneas de emisión del Ni2p. La banda más intensa para el catalizador soportado en AT2 tiene una energía de enlace de 853.3 eV la cual puede ser atribuida a la fase NiWS. Se puede observar que las líneas de emisión del Ni 2p tiene tres contribuciones: NiS, NiO y $NiAl_2O_4$. Para catalizadores promovidos de NiW, se ha reportado que dos especies de Ni pueden existir (Zuo y col. 2004): una correspondiente a NiS, y otra atribuida a especies de Ni en la fase NiWS, en la que el átomo de W tiene como vecinos átomos de Ni y existe una transferencia electrónica del Ni a su ambiente.

La estimación cuantitativa de los catalizadores de NiW soportados frescos sulfurados a 350°C se presenta en la Tabla 5.7. Se puede apreciar que las muestras NiW/Al y NiW/AT10 tienen el mismo porcentaje de especies de tungsteno sulfuradas (23%), mientras que la muestra NiW/AT2 presenta una ligera mayor cantidad de las especies sulfuradas (25%). Ahora bien, respecto al Ni, la muestra NiW/AT2 presenta un mayor porcentaje de especies en estado sulfuro (45%) mientras que las muestras ricas en alúmina presentan un menor porcentaje, siendo la muestra NiW/AT10 la de menor cantidad con sólo 19% de sus especies de Ni en estado sulfuro y NiW/Al con 34%. Respecto a lo reportado en la literatura (Reinhout y col., 1997) a 350°C es normal obtener una sulfuración del W de aproximadamente 21% y 58% para el Ni en 2 h de sulfuración.

Tabla 5.7. Energías de enlace (eV) de niveles internos de los catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados a 350°C.

Catalizador	W 4f _{7/2}	Ni 2p _{3/2}	S 2p
NiW/A1	32.6 (23%)	853.9 (34%)	162.0 (64%)
	35.9 (77%)	856.5 (66%)	168.6 (36%)
NiW/AT10	32.5 (23%)	853.8 (19%)	162.1 (64%)
	36.0 (77%)	856.4 (81%)	168.6 (36%)
NiW/AT2	32.7 (25%)	853.9 (45%)	162.1 (77%)
	35.9 (75%)	856.5 (55%)	168.7 (23%)

Con el fin de determinar la abundancia relativa de los átomos de Ni, W y Ti expuestos en la superficie de las diferentes muestras se calcularon las relaciones atómicas S/(Ni+W), W/(Al+Ti) y Ni/(Al+Ti), estos valores se reúnen en la Tabla 5.8. Parece que la exposición de Ni y W aumenta en los catalizadores modificados con Ti y depende fuertemente de pH de la preparación de los catalizadores. Sin embargo, como la relación S/(Ni+W) de los catalizadores modificados con Ti (NiW/AT2 y NiW/AT10) es ligeramente menor en comparación con el catalizador NiW/Al, se puede suponer que el grado de sulfuración disminuye debido a que Ti cubre parcialmente las especies de Ni o W.

Tabla 5.8. Relaciones atómicas superficiales de los catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados.

Catalizador	S/(Ni+W)	W/(Al+Ti)	Ni/(Al+Ti)	W/Ni	Ni/(Ni+W)
NiW/A1	1.20	0.080	0.056	1.42	0.41
NiW/AT10	0.93	0.108	0.078	1.38	0.42
NiW/AT2	1.28	0.149	0.071	2.09	0.32

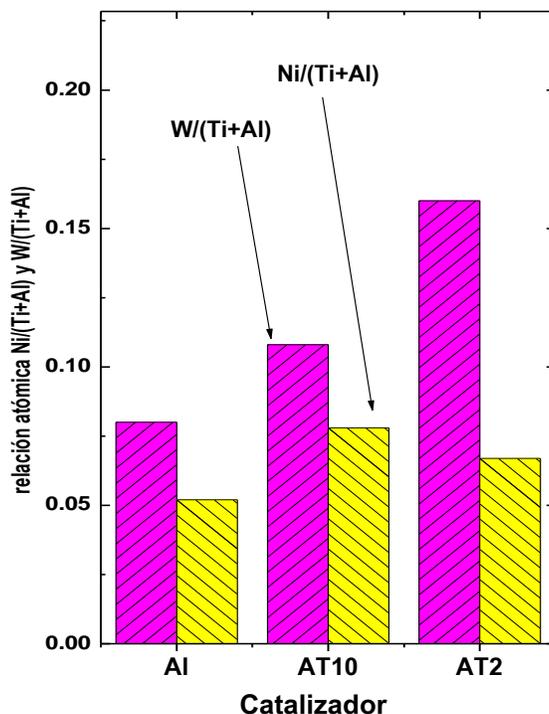


Figura 5.24. Comparación de la abundancia relativa de los átomos de Ni y W expuestos en la superficie de los catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃-TiO₂ frescos sulfurados a 350°C.

En la Figura 5.24 se expone de manera gráfica la comparación de la obtenida de la Tabla 5.9. Se hace evidente que el contenido de W en la muestra rica en titania (NiW/AT2) es mayor, sin embargo es posible observar que la cantidad de Ni es mayor en la muestra NiW/AT10. Esto ayuda a entender que los catalizadores con contenido de titania tienen a estar más sulfurados que el catalizador de soportado en alúmina, dado que sus metales activos se encuentran en mayor cantidad en la superficie del catalizador. Es decir, que existe mayor dispersión de las especies activas en los catalizadores con contenido de titania (Wang y col., 2007).

5.1.2.6. Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

Dado que la fase WS₂ es activa en reacciones de HDS y su tamaño de cristal y tamaño de apilamiento de las láminas que forman son factores importantes con influencia en la actividad y la selectividad de la HDS, los catalizadores promovidos con Ni sulfurados y usados se estudiaron con la técnica de HRTEM.

(a) Catalizadores frescos sulfurados

La Figura 5.25 muestra las micrografías de los catalizadores sulfurados y revela la presencia de estructuras típicas de las capas de la fase WS_2 , estas están dispersas homogéneamente en el soporte y no se encuentran agregados grandes de WS_2 .

Con base en la Figura 5.25, es posible decir que todas las muestras sulfuradas exhiben principalmente partículas enlazadas en borde de WS_2 orientados aproximadamente paralelos a la dirección del haz de electrones. Otra orientación, tal como el plano basal de las láminas de WS_2 , se puede identificar, sin embargo este tipo de orientación es menos abundante en comparación con el predominante mencionado anteriormente. Así, las imágenes HRTEM para todos los catalizadores sulfurados revelan la presencia de láminas oscuras correspondiente a especies del tipo WS_2 con estructura cristalográfica hexagonal y átomos de W situados en coordinación esférica prismática trigonal. La separación interplanar (~ 0.62 nm) es consistente con el espaciamiento (0.62) del plano basal (002) en el seno del WS_2 (Cruz y col., 2002). Para todas las muestras, el microanálisis EDX, llevado a cabo sobre áreas representativas de las micrografías HRTEM, muestran una distribución uniforme del Ni y el W sobre la superficie del soporte. Para realizar el análisis estadístico de las longitudes y número de los cristalitas de WS_2 se usó el software Digital Micrograph GATAN. Este estudio se realizó en 300 cristalitas por muestra de catalizador para obtener una estimación representativa del tamaño promedio de las láminas así como el número de apilamiento de cristales de WS_2 . Para los catalizadores promovidos, la distribución de la longitud de lámina y número de láminas de WS_2 se muestran en la Figura 5.29.

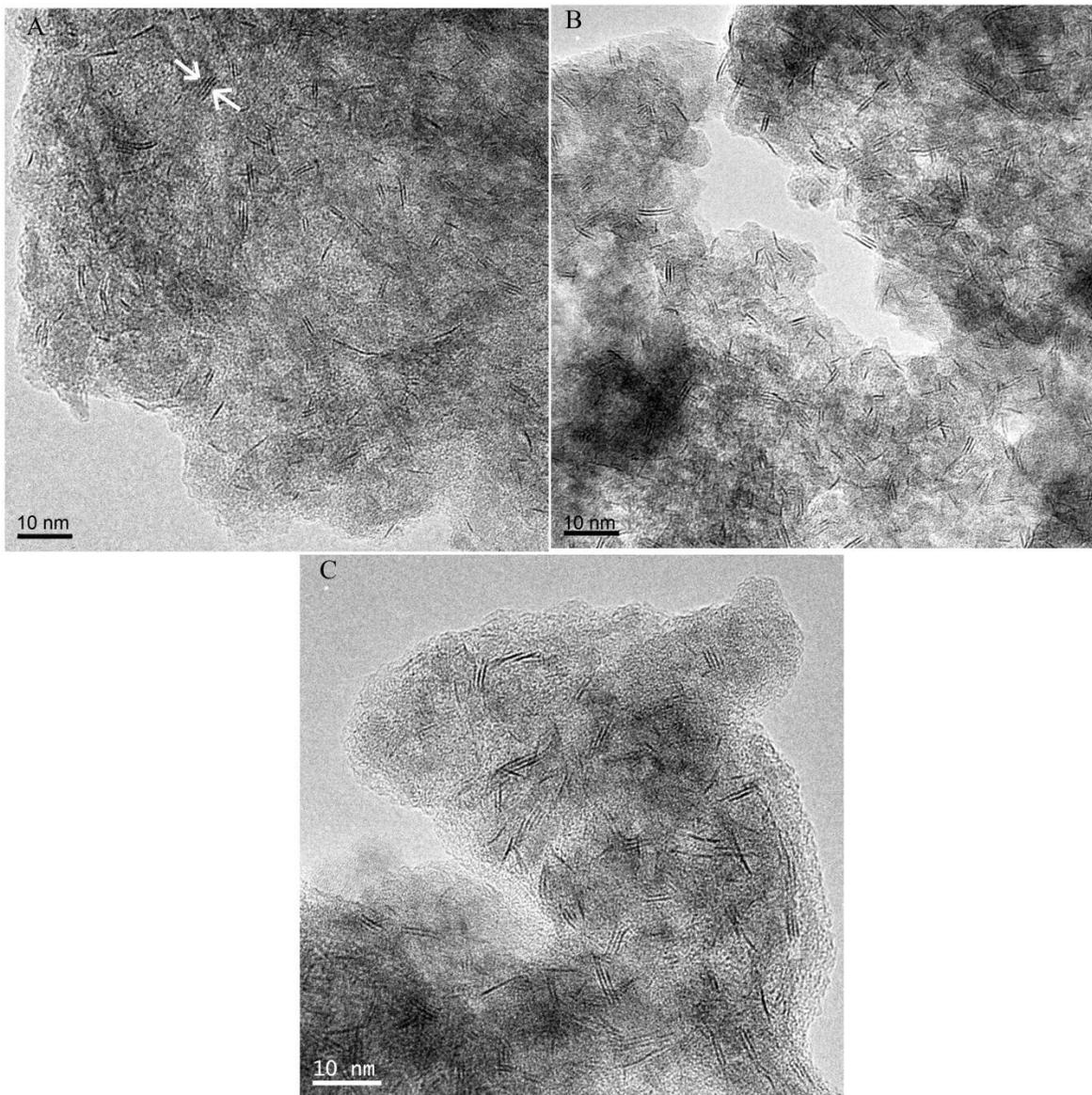


Figura 5.25. Micrografías de TEM. A) NiW/Al, B) NiW/AT10, C) NiW/AT2 sulfurados a 350°C.

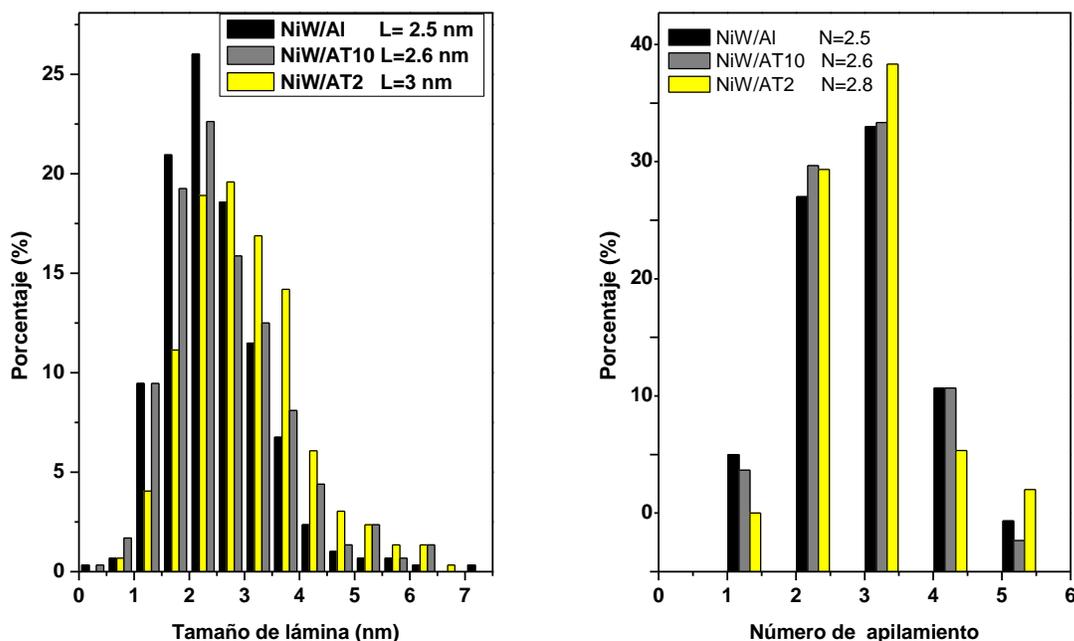


Figura 5.26. Distribución del tamaño de cristalitas de los catalizadores de NiW.

