



UNIVERSIDAD AUTONOMA
METROPOLITANA

UNIDAD IZTAPALAPA

CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA DE PROCESOS
E HIDRAULICA

"HIDROTRATAMIENTO DE COMPUESTOS
AROMATICOS CON CATALIZADORES Ni-Mo-S
SOPORTADOS EN ARCILLAS PILAREADAS
CON CATIONES DE Al Y Zr"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE

MAESTRO EN INGENIERIA QUIMICA

P R E S E N T A ;

I.Q. JOSE ANTONIO COLIN LUNA

MEXICO, D. F.

ENERO 1997.

*Te necesite, me ayudaste,
te busque ahí estuviste
pedí, me diste,
caí me levantaste,
me hundí, me sacaste adelante,
me desesperé, me diste paciencia,
llore me consolaste,
me alegre, compartiste mi alegría,
triunfe, celebraste mi victoria,*

*. gracias señor, por acompañarme a
lo largo de todo mi caminar.*

AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a las siguientes instituciones:

Universidad Autónoma Metropolitana-IZT

Universidad Autónoma Metropolitana-AZC

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

CONACYT (Proyecto 3258-A)

Agencia de Cooperación del Japón (JICA).

y en especial al Centre Nationale de la Recherche

Scientifique (CNRS), en Lyon, Francia por permitirme utilizar sus

instalaciones y equipo para la realización de este trabajo.

Mil Gracias.

De igual manera, quisiera también agradecer infinitamente a las siguientes personas:

Al Dr. José Antonio De los Reyes Heredia, por su confianza y apoyo incondicionales.

Al Dr. Gustavo Fuentes Jurita, por sus acertadas críticas al presente trabajo.

Al Dr. Pedro Bosch Giral, por transmitir sus excelentes conocimientos en cuanto al análisis de las arcillas pilareadas.

Al Dr. Ascención Montoya, por sus extraordinarias opiniones al contenido de esta tesis.

Al Dr. Armando Vázquez, por sus excelentes análisis en microscopía electrónica de transmisión y opiniones al presente proyecto.

En especial, quisiera agradecer, el apoyo ofrecido en su laboratorio al Dr. Michael Urinal, así como a cada uno de sus colaboradores.

Al Sr. Antonio Colín Cardona y la Sra. Tomasa Luna Rodríguez, por su ejemplo de lucha y superación ante la vida. a ustedes que siempre han confiado en mí..... gracias!!!!.

Al Sr. Agustín Colín Avila y a la Sra. Rosa María Rodríguez de Luna, por darme unos padres como los que tengo.

Al Sr. Agustín Colín Cardona, por su ejemplo de realización personal y profesional.

A las Sras. Guadalupe, Carmen y Teresa Colín Cardona, por su gran apoyo.

A mis hermanos y muy en especial a Ricardo. quien no dudo más adelante, llegará a superarse personal y profesionalmente.

A mis primos y primas, por su gran apoyo en momentos difíciles y también por su gran ejemplo de unidad familiar.

A su vez quisiera agradecer a todos los compañeros y amigos que laboraron conmigo en el laboratorio I 256, en especial a Sara, Liz Verónica, Claudia y al M. en C. José Guadalupe Pacheco, por sus acertadas opiniones.

Esta pequeña lista de agradecimientos quedaría incompleta si no mencionara el invaluable apoyo técnico y excelentes discusiones en el I.S. de los Dres.: M. en I.L. Jesús González Trejo, M. en I.L. Carlos Tapia y M. en I. L. Ricardo Aguilar.

A todos ustedes Gracias !!!!!!!

ÍNDICE

RESUMEN	1
1. INTRODUCCIÓN	3
1.1 Hidrotratamiento Catalítico	4
1.2 Catalizadores Actuales de hidrotratamiento	6
1.2.1 Soportes	6
1.2.2 Sales precursoras	7
1.2.3 Elección de la composición catalítica	8
1.2.4 Aditivos	9
1.2.5 Condiciones para sulfurar el catalizador	9
1.2.6 Identificación de sitios catalíticos distintos en los catalizadores de HDT.	11
1.3 Evolución reciente de los catalizadores de HDT	14
1.3.1 Textura de los catalizadores.	14
1.3.2 Modificadores	15
1.3.3 Nuevos Soportes y elementos activos	15
1.3.4 Perspectivas del HDT	16
2. ANÁLISIS BIBLIOGRAFICO	19
2.1 Arcillas Pilareadas	19