Izquierda a) tamaño de láminas y derecha b) número de apilamiento.

Como se puede ver en la Figura 5.26.A, los catalizadores conteniendo titania tienen una distribución de tamaño de cristalitas ligeramente más amplia que el soportado en alúmina. Como consecuencia, el tamaño de cristal promedio de WS₂ aumenta como se señala en la siguiente secuencia: NiW/Al (2.5 nm) < NiW/AT10 (2.6 nm) < NiW/AT2 (3 nm). Así, contrariamente a lo estudiado por Ramírez y col. (Ramírez y col., 1998) ambos catalizadores conteniendo titania muestran un ligero incremento del tamaño de cristal respecto al catalizador sin titania. Considerando los resultados de TPR, esto se vincula con una disminución de la interacción metal-soporte en los catalizadores soportados en Al₂O₃-TiO₂ con respecto al catalizador NiW/Al. Como consecuencia de una interacción metal-soporte débil, ambos catalizadores conteniendo titania muestran un mayor grado de sulfuración respecto al catalizador soportado en alúmina, así como lo deducido por los resultados de XPS (ver Tabla 5.9). Finalmente, se puede notar que el catalizador NiW/AT2 muestra un ligero incremento en el número de láminas apiladas respecto a las otras dos muestras (2.8 vs 2.5). Esto concuerda con una mayor relación de selectividades HID/DSD obtenida en la reacción de HDS de DBT sobre esta muestra.

Tabla 5.9. Relaciones atómicas promedio por EDX en catalizadores de NiW sulfurados.

Catalizador	EDX	
	Ni/(Ni+W)	S/(Ni+W)
NiW/Al	0.41	1.03
NiW/AT10	0.40	1.07
NiW/AT2	0.38	1.14

Más información en el grado de sulfuración de los catalizadores binarios se obtiene de la Tabla 5.12, que muestra las relaciones atómicas de Ni/(Ni+W) y S/(Ni+W) calculados de los datos considerados del análisis químico EDX. En estos resultados se aprecia que la muestra soportada en AT2 se encuentra más sulfurada que las ricas en alúmina.

(b) Catalizadores después de reacción

La Figura 5.27 muestra las imágenes HRTEM de los catalizadores usados en la reacción. Los posibles cambios en el tamaño de cristal de WS₂ y su estabilidad durante la reacción se evaluaron por análisis estadístico de la longitud de los cristales de WS₂ y su número de apilamiento (Figura 5.28). La comparación de la longitud de las láminas de WS₂ de los catalizadores sulfurados y su contrapartes usadas (Figs. 5.26 y 5.28 respectivamente) sugieren la ausencia de sinterización de partículas de WS₂ durante la reacción. Un ligero decremento del número de apilamiento de los catalizadores usados respecto a los catalizadores sulfurados sugieren un cambio en la orientación de los clusters de WS₂ durante la reacción; las partículas de WS₂ orientadas paralelamente a la dirección del haz de electrones (enlazadas en el borde) se transforman a un enlace basal con el soporte. Los sitios de borde en los clusters de WS₂ enlazados en el borde, que son perpendiculares a la superficie del soporte, pueden tener una interacción metal-soporte relativamente baja, en comparación con los cluster de WS₂ enlazados basalmente con el soporte (Pawelec y col., 2008). Tomando en cuenta que la fase NiWS puede ser formada principalmente en la multicapa WS₂ enlazada basalmente la formación de la fase activa tipo II de “NiWS” durante las condiciones de la reacción no puede ser excluida (Pawelec y col., 2008).

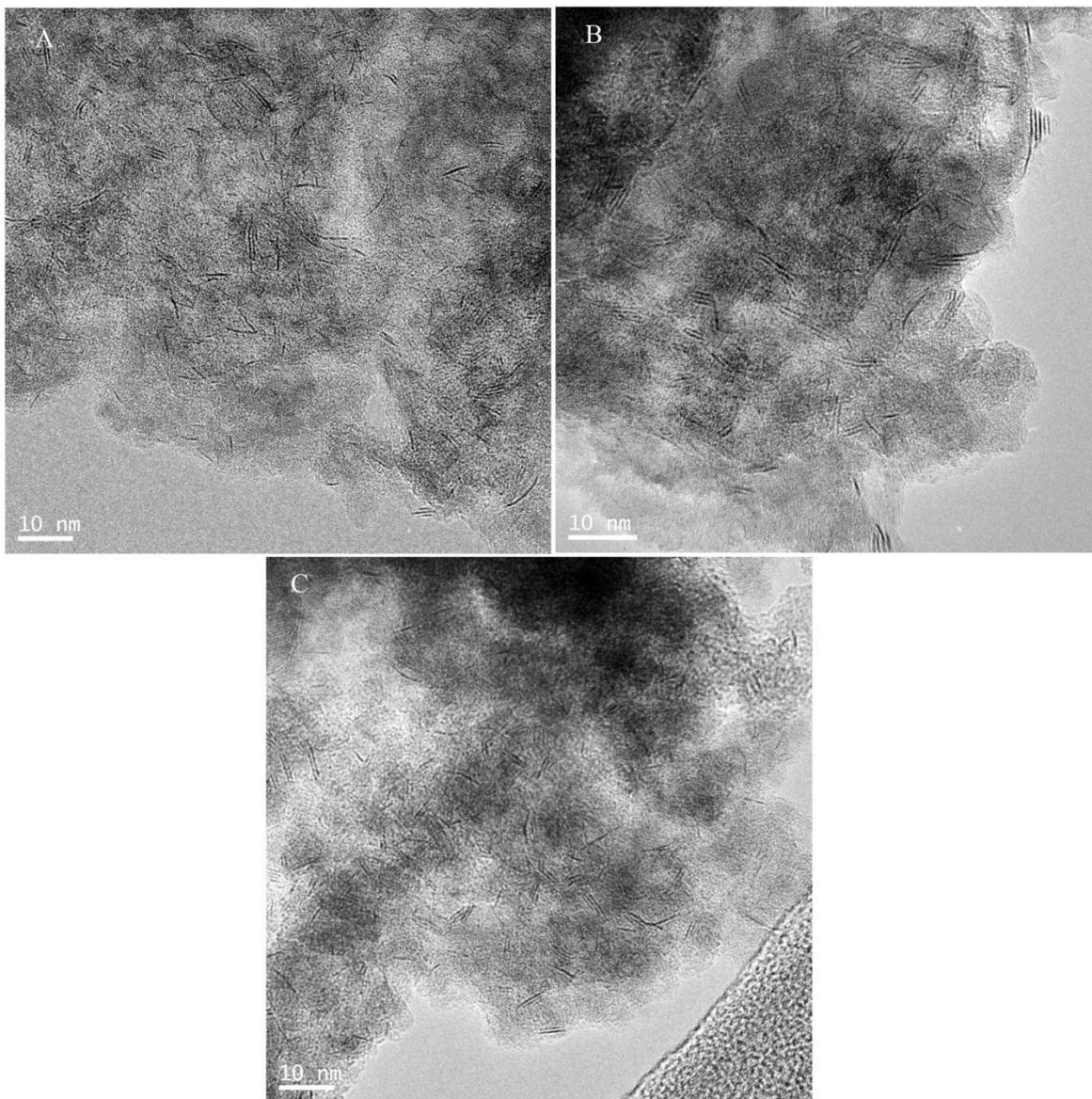


Figura 5.27. Micrografías de TEM. A) NiW/Al, B) NiW/AT10, C)NiW/AT2 sulfurados a 350°C y usados en reacción.

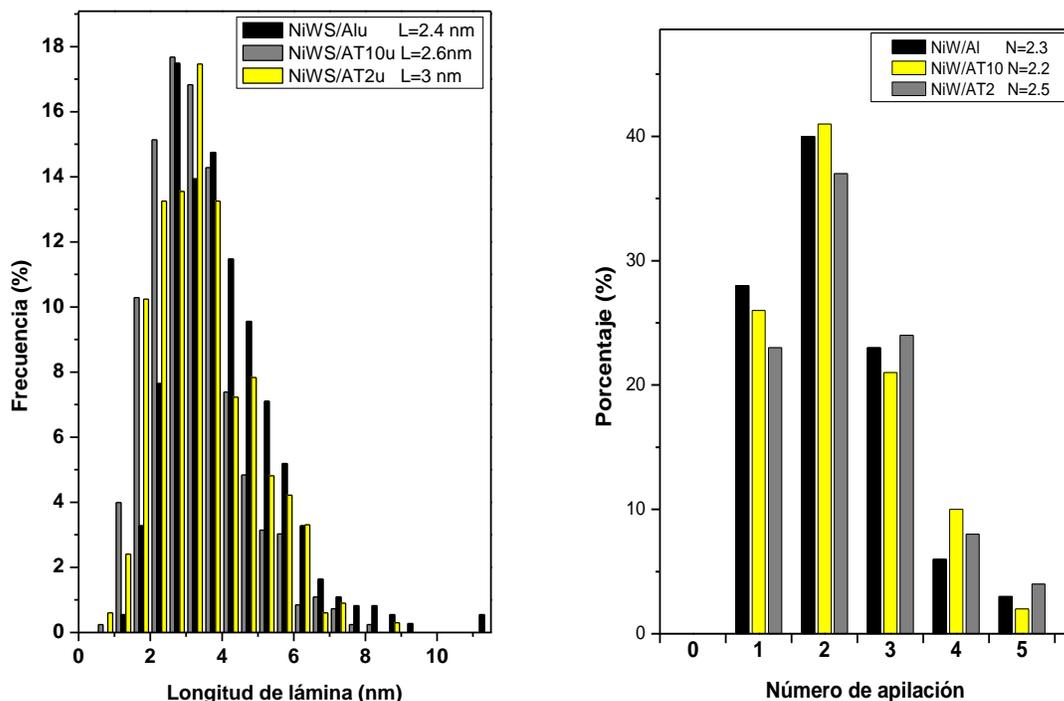


Figura 5.28. Distribución del tamaño de cristalitas de los catalizadores de NiW usados (Izquierda) tamaño de láminas y derecha) número de apilamiento.

En una comparación de antes y después de reacción se puede notar que los tamaños de las láminas son similares, respecto al número de apilamientos se puede observar una disminución. Esto es elemental dado que existe consumo de los sitios activos en reacción, por lo tanto puede existir coque depositado en los sitios activos. Así mismo se puede comprender que después de reacción las láminas triples disminuyen considerablemente su cantidad en la superficie. Esto significa que las láminas triples son más activas, por otro lado, las láminas simples aumentan su cantidad, esto se debe a que dichas láminas tienen más interacción con el soporte y no son tan activas como las dobles o triples.

5.1.2.7. Cuantificación de coque en los catalizadores usados mediante TPO

La influencia del soporte (Al_2O_3 contra $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$) en el comportamiento de coquificación de los catalizadores de NiW sulfurados después de la reacción de HDS de DBT se evaluó por el cambio de peso del catalizador coquificado mediante oxidación a temperatura programada (TPO). La Figura 5.29 presenta las curvas TPO/TG-DTG de los catalizadores

NiW/Al, NiW/AT10 y NiW/AT2 sulfurados, después de reacción de HDS. Se observa en el perfil TG la Figura 5.29 para todas las muestras un incremento inicial de peso, que comprende de la temperatura ambiente hasta los 450°C. Esto se debe a que el sulfuro que se encuentra en el catalizador se oxida formando SO₂, para después desorberse del catalizador y provocar la pérdida de peso.

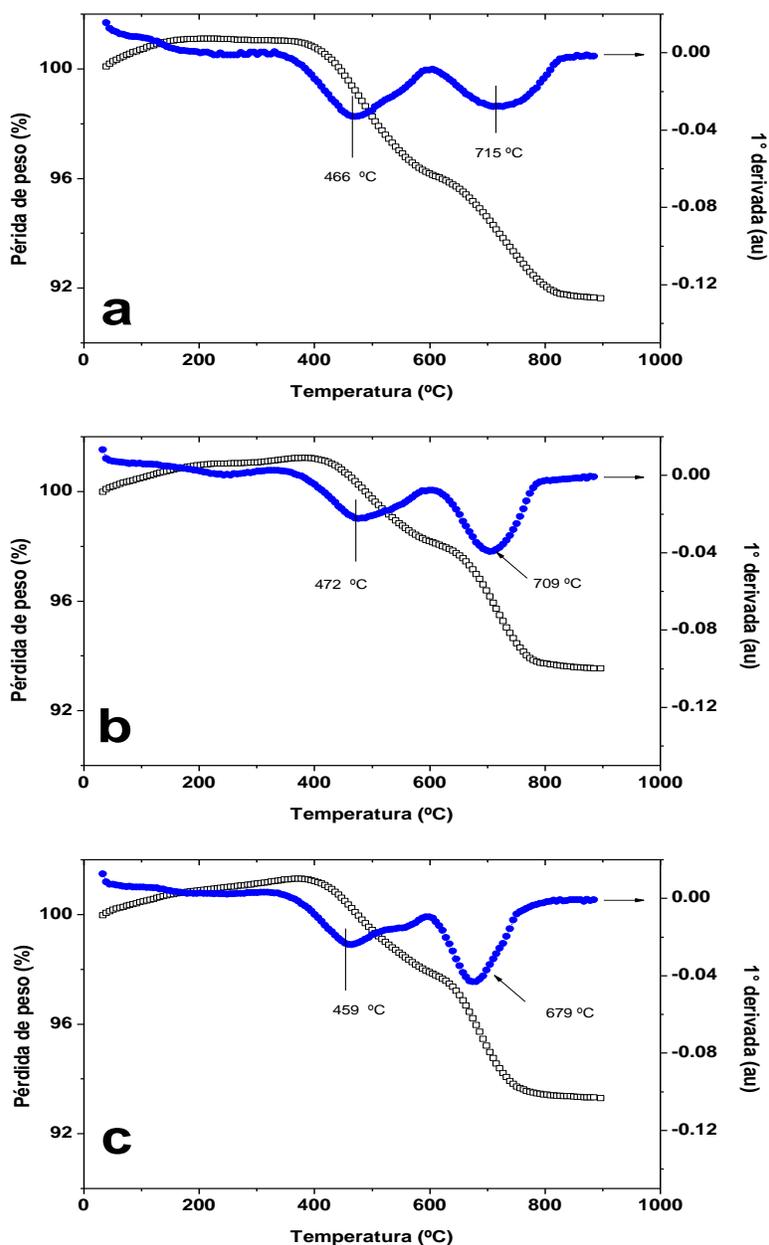


Figura 5.29. Curvas TPO/DTG de los catalizadores usados a) NiW/Al, b) NiW/AT10 y c) NiW/AT2.

La pérdida de peso en los perfiles TG, correspondiente al pico DTG más intenso ubicado a los 460 °C, se puede asignar a una pérdida de átomos de azufre provenientes de especies oxo-sulfuradas mientras que la segunda pérdida de peso (cercana a los 700°C) es característica de la oxidación de coque (Soares y col., 1997).

Tabla 5.10. Pérdida de peso determinada por TPO/TG-DTG entre 300 y 900°C para los catalizadores usados.

Catalizador	Evolución de SO ₂		Coque	
	T (°C)	Pérdida de peso (%)	T (°C)	Pérdida de peso (%)
NiW/Al	466	3.3	715	4.1
NiW/AT10	472	3.5	709	4.5
NiW/AT2	459	5.6	679	4.5

La Tabla 5.10 recopila las pérdidas de peso correspondientes a la descomposición de especies metálicas sulfuradas y a la oxidación de coque. Aunque la descomposición de las especies sulfuradas de metal ocurrieron a temperatura similar (en un intervalo de 459-472°C), es importante notar que la muestra NiW/Al muestra una mayor pérdida de peso correspondiente a la evolución de SO₂ respecto a los otros dos catalizadores bimetalicos. Esto sugiere que la modificación del soporte con titanio da lugar a un incremento en la estabilidad de las fases sulfuradas metálicas. Por otro lado, la oxidación del coque sucedió a diferentes temperaturas (NiW/AT2 (679°C) < NiW/AT10 (709°C) < NiW/Al (715°C)), esto puede indicar que más coque polimerizado se formó en el catalizador NiW/Al. No obstante, considerando la pérdida de peso correspondiente a la combustión de coque (Tabla 5.10), se puede concluir que una cantidad similar de coque se formó en todos los catalizadores binarios soportados en alúmina y Al₂O₃-TiO₂.

5.2.EVALUACIÓN CATALÍTICA DE MATERIALES

Los materiales se probaron en la reacción de HDS de la molécula modelo dibenzotiofeno (DBT) en un reactor trifásico en suspensión tipo batch a 320°C y 800 psi de presión de hidrógeno, en modo de operación intermitente.

5.2.1. Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de W soportado

En la Tabla 5.11 se reportan las velocidades iniciales de la desaparición de DBT en catalizadores de W soportados, impregnados a pH=4. Se aprecia que el catalizador W-4/AT2, con mayor contenido de titania, la velocidad de reacción fue mayor en un 36% comparado con el soportado en alúmina, y fue prácticamente igual al catalizador W-4/AT10. Esto indica un efecto derivado de la adición de TiO₂ al soporte.

Tabla 5.11. Transformación de DBT en reactor batch a 320°C y 800 psi de presión de hidrógeno con temperatura de sulfuración de los catalizadores de W de 400°C.

Catalizador	$R_0 \times 10^9$ (mol/g _{cat} s)
W-4/Al	10.4
W-4/AT10	14.2
W-4/AT2	14.5

En la Figura 5.30 se aprecian las selectividades hacia los productos de las vías de DSD e HID para los catalizadores estudiados considerado a un 10% de conversión de DBT. En esta figura se nota que las selectividades para las muestras soportadas en AT10 y AT2 fueron del orden del 30% para la vía de HID mientras que para el catalizador soportado en alúmina se obtuvo un valor del 17%.

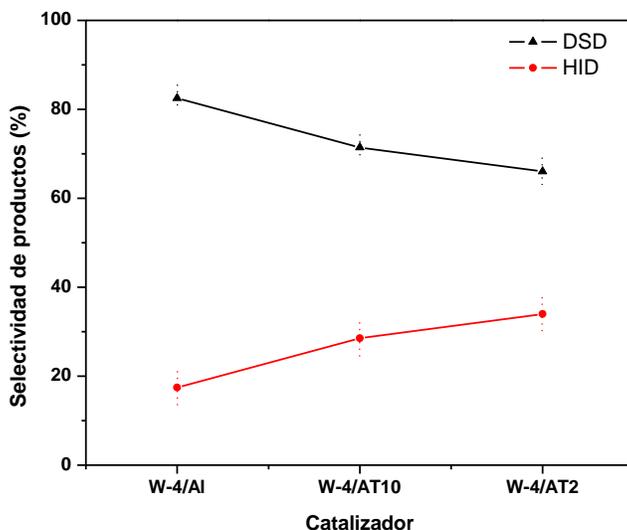


Figura 5.30. Rendimiento de productos en los catalizadores de W sulfurados a 400°C.

5.2.2. Efecto de variación de temperatura de sulfuración

Como se mencionó en la sección 1.4.2, la temperatura de sulfuración de los sistemas de wolframio es relevante, debido a la interacción con el soporte (Breysse y col., 1988). Por esa razón se varió este valor en el dominio 350°C-450°C para el catalizador más activo (W-4/AT2).

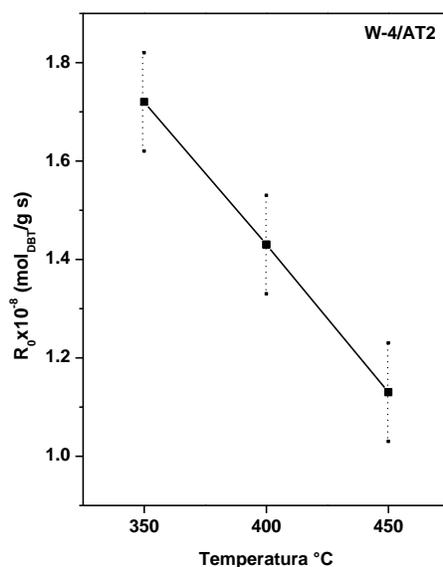


Figura 5.31. Velocidad de reacción iniciales de la HDS de DBT en función de la temperatura de activación del catalizador para el catalizador W/AT2.

En la Figura 5.31 se aprecia un decremento de la constante cuando aumenta la temperatura de sulfuración. A 350°C de temperatura de activación se tiene una velocidad de reacción inicial 20% mayor que la velocidad inicial a 400°C de sulfuración y 52% mayor que 450°C. Esto pone en evidencia diferentes grados de sulfuración en el catalizador de W/AT2. Debido a una menor interacción con el soporte se podría sulfurar en mayor cantidad que en el caso de alúmina. Así que una mayor temperatura de sulfuración posee un efecto negativo debido a una disminución en la dispersión. El decremento se debe a que a $T > 400^\circ\text{C}$ la sinterización del WS_2 comienza a suceder (Cruz y col., 2002) provocando apilamiento en las láminas menos activas.

5.2.3. Efecto de la variación de pH de impregnación

En la Tabla 5.12 se aprecia una mayor actividad en los catalizadores de W impregnados a pH=4 que los impregnados a pH=9, ambas series sulfuradas a 400°C. El catalizador W-4/Al mostró una actividad mayor en un 73% respecto al catalizador W-9/Al, mientras que los catalizadores conteniendo titanía impregnados a pH=4 presentan un incremento del 76% respecto a sus análogos impregnados a pH=9.

Tabla 5.12. Velocidades de reacción de los diferentes soportes impregnados a diferentes pH, sulfurados a 400 °C.

Catalizador	$R_0 \times 10^9$ (mol/g s)	pH impregnación
W-4/Al	10.4	4
W-4/AT10	14.2	4
W-4/AT2	14.5	4
W-9/Al	6.0	9
W-9/AT10	8.5	9
W-9/AT2	8.2	9

Cuando se preparan los catalizadores con un pH=4 en la solución de W, la superficie del soporte está cargada positivamente y por lo tanto, la adsorción de las especies aniónicas de W se favorece. En cambio, en la impregnación a pH=9 en la solución de W, la mayor parte del wolframio se mantiene altamente disperso como wolfratos monoméricos, y una fracción de wolframio aparece en forma de monocristalitos de WO_3 , y da a lugar a una baja actividad ya que son difíciles de sulfurar (Cruz y col., 2002).

5.2.4. Hidrodesulfuración de DBT con catalizadores de NiW soportados

Se ha probado que los catalizadores de wolframio soportado son activos en la HDS del DBT, sin embargo, al agregar Ni al sistema de W soportado, se presentan velocidades de reacción mucho más elevadas. Esto se debe a que al adicionar el Ni, este proporciona un ligero incremento en el apilamiento de la fase activa y una disminución de la longitud de las laminillas de WS₂ formadas al sulfurarse el W, es decir que existe un incremento en la sulfurabilidad de este sistema de hasta 20%. En la Tabla 5.13 se presenta la comparación de resultados de velocidad de reacción para la serie W4 y NiW, sintetizados a pH=4 en los diferentes soportes.

Tabla 5.13. Velocidades y constantes de reacción de los sistemas W soportado y NiW soportado impregnado a mismo pH.

Catalizador	$R_0 \times 10^8$ (mol/g _{cat} s)
W-4/Al	1
W-4/AT10	1.2
W-4/AT2	1.4
NiW/Al	33
NiW/AT10	34
NiW/AT2	44

En esta Tabla 5.13 se aprecia notablemente el efecto del Ni como promotor, el cual provocó velocidades de reacción más elevadas que en el sistema de W soportado. Los catalizadores NiW/Al, NiW/AT10 y NiW/AT2 presentaron un incremento de la actividad catalítica 33, 28 y 32 veces mayor –respectivamente– que sus contrapartes no promovidas lo cual está de acuerdo con lo descrito por Zuo (Zuo y col., 2004). Esto es debido al efecto de sinergia que el Ni brinda a los catalizadores monometálicos de W, dando lugar a la fase NiWS que es mucho más activa que la fase WS₂ o NiS. Además el níquel favorece a la formación de las vacantes aniónicas las cuales son las responsables de la actividad catalítica.

Adicionalmente, se observa el efecto de la titania en el soporte aumentando la velocidad en las series de NiW y W4. El catalizador con mayor contenido de titania NiW/AT2 mostró un aumento en la actividad catalítica del 23% respecto a los catalizadores

de NiW/AT10 y NiW/Al, los cuales tienen una actividad similar. Este resultado puede indicar que el catalizador promovido soportado con mayor contenido de titania, tiene mayor grado de sulfuración y la fase activa interactúa menos con el soporte formando fases más activas que en los catalizadores NiW/Al y NiW/AT10.

Los productos observados en la conversión del DBT en los catalizadores de NiW son los productos regulares en su HDS, que son el tetrahidrobenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB), biciclohexil (BCH) y bifenilo (BF) como se exhibe en la Figura 5.32.