2.1.1 Arcilla y su estructura	19
2.1.2 Obtención de arcillas Pilareadas	23
2.1.3 Principios de preparación de arcillas pilareadas	28
2.1.3.1 Obtención del oligómero	28
a) Arcillas pilareadas con aluminio	28
b) Arcillas pilareadas con Zr	30
2.1.3.2 Intercalación del oligómero	33
2.1.3.3 Secado	33
2.2 Arcillas en reacciones de HDT	34
3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	38
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	41
4.1 Síntesis de soportes	41
4.1.1 Lavado e intercambio de la arcilla	42
4.1.2 Pilareo	44
a) Pilareo de las arcillas con oligómeros de aluminio	44
b) Pilareo de las arcillas con oligómeros de circonio	45
4.1.3 Secado y calcinación de la arcilla	46
4.2 Preparación de Catalizadores	46
a) Impregnación con exceso de solución	46
b) Impregnación sin exceso de solución	47
4.3 Caracterización Físicoquímica	50
4.3.1 Difracción de rayos X	50
4.3.2 Termogravimetría	52
4.3.3 Estudios Texturales: Determinación de área superficial	53
4.3.4 Pruebas de estabilidad térmica	56
4.3.5 Espectroscopía de ultravioleta visible	56
4.3.6 Microscopía electrónica	58

4.4 Evaluación Catalítica	59
4.4.1 Reacciones modelo de hidrogenación	60
a) Termodinámica	60
b) Cinética	60
c) Reacción y Productos	61
4.4.2 Reacciones modelo de HDS	63
a) Termodinámica	63
b) Cinética	64
5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	68
5.1 Caracterización de catalizadores	68
5.1.1 Difracción de rayos X	68
a) Caracterización de catalizadores soportados en PILC-Al	72
b) Caracterización de catalizadores soportados en PILC-Zr	76
5.1.2 Estudios Texturales: Determinación de área superficial	78
5.1.3 Pruebas de estabilidad térmica	80
5.1.4 Termogravimetría	81
5.1.5 Espectroscopía de ultravioleta visible	81
5.1.6 Microscopía electrónica	90
a) Catalizadores soportados en MoS ₂ /PILC-Al	90
b) Catalizadores soportados en MoS ₂ /PILC-Zr	93
5.2 Evaluación Catalítica	97
5.2.1 HID de naftaleno	97
5.2.2 HDS de dibenzotiofeno	101
5.3 Discusión General	103
6. CONCLUSIONES	109
APÉNDICE A	111

APÉNDICE B	116
APÉNDICE C	118
BIBLIOGRAFÍA	124

RESUMEN.

Se sintetizó una arcilla con oligómeros de aluminio y circonio con área específica de ca. 180 y 220 m²/g. Los soportes se impregnaron mediante la técnica de humedad incipiente con molibdeno como fase activa a concentraciones de 0.6, 1.4 y 2.8 at./nm². A su vez, se prepararon mediante impregnación secuencial catalizadores Ni-Mo con una relación molar constante Ni/(Ni+Mo) igual a 0.3. De manera análoga, se prepararon catalizadores soportados en alúmina por la misma técnica de impregnación y con el mismo contenido de molibdeno, para tener una referencia de comparación en actividad. Todos los catalizadores fueron presulfurados con una mezcla H₂/H₂S (10% en vol.). Los resultados de DRX muestran que la estructura laminar se mantiene en el catalizador de arcilla a través de las diferentes etapas de preparación, y que el espaciamiento entre las láminas es de un 70% mayor que el de la arcilla original.

Por espectroscopía de reflectancia difusa se determinó, de acuerdo a la intensidad de las bandas, que los catalizadores en su forma óxido soportados en arcilla pilareada con circonio y aluminio, contienen una proporción mayor de especies octaédricas que los soportes de Al₂O₃. Para evitar ambigüedades en cuanto a la asignación de especies debido a los estados vibracionales de la

muestra, se calcularon las energías de brecha y se correlacionó con el número de coordinación de la especie activa en el soporte. Se encontró que en arcillas pilareadas a contenidos de molibdeno de 0.6, 1.4 y 2.8 at./nm², existen especies en coordinación octaédrica, salvo la arcilla pilareada con cationes de aluminio impregnada con 0.6 at. de Mo/nm² la cual exhibe, en su mayoría a esta concentración, especies en coordinación tetraédrica. En general, se puede decir, que en arcillas pilareadas con cationes de aluminio y circonio existen especies de mayor tamaño que en la alúmina.

Mediante microscopía electrónica de transmisión, se analizaron los catalizadores MoS₂ de arcilla pilareada con cationes de circonio y aluminio. A aumentos de 66000x, se pudo visualizar la estructura laminar de las arcillas. Además, se encuentran especies probables de Al₂O₃ formadas por las condiciones del tratamiento térmico. No obstante, a estas ampliaciones la visualización de láminas de MoS₂ es poco apreciable.