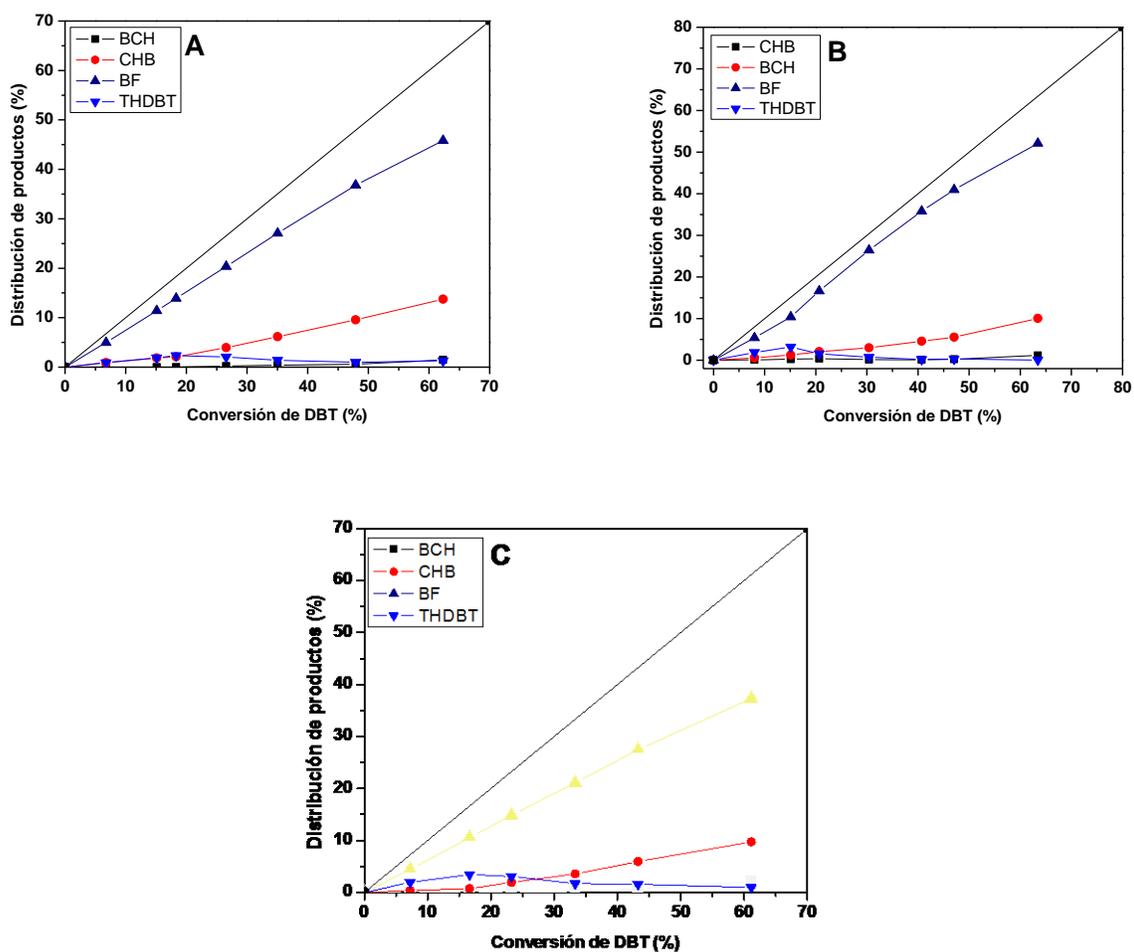


Figura 5.32. Distribución de productos vs conversión de DBT de NiW sobre A) Al₂O₃ B)AT10 y C)AT2.

La selectividad hacia la desulfuración directa (DSD) es menor con el incremento de titania en el soporte, la cual presenta una tendencia hacia productos de hidrogenación (HID). La tendencia en la que los productos de HDS se produjeron es similar, por lo tanto esto indica que la naturaleza de la fase activa en todos los catalizadores de NiW es parecida. La diferencia en las que reside la distribución de productos es en la conversión en la que aparecen los productos de HID. Se puede observar que el THDBT se formó en mayor cantidad en el catalizador con mayor contenido de titania, y a mayores conversiones se espera que el BCH supere al CHB.

Los catalizadores NiW/Al y NiW/AT10 presentan una tendencia muy similar, sin embargo se puede ver que el BCH se alcanza a formar en mayor cantidad en el soportado en AT10. Así mismo, es posible ver que la reacción de BF a CHB es muy lenta como se ha reportado (Bataille y col., 2000, Zepeda y col., 2008) sin embargo, se observa que en el catalizador de NiW/AT2 el BF comienza a decaer a mayores conversiones, por lo tanto la titania puede brindar carácter hidrogenante a la reacción acelerando ligeramente esta reacción.

Respecto a las selectividades de reacción a una conversión del 20% presentadas en la Figura 5.33, se tomó en cuenta al bifenil (BF) como producto de la ruta de DSD, mientras que los productos biciclohexano (BCH) y ciclohexilbenceno (CHB) son los productos resultantes de la ruta de HID.

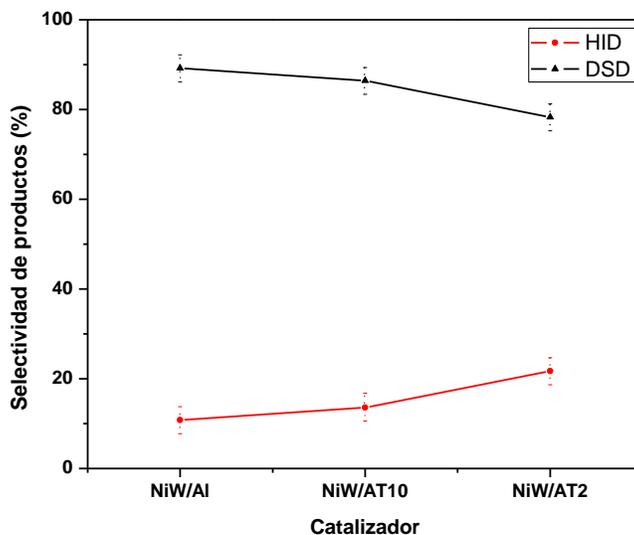


Figura 5.33. Selectividad de productos de la HDS de DBT por los catalizadores de NiW soportados. Sulfurados a 350°C, temperatura de reacción 320°C y 800 psi.

Uno de los efectos del Ni es promover la ruta de DSD en catalizadores de W y Mo. Al comparar la selectividad de los catalizadores con y sin promover, se aprecia que los catalizadores no promovidos tienen mayor afinidad hacia la ruta de HID (Fig 5.30) de acuerdo a la literatura (Bataille y col., 2000, Breyse y col., 2001, Ramirez y col., 2004). En la Tabla 5. 14 se presentan las diferencias en las selectividades de los catalizadores promovidos con los no-promovidos.

Tabla 5.14. Selectividades de la reacción de HDS del DBT de los catalizadores de las series NiW y W soportados.

Catalizador	DSD (%)	HID (%)	DSD/HID
W-4/Al	82.5	17.5	4.8
W-4/AT10	71.4	28.5	2.6
W-4/AT2	66.2	33.8	1.9
NiW/Al	89.2	10.8	8.2
NiW/AT10	86.4	13.6	6.7
NiW/AT2	78.3	21.7	3.6

Se puede observar en la Tabla 5.14, que el promotor de Ni incrementó la velocidad de reacción de la ruta de DSD en todos los catalizadores de NiW respecto a los de W4. De acuerdo a la relación DSD/HID, se alcanzó un aumento en el catalizador de NiW/Al respecto al de W-4/Al del 70% hacia esta ruta. De manera similar los catalizadores NiW/AT10 y NiW/AT2 respecto a sus contrapartes no promovidas se aprecia un aumento hacia la DSD del 157% y del 90%, respectivamente. Esto probablemente sea debido al incremento de sitios Lewis, que dan lugar a una vacante que retiene al átomo de azufre debido a la incorporación del Ni (Bataille y col., 2000).

En la Figura 5.33, el catalizador NiW/AT10 presenta un ligero aumento hacia la ruta de HID respecto al catalizador NiW/Al, con un aproximado de 86% de productos de DSD. Por su parte, al aumentar la cantidad de titania en el soporte se observa que la ruta de HID se vio beneficiada, siendo el doble respecto a la alúmina en el catalizador de NiW/AT2. Esto está de acuerdo con lo descrito por diferentes autores que proponen que existe una mejora en la capacidad de la fase activa depositada en soportes con titania para crear una vacante asociada con un grupo -SH y con un átomo de hidrógeno adsorbido a un átomo de W, así como la acidez y el tipo de sitios ácidos. (Bataille y col., 2000, Murali y col., 2003, Ramírez y col., 2004, Zepeda y col., 2007).

CAPÍTULO VI

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

“Veo que un hombre debe optar por no introducir innovaciones y si lo hace, debe convertirse en un esclavo para defenderlas”.

-Sir Isaac Newton-

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la sección de catalizadores monometálicos se discute el efecto de la adición de titania al soporte de alúmina y el efecto del pH de impregnación del wolframio en el soporte de óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$. Por su parte, en la sección de los catalizadores bimetálicos se trata el efecto de promoción del níquel en el sistema de wolframio soportado y el efecto de la adición de titania al soporte de alúmina.

6.1. CATALIZADORES DE W SOPORTADO

6.1.1. Efecto de la composición del soporte.

En la sección de resultados se encontró que el catalizador de W-4/AT2 fue más activo que el catalizador W-4/Al en la HDS del DBT. Este efecto podría tener su explicación como se ilustra a continuación:

Dado que los puntos de carga cero (PCC) de los soportes se encuentran a valores menores de pH conforme el aumento de contenido de titania, en el caso del pH=4 de la solución de metatungstato de amonio (MTA), que se ubican a pH más ácidos que los PCC de los soportes, en el soporte AT2 se tendrán relativamente menor número de cargas positivas (H^+) que negativas (OH^-) respecto al de alúmina. Esto puede causar que las especies aniónicas de politungstos en la solución se dispersen en mayor medida en la alúmina que en AT2. Esto puede dar lugar a que en alúmina se presente una mayor interacción metal-soporte y por lo tanto mayor dificultad de su sulfuración. Ahora bien, en

AT2 las pocas especies de politungstatos que no pueden adsorberse (debido a que hay ligeramente más cargas negativas) es posible que se aglomeren con las ya adsorbidas, produciendo partículas ligeramente más grandes y con menor interacción metal-soporte.

La relativamente mayor dispersión del wolframio en la alúmina causaría que se tengan en su superficie especies de wolframio con coordinación tetraédrica las cuales son más difíciles de reducir que las especies en coordinación octaédrica. En este caso, tienen mayor interacción con el soporte, como se ha comprobado con la técnica de TPR, la cual muestra más altas temperaturas de reducción que el caso de Al/Ti. Por otro lado, en el caso del catalizador W-4/AT2, se tuvo preferencia a especies octaédricas como lo muestran los análisis de DRS de UV-vis. Estas especies octaédricas se redujeron más fácilmente que las especies tetraédricas ya que tienen menor interacción con el soporte como lo muestran los resultados de la técnica TPR, al mostrar menores temperaturas de reducción respecto al catalizador soportado en alúmina.

La tendencia de los resultados de caracterización de los catalizadores de wolframio en estado óxido está de acuerdo con lo presentado en la literatura. No obstante, los catalizadores formados por soporte sintetizado por el método sol-gel respecto a los formados por soportes sintetizados por coprecipitación (reportados en la literatura) presentaron un ligero desplazamiento a longitudes de onda mayores en los análisis DRS de UV-vis. Esto podría indicar que en los catalizadores soportados en óxido mixto por sol-gel se tuvo una disminución en la cantidad de especies tetraédricas de wolframio. Por lo tanto, existió menor interacción metal-soporte y lo que provocó una mejor reducción de las especies de wolframio depositadas. De manera general, la caracterización e interpretación de resultados respecto a la adición de titania de los catalizadores en estado óxido de la serie W4 son análogas a aquellos de la serie W9. Sin embargo, estos últimos se abordarán más adelante en la sección 6.1.2.

Respecto a los catalizadores en estado sulfuro se pudo observar mediante la técnica de TPR (Figura 5.20) que existe un desplazamiento de la reducción a menores temperaturas conforme aumenta el contenido de titania. Lo anterior indica que la fase activa tendrá menor interacción con el soporte, lo que causaría mayor reducción y sulfuración, en

acuerdo con los resultados de XPS. Estos exhibieron mayor sulfuración en la muestra W-4/AT2 que en los ricos en alúmina.

El catalizador W-4/AT2 se probó a diferentes temperaturas de sulfuración (350°C, 400°C y 450°C), mostrando una actividad mayor a 350°C, efecto que puede atribuirse a la presencia de la titanía. Dado que existe una interacción metal-soporte moderada en este catalizador, a una mayor temperatura de sulfuración es probable que se produjera una ligera sinterización de las especies. A pesar de que a altas temperaturas de sulfuración casi todo el wolframio se sulfura, la sinterización causaría que cierta cantidad moléculas de wolframio quede dentro de la lámina y disminuiría la dispersión. En el caso de wolframio soportado en alúmina, a mayores temperaturas se logró una mayor sulfuración pero probablemente existiría menor efecto sobre la dispersión del wolframio por la mayor interacción metal-soporte más fuerte que en AT2. Por lo tanto, la titanía indujo una sulfuración aceptable a menores temperaturas.

6.1.2. Efecto del pH de impregnación.

Los resultados de la actividad catalítica en la HDS del DBT mostraron que los catalizadores impregnados a pH=4 (serie W4) fueron 1.7 veces más activos que los catalizadores impregnados a pH=9 (serie W9). Esto básicamente se originaría en la deposición del wolframio en la superficie del soporte en la etapa de impregnación. Como se mencionó en la sección anterior, a un pH=4 (natural) en la solución de metatungstato de amonio (MTA) las especies presentes son aniones de politungstatos (Fig. 5.4) y las cargas en la superficie de los soportes son principalmente positivas ya que sus PCC se encuentran entre pH 7.5 y 8.5 (Fig. 5.3). Las especies de politungstatos se adsorberían con una fuerza moderada y se provocaría una disminución en la migración de las especies durante la calcinación, por lo tanto la sinterización disminuye mejorando la dispersión.

Esto no ocurre en los catalizadores de la serie W9, porque a un pH=9 en la solución de MTA las especies de wolframio presentes son aniones de monowolfratos y las cargas presentes en la superficie de los soportes son principalmente negativas. Entonces, las especies aniónicas de monowolfratos no se anclan fuertemente ya que las cargas negativas

del soporte las repelen, sólo pocas pueden depositarse ya que existen algunas cargas positivas. Esto provocaría que en la etapa de calcinación existiera nucleación de las especies causando una disminución en la dispersión tal que es capaz de generar cristalitas de WO_3 los cuales son difíciles de sulfurar.

En este sentido, los análisis de reflectancia difusa UV-vis mostraron mayor cantidad de especies tetraédricas que octaédricas en la serie W9 mostrando bandas a mayores energías. Contrariamente, en la serie W4 se obtuvo mayor número de especies octaédricas. Este efecto es más visible a mayores contenidos de titania.

Como ya se ha mencionado, las especies de wolframio tetraédricas son más difíciles de sulfurar que las octaédricas; entonces la serie W9 fue más difícil de sulfurar que la serie W4, lo cual concuerda con los resultados conseguidos con la técnica de TPR de los óxidos, que requirieron una mayor temperatura de reducción al aumentar el pH de impregnación. Esto se debe a que la interacción metal-soporte aumentó en las especies monoméricas de wolframio que lograron adsorberse en las relativamente pocas cargas positivas en las superficie del soporte en la serie W9. Además la existencia de cristalitas de WO_3 se reveló con la técnica de espectroscopía de Raman al mostrar una señal en 710 cm^{-1} y se confirmó con la técnica de TPR. Esta última técnica mostró picos más anchos en la serie W9 que en la W4, lo que indicó que existen cristalitas de WO_3 , formando partículas más grandes y menos dispersas, por lo tanto se requirió mayor cantidad de hidrógeno y su reducción fue más lenta (Cruz y col., 2002).

Ahora bien, en la serie W9, al variar el contenido de titania se observó que en el catalizador W-9/AT2 se tuvo una actividad ligeramente menor que en aquellos soportados en alúmina y AT10 (Tabla 5.15). Esto es provocado por el valor del PCC, dado que el soporte AT2 tiene un PCC más ácido que los soportes ricos en alúmina. A un valor de $\text{pH}=9$ en la impregnación existen más cargas negativas que positivas en su superficie, lo que provoca menor adsorción del metal. En cambio, en los soportes de alúmina y AT10, que tienen un PCC más básico, a pesar de que tienen más cargas negativas que positivas, poseen mayor número de cargas positivas que el soporte AT2 y esto ocasiona que más especies monoméricas de wolframio se depositen adecuadamente en la superficie. Sin embargo, las especies que se pueden depositar correctamente en el soporte AT2, tienen una

interacción metal-soporte moderada, lo cual causa que se tengan mayor número de especies octaédricas y temperaturas de reducción más bajas. No obstante, en los análisis de DRS UV-vis es difícil determinar esto ya que la banda del titanio puede ocultar la señal de las especies de wolframio.

En los perfiles de TPR de las muestras sulfuradas (Fig. 5.20) se mostraron que al aumentar el pH de impregnación se tuvo un comportamiento análogo a los perfiles de los precursores óxidos, es decir, que las especies presentes son más difíciles de reducir por su mayor temperatura de reducción. Ya que los catalizadores en estado óxido de la serie W9 son difíciles de reducir, se tuvo una sulfuración menor, por lo tanto, la reducción visible en los perfiles de TPR de los sulfuros se atribuyó más a la presencia de especies de wolframio oxidadas que a las sulfuradas. Particularmente en los catalizadores de ambas series soportados en AT2 se observó que, a un pH 4 hubo mayor temperatura en la reducción que en el impregnado a pH 9. Dado que existió mayor dispersión en W-4/AT2 que en W-9/AT2, la señal se asignó a la interacción metal-soporte. Las especies sulfuro en W-9/AT2 tuvieron una interacción débil metal-soporte, sin embargo, existió una menor cantidad de especies sulfuro en W-9/AT2 que en W-4/AT2, por lo tanto fue más rápido reducir dichas especies en W-9/AT2.

6.2. CATALIZADORES DE NiW SOPORTADO

6.2.1. *Influencia del níquel*

El sistema catalítico de NiW soportado en el óxido mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ sintetizado por el método sol-gel (serie NiW), mostró un efecto de promoción de hasta 30 veces respecto al sistema de wolframio soportado impregnado a pH=4 (serie W4) en la HDS del DBT debido a la incorporación del níquel. Parte de la promoción que brinda el níquel, se debe a que suscitó a la formación de especies octaédricas de wolframio en los catalizadores de alúmina y de óxidos mixtos (Fig. 5.11). En las muestras de la serie W4, se obtuvo mayor contenido de especies tetraédricas de wolframio. Sin embargo, al agregar el níquel se vio un desplazamiento del pico hacia mayores longitudes de onda, lo que indicó mayor contenido de especies octaédricas de W. Como se ha mencionado anteriormente en el capítulo V, las especies octaédricas sugieren que existiría una mejor interacción Ni-W y por lo tanto, formación de la fase NiWS. Así mismo, fue posible ver las señales del níquel en forma

octaédrica y tetraédrica en el soporte de alúmina. Al aumentar el contenido de titania estas disminuyen, ya que la titania enmascaró sus bandas, sin embargo, es notorio que las especies de Ni migran y se asocian con la alúmina y no en el óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$.

De los análisis de TPR de los precursores en estado óxido en la serie NiW, se pudo observar que hay una disminución en la temperatura de reducción, respecto a los de la serie W4 (Fig. 5.19), esto podría deberse a que el níquel se redujo fácilmente. Por esa razón, la señal comenzó a una temperatura menor e igualmente el wolframio se redujo a menor temperatura. Por lo tanto, eso significa que el níquel provocó una disminución en la interacción metal-soporte y en consecuencia que hayan especies octaédricas de W. Esto podría causar cierta aglomeración de las especies de wolframio formando partículas ligeramente más grandes. En los análisis XPS, comparando las series W4 y NiW, se pudo observar que hubo más W disponible en la superficie del sólido de la serie NiW (Tabla 5.9). Esto indica que existió mayor dispersión del wolframio, que indujo a mayor interacción metal-soporte. Sin embargo, el níquel provocó un ligero aumento en la dispersión y menor interacción metal-soporte, de tal manera que pudo formar mayor número de especies octaédricas de wolframio que en los catalizadores monometálicos.

Por otra parte, en los resultados de TPR de los catalizadores en estado sulfuro, se pudo observar un comportamiento análogo comparado con los catalizadores en estado óxido. Es decir, que la adición del níquel causó que la temperatura de reducción disminuyera. A pesar de que los perfiles de las muestras monometálicas y bimetalicas presentaron un pico principal de reducción a temperaturas mayores de los 600°C (Fig. 5.21), en los catalizadores bimetalicos la descomposición de este pico podría indicar la reducción de la fase “NiWS”.

Los análisis de XPS de las muestras sulfuradas expusieron una sulfuración menor del wolframio en la serie NiW que en la serie W4, sin embargo, es posible sugerir que se tuvo una sulfuración mayor en el sistema Ni-W ya que el níquel presentó alta sulfuración. Esto comprueba que el níquel se sulfuró primero que el wolframio, por lo tanto se pudieron tener la presencia de especies oxisulfuros. La señal en 353 eV corresponde a la fase NiWS; esto indica que el níquel ocasionó que el wolframio no se sulfurara totalmente y que la fase

NiWS tuviera una actividad mucho mayor que los sulfuros en los catalizadores no promovidos.

6.2.2. Efecto de la composición del soporte.

Los resultados de la HDS del DBT en los catalizadores de NiW soportado, mostraron un aumento en la actividad al formar el óxido mixto de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$, incrementando la velocidad de reacción inicial hasta un 25% con el aumento de titania ($\text{Al/Ti}=2$). Al igual que en los catalizadores no promovidos, este comportamiento se le atribuyó a la interacción metal-soporte, que es menor al incrementar el contenido de titania. Los espectros de UV-vis, mostraron un desplazamiento a longitudes de onda mayores en las bandas del wolframio al agregar el níquel, este efecto probablemente también ocurrió en los catalizadores con contenido de titania. Sin embargo, fue difícil de determinar esto ya que las bandas de la titania se encuentran a longitudes de ondas similares a las de wolframio. Se observaron las bandas del níquel en las muestras ricas en alúmina, y disminuyeron con el aumento de contenido de titania. Esto pudo ser debido a que el níquel interacciona directamente con el wolframio y no con el soporte, lo cual es un precursor importante para la fase NiWS.

En los resultados de los análisis de TPR de la serie NiW en estado óxido, se observó que al aumentar el contenido de la titania, la temperatura de reducción disminuyó, lo que indicó que la interacción metal-soporte disminuyó al agregar titania a la estructura de la alúmina. Esto podría dar lugar a una mayor sulfuración, sin embargo, al mismo tiempo pudo causar una menor dispersión. En los análisis de XPS se presentó que en la muestra soportada en AT2 se tuvo mayor disponibilidad de wolframio en la superficie, y la cantidad de níquel fue ligeramente mayor en la muestra NiW/AT10 (Tabla 5.9). Lo que indicó que a relativamente pequeñas cantidades de titania aumenta la interacción Ni-W ya que disminuye la interacción con la alúmina.

La sulfuración tendió a aumentar con el contenido de titania en el soporte. Esto se comprobó con la técnica de XPS. A pesar que todas las muestras de la serie NiW reportaron una sulfuración similar del wolframio, la sulfuración del níquel fue mayor en la muestra NiW/AT2, es decir, que la titania ocasionó que existiera menor interacción metal-soporte y

esto dio lugar a una mayor sulfuración del níquel y consecutivamente del wolframio. Esta sulfuración del níquel corresponde a la fase NiWS que se formó en mayor cantidad en la muestra NiW/AT2. Las relaciones atómicas exhibieron que el catalizador NiW/AT2 en estado sulfuro tuvo una relación S/(Ni+W) mayor que los otros dos catalizadores, lo que indica que existe una mayor sulfuración. Mediante la microscopía de alta resolución (HRTEM), fue posible observar que los tamaños de cristal aumentaron ligeramente con el contenido de titania en un promedio de 3 nm, contrariamente a lo que se menciona en la literatura que reporta el método de preparación del soporte por coprecipitación y en este caso se utilizó el método sol-gel. En la Tabla 5.12 se reportaron las relaciones atómicas de Ni/(Ni+W) y S/(Ni+W) calculados de los datos considerados del análisis químico EDX, que proporcionaron más información sobre la sulfuración. En estos resultados se apreció que la muestra NiW/AT2 se encontró más sulfurada que las ricas en alúmina, lo que concordó con los análisis de XPS. Finalmente, se pudo notar que el catalizador NiW/AT2 presentó un ligero aumento en el número de láminas apiladas respecto a las otras dos muestras ricas en alúmina. Esto fue de acuerdo con una mayor relación de selectividades HID/DSD obtenidas en la reacción de HDS de DBT sobre esta muestra.

Considerando los resultados de TPR en estado sulfuro, esto se vincula con una disminución de la interacción metal-soporte en los catalizadores soportados en el óxido mixto Al₂O₃-TiO₂ con respecto al catalizador NiW/Al. Asimismo, el ancho de las señales de estos análisis aumentó con el contenido de titania en el soporte, lo cual puede indicar aumento en el tamaño de las partículas así como su abundancia. De esta manera la descomposición exhibió de manera más clara la segregación de las fases al aumentar el contenido de titania. Como consecuencia de una interacción metal-soporte débil, ambos catalizadores conteniendo titania mostraron un mayor grado de sulfuración respecto al catalizador soportado en alúmina, así como lo interpretado en los resultados de XPS.

En el catalizador de NiW/AT2 se presentó una selectividad mayor hacia la ruta de hidrogenación respecto al catalizador NiW/Al. Esto podría deberse al efecto de la titania en el carácter ácido que tienen las vacantes en la fase activa. Mediante la caracterización de TPD de amoníaco en las muestras sulfuradas se encontró que los sitios ácidos débiles aumentan con el contenido de titania, así como mayor cantidad de sitios ácidos fuertes en el

catalizador soportado en alúmina, sin embargo estos análisis no brindan información del tipo de centros ácidos. No obstante, para lograr una mayor hidrogenación, Bataille y col. mencionan que se requiere al menos una vacante para adsorber un átomo de hidrógeno con carácter hidruro y un átomo de S^{2-} vecino para adsorber un átomo de hidrógeno como protón (Bataille y col., 2000). Sin embargo, también se puede proponer que los grupos $-SH$ no presentan el mismo carácter ácido dependiendo en la localización de los átomos de azufre en la superficie del sulfuro (Breysse y col., 2001). La capacidad para adsorber el protón en la fase activa soportada en titania puede deberse un incremento en la electronegatividad del wolframio causada por la transferencia de electrones de la banda de conducción del ion Ti^{4+} a la banda de conducción del W. Este sitio con el hidrógeno adsorbido tiene carácter ácido de Bronsted. Probablemente exista mayor número de sitios ácidos tipo Bronsted que Lewis con fuerza débil y media en los catalizadores con contenido de titania que en alúmina pura. Huirache y col., mencionan que sitios ácidos fuertes en su mayoría son sitios ácidos Lewis que son sitios coordinadamente insaturados responsables de la desulfuración directa (Huirache y col., 2009).