La evaluación catalítica de los sistemas MoS₂ y Ni-Mo-S soportados tanto en arcillas pilareadas como en alúmina se llevó a cabo en la reacción de hidrogenación de naftaleno. Adicionalmente, catalizadores a base de MoS₂, se probaron en la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. En la hidrogenación, los catalizadores MoS₂/PILC-Zr a 2.8 at. de Mo/nm², presentan una actividad de ca. 25% mayor que en catalizadores MoS₂/PILC-Al y MoS₂/Al₂O₃; mientras que la hidrodesulfuración es 50% mayor para catalizadores soportados en PILC-Al y 25% mayor para catalizadores de Al₂O₃. Se observó un aumento en la actividad por la incorporación del promotor de níquel en la hidrogenación de naftaleno, para todos los catalizadores sintetizados. En especial los catalizadores Ni-Mo-S/PILC-Zr, a concentraciones de 2.8 at. de Mo/nm², presentan una actividad del 70 % mayor frente a catalizadores soportados con alúmina comercial, inclusive.

1. INTRODUCCIÓN.

Actualmente, las legislaciones ambientales internacionales sobre gases residuales emitidos a la atmósfera limitan severamente el contenido en óxidos de azufre y nitrógeno, de compuestos aromáticos y de monóxido de carbono. En México, los crecientes problemas de contaminación ambiental exigen acciones inmediatas para disminuir las emisiones de sustancias nocivas producidas, tanto por los motores de combustión interna como por las diferentes industrias. Por lo anterior, en los últimos años se ha incrementado en todo el mundo la investigación de procesos menos contaminantes.

Por otro lado la industria del petróleo se enfrenta a exigencias mucho más severas que se empiezan a imponer a los carburantes: disminución de un factor de 10 ó más en el contenido de azufre, y una disminución importante del contenido de aromáticos. Por eso, los procesos de hidrotratamiento (hidrodesulfuración; hidrogenitrogenación, hidrodemetalización, hidrogenación, hidrocrackeo) tendrán una importancia mayor en los procesos de refinación.

1.1 Hidrotratamiento Catalítico.

Se agrupan bajo el nombre de hidrotratamiento (HDT) catalítico a las operaciones donde un corte petrolero reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador. Las operaciones de HDT se subdividen a su vez en hidroconversión e hidropurificación. En el primer caso, se trata de reacciones que involucran un cambio profundo en la estructura de las moléculas de hidrocarburo. Para las operaciones del segundo grupo, solamente ocurren cambios menores en el esqueleto molecular y por consiguiente, en el peso molecular promedio de los hidrocarburos en la alimentación. Estas reacciones implican hidrogenólisis de moléculas conteniendo azufre (hidrodesulfuración, HDS), nitrógeno (hidrodenitrogenación, HDN), u oxígeno (hidrodeoxigenación, HDO) y moléculas de organometálicos (hidrodemetalización, HDM), así como también para algunos componentes de olefinas insaturadas o componentes aromáticos (hidrogenación, HID).

La primera operación de HDT se efectuó en la década de los setentas^[40], mediante el tratamiento previo de alimentaciones de gasolinas pesadas para reformación catalítica. Este proceso se propuso para eliminar azufre, nitrógeno, compuestos oxigenados e impurezas de organometales (Pb, As, P) que envenenan al catalizador de platino usado en la reformación.

Puesto que el hidrógeno desde hace dos décadas se encuentra disponible en las refinerías actuales como un producto de reformación, el HDT se ha expandido bajo condiciones económicas favorables, incluyendo las mejoras de destilados y residuos por la reducción en el contenido de azufre o por mejoramiento de características tales como la estabilidad, color, olor, punto de vaporización y número de cetano. Estas mejoras han sido requeridas por los consumidores, de esta manera algunos crudos actualmente no son procesados sin una o más unidades de HDT previas.

Todas las unidades de HDT poseen esquemas similares de procesos de flujo, debido a que los catalizadores siempre pertenecen a la misma familia, aunque de acuerdo a la unidad (por ejemplo, diesel, gasolinas, etc.), estas pueden involucrar alimentaciones de diferente peso molecular.

Por otro lado, dependiendo de la composición de la carga, se enfatizará más a la eliminación de azufre o la hidrogenación o la ruptura de moléculas con enlaces carbono-nitrogeno. Esto implica variaciones tanto en condiciones de proceso como en composición del catalizador.

La tabla 1.1 resume los comportamientos deseados de hidrodesulfuración para varias alimentaciones de petróleo, con los rangos de operación aplicados en la industria^[1].