Para estudiar la desactivación de los catalizadores promovidos los catalizadores usados después de reacción de HDS de DBT fueron estudiados por HRTEM y TPO/TGA. Los resultados de HRTEM de los catalizadores usados, mostraron que no existe sinterización ya que no se apreciaron gránulos grandes. Igualmente, se pudo ver un ligero decremento del número de apilamiento de los catalizadores usados en reacción, lo cual sugiere un cambio en la orientación de las láminas de WS_2 . Además el apilamiento de las láminas disminuyó después de la reacción, lo que sugiere que apilamientos grandes son más activos. Ya que se tuvieron apilamientos mayores en las muestras con titania, se puede decir que los apilamientos de 3 y 4 láminas son más activos y por lo tanto, pueden desactivarse más rápidamente que los apilamientos menores. Las partículas de WS_2 orientadas paralelamente a la dirección del haz de electrones (enlazadas en el borde) se transforman a un enlace basal con el soporte y los sitios de borde en los clusters de WS_2 enlazados en el borde, que son perpendiculares a la superficie del soporte, pueden tener una interacción metal-soporte relativamente baja, en comparación con los cluster de WS_2 enlazados basalmente con el soporte.

Esto está en acuerdo con los análisis TPO ya que se observó que la modificación del soporte con titanía da lugar a un incremento en la estabilidad de las fases en estado sulfuro. Igualmente, las muestras después de reacción exhibieron menos de 5% de coque formado en la HDS del DBT. Sin embargo, debido a que la oxidación del coque ocurrió a diferentes temperaturas, disminuyendo conforme el aumento de titanía, puede indicar que existió más coque polimerizado en el catalizador NiW/Al. Este coque polimerizado pudo formarse debido a que el catalizador NiW/Al presentó mayor número de sitios ácidos fuertes que NiW/AT2, esto a tiempos mucho mayores de reacción podrían provocar desactivación por formación excesiva de coque en los sitios activos.

El hecho de que el contenido de coque sea muy bajo no lo excluye de la posibilidad que el coque pueda tener influencia en la desactivación, si se deposita selectivamente en los sitios activos. La Figura 6.1 exhibe la relación de la velocidad de reacción inicial respecto al número de sitios ácidos fuertes.

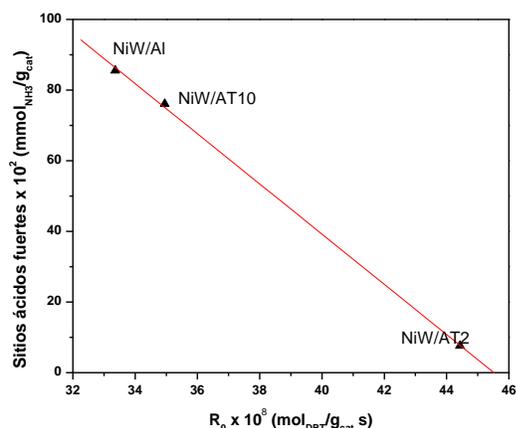


Figura 6.1. Relación de velocidad de reacción con la acidez fuerte de las muestras de NiW sulfuradas a 350°C.

Se puede observar que en la Figura 6.1 hay un incremento en la velocidad de reacción inicial con la disminución de sitios ácidos fuertes, los cuales son menores en el catalizador NiW/AT2. Estos sitios ácidos fuertes posiblemente jueguen un papel de cracking del solvente produciendo coque. Se ha visto que catalizadores soportados en carbono presentan desactivaciones reducidas por deposición de coque debido a la poca acidez que brinda el soporte de carbono (Stanislaus y col., 2001). Por lo tanto, el

catalizador NiW/AT2 presentaría una menor deposición de coque y por lo tanto menor desactivación que el catalizador NiW/Al.

Vogelaar y col., mencionan que el coque no se deposita preferencialmente en los sitios activos sino en el soporte inerte y que el envenenamiento por coque solo juega un rol menor en la desactivación (Vogelaar y col., 2007). Sin embargo, también mencionan que esto no excluye a la fase activa de sufrir desactivaciones irreversibles debido a coque depositado en la fase activa. Pero por otro lado hay que recordar que en el soporte de óxido mixto se presenta mayor longitud de las láminas que son más activas que las de la alúmina, así como mayor estabilidad de las fases sulfuro. Así entonces, se puede sugerir que la desactivación probablemente podría deberse primeramente al cambio en la orientación y la disminución en la longitud de las láminas y en menor medida la desactivación por coque. Así, no se descarta la posibilidad de que la fase activa depositada en el soporte de alúmina por su alta acidez fuerte se envenene con coque.

CONCLUSIONES

*“Es mejor saber después de haber pensado y discutido
que aceptar los saberes que nadie discute para no tener que pensar.”*

-Fernando Sabater-

En este trabajo se estudió el efecto de la composición del soporte en catalizadores de wolframio soportado en $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ impregnado a $\text{pH}=4$ y la génesis de sus especies de wolframio depositadas. Se encontró que al aumentar la cantidad de titania en el soporte:

- Existió incremento de las especies octaédricas de wolframio respecto a las tetraédricas debido a las interacciones de las especies aniónicas del wolframio con el soporte.
- Se presentó menor interacción de la fase activa depositada con el soporte. Por lo tanto las especies octaédricas de wolframio fueron más fáciles de reducir que las tetraédricas.
- Hubo un incremento en actividad en la HDS del DBT respecto al de alúmina pura debido a la mayor sulfuración de las especies.
- La temperatura de sulfuración de 350°C en el catalizador soportado en AT2, proporcionó un aumento en la actividad respecto a 400°C de sulfuración, debido a que la interacción metal-soporte moderadamente baja que suscitó a una sulfuración mayor.

Asimismo se estudió el efecto de dos pH de impregnación típicos en la génesis de las especies de W sobre soportes de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ y se encontró que:

- Existe incremento la actividad catalítica de la HDS de DBT a $\text{pH}=4$ respecto a $\text{pH}=9$ de impregnación.

- El pH de impregnación básico provocó que las especies de wolframio no se anclaran en el soporte y formaran cristalitas de WO_3 durante la calcinación causado por el PCC de los soportes.
- A pH=9 de impregnación se obtuvo un incremento en la formación de especies tetraédricas de wolframio, las cuales son difíciles de reducir.
- En pH=9 la modificación del soporte con titania no mostró beneficios para la reacción ya que también se forman cristalitas de WO_3 difíciles de sulfurar.

Al agregar níquel a los catalizadores de wolframio impregnados a pH=4 soportado en alúmina y Al_2O_3 - TiO_2 se encontró que:

- Hubo incremento en la actividad de la HDS del DBT de 30 veces al promover la fase activa de wolframio con níquel.
- Este efecto de sinergia del níquel se debería a una disminución en la interacción del wolframio con el soporte dando lugar a la formación de la fase NiWS como lo mostraron los resultados de caracterización.
- El níquel brindó más sitios coordinadamente insaturados que aumentaron la velocidad de reacción hacia la ruta de DSD y con ello la velocidad promedio de la reacción.

Además en los catalizadores de NiW también se estudió el efecto de la composición del soporte y su desactivación aumentando el contenido de titania en los soportes de alúmina y se concluyó que:

- Al aumentar el contenido de titania en el soporte, se incrementó la actividad 25% respecto al catalizador de alúmina pura en la HDS del DBT.
- Hubo una mayor sulfuración y mayor formación de la fase NiWS debido a una disminución en la interacción metal-soporte en el soporte de AT2 respecto al de alúmina.
- La mejora en la sulfuración dio lugar a mayor apilamiento y láminas ligeramente más largas en el catalizador de NiW/AT2 que en NiW/Al.

- La adición de titanía al soporte provocó un incremento en la ruta de hidrogenación en la HDS del DBT, debido a que la acidez del catalizador ocasionó que se formaran grupos –SH y mayor número de vacantes para hidrosulfuración.
- El cambio en la orientación de las láminas produjo desactivación del catalizador.
- La titanía en el soporte brinda mayor estabilidad de las fases sulfuro disminuyendo su desactivación.
- A pesar que la desactivación por coque ocurre en menor medida, la titanía provocó que los sitios ácidos fuertes disminuyeran y se produjera menor cracking y envenenamiento por coque.

REFERENCIAS

A

Altamirano Sánchez, E., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, México, (2005).

Altamirano, E., de los Reyes, J.A., Murrieta, F., Vrinat, M., *Cat. Today*, 133-135 (2008) 292-298.

Anik, M., *Corrosion Science* 48, (2006), 4158-4173.

B

Barrera, M.C., Viniegra, M., Escobar, J., Vrinat, M., de los Reyes, J.A., Murrieta, F., García, J., *Cat. Today* 98 (2004) 131-139.

Barton, D.G., Shtein, M., Wilson, R.D., Soled, S.L., Iglesia, E., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 630 – 640.

Benítez Patricio, A., Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, (1992).

Benítez, V.M., Querini, C.A., Fígoli, N.S., *Appl. Cat. A: Gen.* 252 (2003) 427-436.

Besenbacher, F., Brorson, M., Clausen, B.S., Helveg, S., Hinnemann, B., Kibsgaard, J., Lauritsen, J.V., Moses, P.G., Norskov, J.K., Topsoe, H., *Cat. Today* 130 (2008) 86-96.

Breyse, M., Afanasiev, P., Geantet, C., Vrinat, M., *Cat. Today* 86 (2003) 5.

Breyse, M., Bachelier, J., Bonnelle, J.P., Cattenot, M., Cornet, D., Décamp, T., Duchet, J.C., Durand, R., Engelhard, P., Frety, R., Gachet, C., Geneste, P., Grimblot, J., Gueguen, C., Kasztelan, S., Lacroix, M., Lavalley, J.C., Leclercq, C., Moreau, C., De Mourgues, L., Olivé, J.L., Payen, E., Portefaix, J.L., Toulhoat, H., Vrinat, M., *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96, 829 (1987).

Breysse, M., Cattenot, M., Decamp, T., Frety, R., Gachet, C., Lacroix, M., Leclercq, C., de Mourgues, L., Portefaix, J.L., Vrinat, M., Houari, M., Grimblot, J., Kazstelan, S., Bonnelle, J.P., Housni, S., Bachelier, J., Duchet, J.C., *Cat. Today*, 4, (1988) 39-55.

Breysse, M., Geantet, C., Afanasiev, P., Blanchard, J., Vrinat, M., *Cat. Today* 130 (2008) 3-13.

Broderick, D.H., Gates, B.C., *AIChE Journal*, 27 (1981), 663.

C

Candia, R., Sorensen, O., Villadsen, J., Topsøe, N., Clausen, B.S., Topsøe, H., *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 93, (1984), 763.

Cruz, J., Avalos-Borja, M., López Cordero, R., Bañales, M.A., Fierro, J.L.G., Palacios, J.M., López Agudo, A., *Appl. Cat. A* 224 (2002) 97-110.

D

Daage, M., Chianelli, R.R., Structure–function relations in molybdenum sulfide catalysts: the “Rim-Edge” model, *J. Catal.* 149 (1994) 414.

Denney, R.C., Sinclair, R., “UV-Vis Spectroscopy” Ed. ACOL 1993, London, UK.

Díaz de León, J.N., Picquart, M., Villarroel, M., Vrinat, M., Gil Llambias, F.J., Murrieta, F., de los Reyes, J.A., *J. of Mol. Cat. A: Chemical* 323, (2010), 1-6.

Díaz de León, J.N., Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (2007).

Duan, A., Li, R., Guiyuan, J., Gao, J., Zhao, Z., Wan, G., Zhang, D., Huang, W., Chung, K.H., *Cat. Today* 140, (2009), 187-191.

Duan, A., Wan, G., Zhao, Z., Xu, C., Zheng, Y., Zhang, Y., Dou, Bao, X., Chung, K., *Cat. Today* 119 (2007) 13.

E

Egorova, M., Prins, R., *Journal of Catalysts* 225 (2004) 417-427.

Escobar Aguilar, J., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (2001).

- Escobar, J., de los Reyes, J.A., Viveros, T., Appl. Cat. A: Gen 253 (2003) 151 – 163.
- Escobar, J., de los Reyes, J.A., Viveros, T., Ind. & Eng. Chem. Res. 39 (2000), 666-672.
- Esquivel, G.M., Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Cat. Today (2009), doi: 10.1016/j.cattod.2009.04.005.

F

- Fan, Y., Bao, X., Wang, H., Chen, C., Shi, G., J. Cat. 245 (2007), 477-481.
- Farag, H., Whiterhurs, D.D., Sakanishi, K., Mochida, I., Catal. Today 50 (1999) 49.
- Ferdous, D., Bakhshi, N.N., Dalai, A.K., Adjaye, J., Appl. Cat. B: Environmental 72, (2007), 118-128.
- Furimsky, E., Appl. Cat. A: General 171 (1998) 177-206.

G

- Gachet, C., Breysse, M., Cattenot, M., Decamp, T., Frety, R., Lacroix, M., de Mourgues, L., Portefaix, J.L., Vrinat, M., Duchet, J.C., Housni, S., Lakhdar, M., Tilliette, M.J., Bachelier, J., Cornet, D., Engelhard, P., Gueguen, C., Toulhoat., H., Cat. Today 4 (1988) 7-22.
- Galindo Esquivel, I.R., Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, (1999).
- García Pawelec, B.T., Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, (1994).
- Girgis, M.J., Gates, B.C., Ind. Eng. Chem. Res., 30, (1991), 2021.
- Grimblot, J., Gengembre, L., Huysser, A.D., J. Elec. Spec. Rel. Phen. 52 (1990) 485.
- Guevara-Lara, A., Bacaud, R., Vrinat, M., Appl. Cat. A: General, 328, 2, (2007), 99-108.
- Guo, H., Sun, Y., Prins, R., Cat. Today 130 (2008) 249-253.
- Gutiérrez-Alejandre, A., Ramírez, J., Jiménez-del Val, I., Peñuelas-Galaz, M., Sánchez-Neri, P., Torres-Mancera, P., Cat. Today 107-108 (2005) 879-884.

H

- Helveg, S., Lauritsen, J.V., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Norskov, J.K., Clausen, B.S., Topsoe, H., Besenbacher, F., Phys. Rev. Lett. 84 (2000) 951.

Hensen, E.J.M., van der Meer, Y., van Veen, J.A.R., Niemantsverdriet, J.W., Appl. Cat. A: General 322, (2007), 16-32.

Hoffman, S., Norberg, S.T., Yoshimura, M., J. of Solid State Chem. 178 (2005) 2897.

Houalla, M., Nag, K., Sapre, A.V., Broderick, D.H. y Gates, B.C., AIChE Journal, 24 (1978) 1015.

Huang, Y., White, A., Walpole, A., Trimm, D.L., Appl. Of Cat. A: General 56 (1989), 177-186.

Hurst, N.W., Gentry, S.J., Jones, A., Catal. Rev. 24 (2), (1982), 233-309.

I

Ishihara, A., Dumeignil, F., Lee, L., Mitsuhashi, K., Qian, E.W., Kabe, T., Appl. Cat. A: General 289 (2005), 163-173.

IUPAC. Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). Compiled by A. D. McNaught and A. Wilkinson. Blackwell Scientific Publications, Oxford (2006).

K

Kabe, T., Qian, W., Funato, A., Okoshi, Y., Ishihara, A., Phys. Chem. 1 (1999) 921.

Kameoka, T., Yanase, H., Nishijima, A., Appl. Catal. A 123, (1995) 217.

Kelly, S.D., Yang, N., Mickelson, G.E., Greenlay, N., Karapetrova, E., Sinkler, W., Bare, S.R., J. of Cat. 263 (2009) 16-33.

Klimova, T., Lizama, L., Amezcua, J.C., Roquero, P., Terrés, E., Navarrete, J., Domínguez, J.M., Cat. Today 98 (2004) 141 – 150.

Knözinger H., Ratnasamy, P., Catal. Rev.-Sci. Eng. 17 (1987) 31.

Koutsospyros, A., Braidia, W., Christodoulatos, C., Dermatas, D., Strigul, N., J. of Hazardous Mat. 136, (2006), 1-19.

L

Lahousse, C., Mauge, F., Lavalley, J., Bachelier, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 91 (17) (1995) 907.

Lauritsen, J.V., Helveg, S., Laegsgaard, E., Stensgaard, I., Clausen, B.S., Topsoe, H., Besenbacher, F., *J. Catal.* 197 (2001) 1.

Livage, J., Henry, M., Sanchez, C., 18 (1988) 259.

Lizama, L., Klimova, T., *Appl. Cat. B: Environmental*, 82 (2008) 139-150.

Lozano-Hernández, G., Lozada-Ascencio, E.M., Guevara-Lara, A., *Rev. Mex. Ing. Quim.* 53, (2006), 311-320.

M

Maity, S.K., Ancheyta, J., Soberanis, L., Alonso, F., Llanos, M.E., *Appl. Cat A: General* 244 (2003), 141-153.

Mangnus, P.J., Bos, A., Moulijn, J.A., *J. Catal.* 146, (1994), 437-448.

Monterra, C., Magnacca, G., *Cat. Today* 27 (1996) 497-532.

Montesinos Castellanos, A., Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana - Iztapalapa, (2002).

Montoya, J.A., del Ángel, P., Viveros, T., *J. of Materials Chem.*, 11 (2002), 944-950.

Montoya, J.A., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (1996).

N

Nag, N.K., Fraenkel, D., Moulijn, J.A., Gates, B.C., *J. of Catal.* 66 (1980) 162.

Nakabayashi, H., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 65, (1992), 914.

Navarro Yerga, R.M., Tesis Doctoral, Instituto de Catálisis y Petroleoquímica, (1998).

Norma Estadounidense EPA-HQ-OAR-2005-0047

Norma Europea Directiva 2003/17/CE

Norma Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005

Núñez Correa, S., Tesis Doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, México, (2010).

O

Ouaffi, D., Mauge, F., Lavalley, J.C., Payen, E., Kasztelan, S., Houari, M., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., *Cat. Today* 4 (1988) 23-37.

P

- Pawelec B., Fierro, J.L.G., Montesinos, A., Zepeda, T.A., Appl. Cat. B: Environmental 80, (2008), 1-14.
- Pawelec B., Mariscal, R., Navarro, R.M., van Bokhorst, S., Rojas, S., Fierro, J.L.G., Appl. Cat. A: General 225 (2002), 223-237.
- Pawelec, B., Castaño, P., Zepeda, T.A., Appl. Surface Science, 254 (2008) 4092-4102.
- Payen, E., Kasztelan, S., Grimblot, J., Bonnelle, J.P., Cat. Today 4 (1988) 57.
- Peri, J.B., J. Phys. Chem. 69, (1965), 231.
- Pophal, C., Kamdea, F., Hoshino, K., Yoshinaka, S., Segawa, K., F. Kameda, K. Hoshino, S. Yoshinaka, K. Segawa. Cat. Today 39 (1997), 21-32.
- Pourbaix, M., Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE International, Cebelcor, 1974.
- Prada Silvy, R., López, F., Romero, Y., Reyes, E., León, V., Galiasso, R., Preparation of Catalysts VI, (1995) 281-290.

R

- Ramírez, J., Cedeño, L., Busca, G., J. Catal 184, (1999) 59.
- Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., Catal. Today 43 (1998) 123.
- Ramírez, J., Gutiérrez-Alejandre, A., J. Catal. 170 (1997) 108.
- Ramírez, J., Macías, G., Cedeño, L., Gutiérrez-Alejandre, A., Cuevas, R., Castillo, P., Catal. Today 98 (2004) 19.
- Ramírez, J., Ruíz, L., Cedeño, L., Harle, V., Vrinat, M., Breyse, M., Appl. Cat. A: General 93 (1993), 163-180.
- Reinhoudt, H.R., Boons, C.H.M., van Langeveld, A.D., van Veen, J.A.R., Sie, S.T., Moulijn, J.A., Appl. Cat. A 207 (2001) 25.
- Reinhoudt, H.R., Crezee, E., van Langeveld, A.D., Kooyman, P.J., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A., J. Catal. 196 (2000) 315.
- Reinhoudt, H.R., Troost, R., van Lageveld, A.D., Sie, S.T., van Veen, J.A.R., Moulijn, J.A., Fuel Proc. Tech. 61 (1999), 133-147.

Reinhoudt, H.R., van Langeveld, A.D., Mariscal, R., de Beer, V.H.J., van Veen, J.A.R., Sie, S.T., Moulijn, J.A., *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions*. 263-271.

Robinson, W.R.A.M., van Veen, J.A.R., de Beer, V.H.J., van Santen, R.A., *Fuel. Process. Tech.* 61 (1-2), (1999), 103.

S

Saih, Y., Segawa, K., *Studies in surface Science and Catal.* 145 (2003) 311-314.

Satterfield, C.N., “*Catalysis in Industrial Practice*”, McGraw-Hill, 2nd Ed. (1991).

Scheffer, B., Mangnus, P.J., Moulijn, J.A., *J. Catal.* 121, (1990), 18.

Scheffer, B., Molhoek, P., Moulijn, J.A., *Appl. Catal.* 46 (1989), 11-30.

Shyamal, K. Bej, Samir, K. Maity and Uday, T. Turaga, *Energy & Fuels*, 18 (5). (2004).

Signal, G.H., Espino, R.L., Sobel, J.E., Huff, G.A., *J. Catal.*, 67, (1981), 457.

Soares, R.W., Menezes, V.J., Fonseca, M.V.A., Dweck, J., *J. Thermal Analysis*, 49 (1997) 657.

Stanislaus, A., Marafi, A., Rana, M.S., *Catal. Today* (2010) doi:10.1016/j.cattod.2010.05.011.

Sun, M.Y., Burgi, T., Cattaneo, R., van Langeveld, D., Prins, R., *J. Catal.* 201 (2001) 258.

T

Tanabe, K., Misono, M., Ono, Y., Hattori, H., “*New solid acids and bases: their catalytic properties*”, p 5-91 (1989).

Topsoe, H., Clausen, B.S., Massot, F.E., “*Hydrotreating Catalysis*” Ed. Springer (1996).

Topsoe, H., Hinnemann, B., Norskov, J.K., Lauritsen, J.V., Besenbacher, F., Hansen, P.L., Hytoft, G., Egeberg, R.G., Knudsen, K.G., *Cat. Today* 107-108 (2005) 12.

Topsoe, H., Knudsen, K.G., Byskov, L., Norskov, J.K., Clausen, B.J., *Science and Tech in Catal.* (1998) 13-22.

Topsoe, N.Y., Sogaard-Andersen, P., Cooper, B.H. y Hannerup, P.N., “*Topsoe Process for improving Diesel Quality. Reducing Aromatics in Diesel Fuels*”, p. 1-16 (1992).

Topsoe, N.Y., Topsoe, H., *J. Catal.*, 84, (1983), 386.

V

Venezia, A.M., Murania, R., La Parola, V., Pawelec B., Fierro, J.L.G., Appl. Cat. A: General, (2010), doi:10.1016/j.apcata.2010.06.001.

Vermaire, D.C., van Berge, P.C., J. Catal. 116 (1989) 309.

Vissenberg, M.J., van der Meer, Y., Hensen, E.J.M., de Beer, V.H.J., van der Kraan, A.M., van Santen, R.A., van Veen, J.A.R., J. Catal. 198 (2001) 151.

Vogelaar, B.M., Steiner, P., van der Zijden, F., van Langeveld, A.D., Eijsbouts, S., Moulijn, J.A., Appl. Cat. A: Gen. 318 (2007) 28-36.

Vrinat, M.L., Appl. Catal., 6, (1983), 137.

W

Wachs, I.E., Kim, T., Ross, E.I., Catal. Today 116 (2006) 162-168.

Wagner, C.D., Riggs, W.M., Davis, L.E., Moulder, J.F., Mullenberg, G.E., "Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy", Perkin-Elmer Corp., 1979, USA.

Ward, D.A., Ko, E.I., Ind. & Eng. Chem. Res. 34 (1995), 421-433.

Z

Zepeda, T.A., Pawelec, B., Fierro, J.L.G., Halachev, T., Appl. Catal. B: Environmental 71 (2007) 223.

Zou, H., Lin, Y.S., Appl. Cat. A: General 265 (2004) 35.

Zuo, D., Li, D., Nie, H., Shi, Y., Lacroix, M., Vrinat, M., J. Molecular Cat. A: Chemical 211 (2004), 179-189.

Zuo, D., Vrinat, M., Nie, H., Maugé, F., Shi, Y., Lacroix, M., Li, D., Cat. Today 93-95 (2004) 751-760.

APÉNDICE A

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA MEDIANTE CROMATOGRAFÍA.

Los cromatogramas obtenidos sirven para calcular la cantidad de productos y reactivos en la reacción y a partir de ahí obtener la conversión de la reacción.

$$X_A = \frac{\sum A_B}{\sum(A_B + A_A)} \quad \text{A.1}$$

Donde A_A corresponde al área bajo la curva del reactivo (DBT ó 4,6-DMDBT) y A_B es el área bajo la curva del producto B.

Así mismo, se calculó el rendimiento con la siguiente ecuación.

$$R_A = \frac{A_B \times 100}{\sum(A_{\text{productos}} + A_A)} \quad \text{A.2}$$

Donde R_A es el rendimiento de la reacción. De manera similar, se calculó la selectividad del producto i de la siguiente manera:

$$S_i = \frac{A_B \times 100}{\sum A_{\text{productos}}} \quad \text{A.3}$$

APÉNDICE B

EVALUACIÓN CATALÍTICA EN UN REACTOR BATCH

Se ha observado que las HDS del DBT y del 4,6-DMDBT siguen una cinética de pseudo primer orden con respecto a la concentración de estos mismos. Así mismo, la ecuación que describe la velocidad de desaparición del reactivo por cualquier ruta (DSD y HID) se puede expresar en función de las especies adsorbidas en la superficie del catalizador.

$$r_{react} = k_{HID}C_{react}C_{H_2} + k_{DSD}C_{react}C_{H_2}. \quad \text{B.1}$$

Donde r_{react} es la velocidad de consumo del DBT o 4,6-DMDBT y C_{react} y C_{H_2} son las concentraciones de las especies adsorbidas. Factorizando las constantes y se consideran expresar en una sola constante global la ecuación B.1 se simplifica de la siguiente manera.

$$r_{react} = k_{HDS}C_{react}C_{H_2}. \quad \text{B.2}$$

Ahora bien, el modelo cinético para la HDS de DBT y el 4,6-DMDBT puede formularse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood (Kabe y col., 1983). Esto ocurre bajo la suposición de que la velocidad de reacción superficial es el paso controlante en la reacción y de que la constante de velocidad de hidrogenación individual del bifenil (BF) es muy baja y, en presencia de los compuestos presentes en la HDS del DBT, lo es aún más (Farag y col., 1999).

$$r_{react} = \frac{k_{react}K_{react}C_{react}}{1+K_{H_2S}C_{H_2S}+K_{react}C_{react}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1+K_{H_2}C_{H_2}} \quad \text{B.3}$$

Donde r_{react} es la velocidad de consumo del reactivo; k_{react} es la constante global de consumo del reactivo; K_{react} , K_{H_2S} y K_{H_2} son las constantes de equilibrio de adsorción del reactivo, H_2S y H_2 , y C_{react} , C_{H_2S} y C_{H_2} son sus concentraciones correspondientes.

La ecuación B.3 puede simplificarse asumiendo que no existe inhibición por el ácido sulfhídrico, el hidrógeno se encuentra en exceso y por lo tanto $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ y como el DBT o el 4,6-DMDBT están en concentraciones muy bajas $K_{react}C_{react} \ll 1$. Así, la simplificación daría lugar a un producto de la constante global de consumo del reactivo por la constante de equilibrio del reactivo, este producto también se simplifica en una constante total.

$$r_{react} = k_T C_{react} \quad \text{B.4}$$

Ahora bien en un reactor batch:

$$r_{react} = -\frac{dc_{react}}{dt} = k_T C_{react} \quad \text{B.5}$$

Conociendo la concentración al inicio de la reacción, al integrar la ecuación B.5 se obtiene:

$$-\ln(1 - X_{react}) = k_T t \quad \text{B.6}$$

Donde X_{react} es la conversión del DBT o del 4,6-DMDBT, t es el tiempo de reacción y k_T la constante de velocidad de pseudo primer orden.

La velocidad de reacción inicial y la constante de velocidad se evaluaron a partir de los primeros puntos experimentales obtenidos a una hora de comenzada la reacción.

APÉNDICE C

TERMODINÁMICA DE LA REACCIÓN

DE HDS DE DBT

El estudio termodinámico de la reacción de HDS de DBT, ha de realizarse teniendo en cuenta dos reacciones implicadas, por lo que la estimación de las propiedades termodinámicas se ha llevado a cabo individualmente para cada una de estas reacciones: desulfuración directa del DBT e hidrogenación del BF.

Los valores de las constantes de equilibrio y entalpías de reacción en función de la temperatura para las dos reacciones consideradas, se ha calculado siguiendo la metodología convencional de la termodinámica. Para el cálculo de la constante de equilibrio en función de la temperatura se utilizaron las siguientes ecuaciones:

$$\Delta H^\circ = \Delta H^{298} + \int_{298}^T \Delta C_p dt. \quad \text{C.1}$$

Dónde:

$$\Delta C_p^\circ = \sum \nu_j C_p^j. \quad \text{C.2}$$

Además de:

$$\int_{298}^{T_2} d \ln K = \int_{298}^{T_2} \frac{\Delta H^\circ}{RT^2}. \quad \text{C.3}$$

De la ecuación C.3 se deriva para el cálculo de la constante de equilibrio es necesario conocer previamente la constante de equilibrio a una temperatura de referencia y por tanto, la energía libre de Gibbs a esa temperatura de referencia ya que, según la ecuación C.4 la constante de equilibrio a una temperatura dada viene proporcionada por:

$$K_p(T) = \exp\left(-\frac{\Delta G^\circ(T)}{RT}\right). \quad \text{C.4}$$

Los valores correspondientes a los calores específicos, entalpías y energías libres de formación estándar, para cada una de las moléculas implicadas en las diferentes reacciones, se estiman siguiendo la metodología de Joback (Cengel, 2006).

Para realizar los cálculos correspondientes a las concentraciones y conversiones de equilibrio en función de la temperatura, para el caso específico de las alimentaciones y condiciones de operación, se expresan las constantes de equilibrio como:

$$K = K_x P^{\Delta \Sigma \nu} \quad \text{C.5}$$

Donde $\Delta \Sigma \nu$ significa la variación de coeficientes estequiométricos de la reacción.

$$K_x = \frac{X_{BF} X_{H_2S}}{X_{DBT} X_{H_2}^2} \quad \text{C.6}$$

Donde Xi son las fracciones molares de los productos y reactivos.

En la reacción secuencial de HDS del DBT, la primera de las reacciones se corresponde con al DSD del DBT, obteniéndose como productos BF y H₂S. Los resultados correspondientes a la estimación, según el método de Joback (Perry, 2008) de las propiedades termodinámicas de los productos y reactivos implicados en la reacción se recogen en la Tabla C.1.

Tabla C.1. Entalpías de formación (298 K), energías libres de formación (298 K) y variación del calor específico con la temperatura para los compuestos implicados en la DSD del DBT.

	ΔH_f° (kJ/mol)	ΔG_f° (kJ/mol)	a	b	c	d
DBT	309.8	388.2	-71.35	1.08	1.64×10^{-4}	3.29×10^{-7}
H₂	0	0	27.14	9.27×10^{-3}	7.64×10^{-5}	7.64×10^{-9}
BF	188.2	280.3	-97.07	1.1	-8.85×10^{-4}	2.79×10^{-7}
H₂S	-20.2	-33.1	31.94	1.43×10^{-3}	2.43×10^{-5}	-1.17×10^{-8}

* $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (J/mol K)

Entalpía estándar de reacción:

$$\Delta H = -157367 + 60.5 T + 5.4 \times 10^{-3} T^2 - 3.325 \times 10^{-4} T^3 - 1.992 \times 10^{-8} T^4 \left(\frac{J}{mol}\right).$$

Constante de equilibrio:

$$\ln K_p = -46.46 + \frac{1897}{T} + 7.28 \ln T + 6.5 \times 10^{-4} T - 1.99 \times 10^{-5} T^2 - 7.7 \times 10^{-10} T^3.$$

Las ecuaciones anteriores junto con las ecuaciones C.5 y C.6 permiten el cálculo de la composición de equilibrio así como la entalpía de reacción a la temperatura, conocidos previamente los valores de las constantes de equilibrio. En la Tabla C. 2 se resumen los resultados obtenidos con las mismas para la temperatura de reacción que es 320 °C (593 K), utilizado en la presente investigación.

Tabla C.2. Termodinámica de la reacción de DSD de DBT a 320 °C.

Temperatura (K)	ΔH° (kJ/mol)	Ln K_p
593	-191.3	25.3

Como se observa en la Tabla C.2 la reacción de DSD del DBT es una reacción exotérmica, irreversible a la temperatura de reacción.

La segunda reacción implicada en la HDS del DBT es la hidrogenación consecutiva del BF formado en la DSD del DBT. Los resultados correspondientes a esta reacción bajo condiciones experimentales empleadas, se resumen en las tablas C.3 y C.4.

Tabla C.3. Entalpías de formación y energías libres de formación (298 K) y variación del calor específico para los compuestos implicados en la hidrogenación de bifenil.

	ΔH°_f (kJ/mol)	ΔG°_f (kJ/mol)	a	b	c	d
BF	182.2	280.3	-97.07	1.1	1.64×10^{-4}	2.79×10^{-7}
H₂	0	0	27.14	9.27×10^{-3}	7.64×10^{-5}	7.64×10^{-9}
CHB	-0.16	187	-107.5	1.2	-7.4×10^{-4}	1.66×10^{-7}

* $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$ (J/mol K)

Entalpía estándar de reacción:

$$\Delta H = -158422 - 91.88 T + 3.1 \times 10^{-2} T^2 - 3.43 \times 10^{-5} T^3 - 3.397 \times 10^{-8} T^4 \left(\frac{J}{mol} \right).$$

Constante de equilibrio:

$$\ln Kp = 35.4 + \frac{19054}{T} - 11.05 \ln T + 3.79 \times 10^{-3} T + 2.06 \times 10^{-6} T^2 - 1.3 \times 10^{-9} T^3.$$

Tabla C.4. Termodinámica de la reacción de hidrogenación de bifenil.

Temperatura (K)	ΔH (kJ/mol)	Ln Kp
593	-198.8	-0.3

Los resultados muestran que la hidrogenación del BF es una reacción exotérmica con su valor de constante de equilibrio próximo a la unidad. Sin embargo, la elevada presión (800 psi = 5.5 MPa) y alta concentración de H₂ usadas, hacen que la extensión de la reacción sea prácticamente completa, no existiendo limitaciones para la conversión total de los reactantes.

ABREVIATURAS

4,6-DMDBT	4,6-Dimetildibenzotiofeno
Al	Aluminio
Al ₂ O ₃	Oxido de aluminio
AT10	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ en relación molar Al/Ti=10
AT2	Al ₂ O ₃ -TiO ₂ en relación molar Al/Ti=2
BCH	Biciclohexil
BET	Brunauer-Emmet-Teller
BF	Bifenilo
BJH	Barret-Joyner-Halenda
CHB	Ciclohexilbenceno
cm	Centímetros
Co	Cobalto
CoMo	Sistema catalítico formado por Co y Mo soportado desulfurante
CoMoS	Sistema activo formado por Co, Mo y S
DBT	Dibenzotiofeno
DMBCH	3,3'-dimetilbiciclohexil
DMBF	3,3-dimetil bifenil
DSD	Desulfuración directa
DTP	Distribución de tamaño de poro
EDX	Energía de dispersión por emisión de rayos-X
FTIR	Espectroscopia en infrarrojo por transformada de Fourier
h	Horas
H ₂	Hidrógeno molecular
H ₂ S	Ácido sulfhídrico
HDA	Hidrodearomatización
HDM	Hidrodesmetalización
HDN	Hidrogenación
HDO	Hidroxidación
HDS	Hidrodesulfuración
HDT	Hidrotratamiento
HHDBT	1,2,3,4,10,11-hexahidrodibenzotiofeno
HID	Hidrogenación directa
HRTEM	Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución
IEP	Punto isoeléctrico
ISS	Espectroscopia por difracción de iones
k _i	Constante de reacción inicial [ml/gr seg]
LRS	Espectroscopía Raman
MCHT	3,3'-metilciclohexiltolueno
Mo	Molibdeno
MoS ₂	Sulfuro de molibdeno
N ₂	Nitrógeno molecular
NH ₃	Amoniaco
Ni	Níquel

NiMo	Sistema catalítico formado por Ni y Mo soportado hidrogenante
NiW	Sistema catalítico formado por Ni y W soportado hidrogenante
NiW/Al	Catalizador de NiW soportado en alúmina
NiW/AT10	Catalizador de NiW soportado en AT10
NiW/AT2	Catalizador de NiW soportado en AT2
NiWS	Fase activa formada por Ni, W y S
nm	Nanómetros
O ₂	Oxígeno molecular
P	Presión
P ₀	Presión atmosférica
ppm	Partes por millón
R ₀	Velocidad de reacción inicial [mol/gr seg]
S	Azufre
S _{DSD}	Selectividad de desulfuración directa
S _g	Área superficial
S _{HID}	Selectividad de hidrogenación directa
SiO ₂	Óxido de silicio
THDBT	1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno
THDMDBT	1,2,3,4-tetrahidrodimetildibenzotiofeno
Ti	Titanio
TiO ₂	Oxido de titanio
TPD	Desorción a temperatura programada
TPR	Reducción a temperatura programada
UV-vis	Rayos ultravioleta visibles
V _m	Volumen molar
V _p	Volumen de poros
W	Wolframio/Tungsteno
W/Al	Sistema catalítico de W soportado en alúmina
W/AT10	Sistema catalítico de W soportado en AT10
W/AT2	Sistema catalítico de W soportado en AT2
W9	Serie de catalizadores de W soportado impregnados a pH=9
WO ₃	Trióxido de tungsteno
WS2	Sulfuro de wolframio
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X
ZrO ₂	Óxido de circonio
ζ	Potencial zeta [mV]
λ	Longitud de onda [nm]

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA – IZTAPALAPA

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

EVALUACIÓN CATALÍTICA Y CARACTERIZACIÓN
DE SISTEMAS DE NiW/Al₂O₃-TiO₂
PARA HIDROSULFURACIÓN PROFUNDA

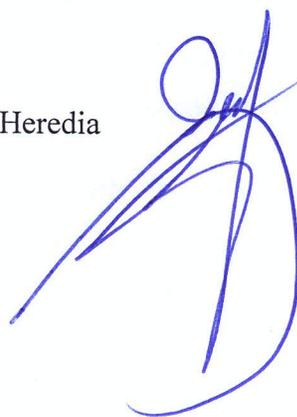
Tesis que presenta

I.Q. Jesús Andrés Tavizón Pozos

Para obtener el grado de

Maestro en Ciencias (Ingeniería Química)

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

A handwritten signature in blue ink, consisting of several fluid, overlapping strokes that form a stylized, abstract shape.

Marzo, 2011