Alimentación	T _{eb} (°C)	Azufre en el producto	P de H ₂ (bar)	LHSV h ⁻¹	T (°C)	Vida del cat. (mes)	Costo del cat. \$10 ³ t de alim. (1986)
Gasolina	70-170	1 ppm	5-8	5-8	330-370	36-48	33
Diesel	160-240	50-100ppm	8-12	4-6	330-370	36-48	39
Gasolinos ligeros	240-350	0.1-0.2%	10-20	4-6	340-400	36-48	37
Gasolinos pesados	300-380	0.1-0.3%	20-30	2-4	350-400	36-48	60
Gasolinos a vacío.	350-550	0.2-0.4%	25-40	1-3	360-400	36-48	84

Tabla 1.1 Condiciones típicas de operación para la HDS de diferentes alimentaciones.

Las condiciones de proceso se determinan a través de cálculos de inversión y costos de operación. Entonces de acuerdo a esta tabla, si el propósito es la HID de aromáticos, la *presión parcial de hidrógeno* deberá ser más *alta* que para la HDS. La temperatura estará determinada de acuerdo a la termodinámica, y el LHSV (siglas del inglés *Liquid Hourly Spacial Velocity*) de acuerdo a los datos cinéticos. Para HDN se requiere de altas presiones parciales y bajas

velocidades espaciales comparadas con las empleadas en HDS. Finalmente, si la alimentación contiene una alta proporción de olefinas a ser hidrogenadas, la presión parcial de hidrógeno deberá ser más alta que para la HDS y la temperatura a la entrada del reactor mucho más baja.

1.2 Catalizadores Actuales de hidrotratamiento.

Los catalizadores utilizados en HDT están compuestos por sulfuros de metales del grupo VI B (Mo, W) promovidos por sulfuros metálicos del grupo VIII (Ni, Co, principalmente). Sin embargo, como se mencionó antes, los posibles pares de sulfuros no poseen la misma actividad para la variedad de reacciones químicas de HDT, y dependiendo del propósito, deberán seleccionarse asociaciones bien definidas de éstos.

La mayoría de los catalizadores de HDT, especialmente aquellos para la HDS (Co-Mo), poseen prácticamente la misma composición. Debido a que sus comportamientos son diferentes en resistencia mecánica y actividad, existen muchos procedimientos de manufactura. Nada de esto ha sido publicado en forma detallada, pues es parte del *know-how* de una industria y se mantiene en secreto debido a que es difícil de proteger por patentes. Por lo tanto, se describirán brevemente los posibles esquemas para la preparación de catalizadores de HDT.

1.2.1 Soportes.

Entre aquellos soportes con un costo aceptable, las γ -alúminas son las más usadas; su área específica varía de 170 a 270 m²/g y su volumen de poro de 0.5 a 0.8 cm³/g. Aquellas alúminas

con menor área superficial y baja acidez se recomiendan para el tratamiento de alimentaciones con un alto contenido de olefinas. El contenido de metales alcalinos y alcalino térreos en los soportes deberá ser tan bajo como sea posible. Estas impurezas perjudican a la calidad de la impregnación con la sal precursora sobre el polvo o grano preformado, además reducen la acidez del soporte y por lo tanto las velocidades de algunas reacciones del HDT, tales como la descomposición de mercaptanos y sulfuros, que pueden ser promovidos por catalizadores ácidos.

La sílica siempre conduce a una menor actividad catalítica y su acidez permite que sean útiles para la descomposición de mercaptanos o sulfuros. También debido a su bajo costo, se enriquecen con metales alcalinos para permitir una buena dispersión de los elementos activos.

Las sílico-alúminas conjugan propiedades de ambos soportes. Sin embargo, si la acidez es excesiva tienden a acelerar la formación de coque. Esto ocurre por ejemplo en reacciones de alquilación de las olefinas producidas durante las reacciones de hidrogenólisis.

1.2.2 Sales precursoras.

En catalizadores de HDT la fase activa proviene de sales precursoras solubles en agua. Estas sales se descomponen fácilmente para dar una forma intermedia (del tipo óxido), que se transforma a sulfuro con relativa sencillez. El paramolibdato de amonio y paratungsteno de amonio o metatungsteno de amonio son las sales más usadas para molibdeno y tungsteno respectivamente. Para cobalto y níquel, los nitratos son muy usados para dar los óxidos correspondientes durante la calcinación. Los sulfatos correspondientes pueden usarse también pero estos se descomponen a óxidos lentamente.

1.2.3 Elección de la composición catalítica.

Se ha encontrado que la relación atómica óptima Ni/(Ni+Mo), se encuentra entre 0.25 y 0.35, donde ocurre el máximo de actividad en HDT^{III}. La elección de concentraciones globales de óxidos será un compromiso entre el comportamiento del catalizador y su costo, debido a que la actividad de los catalizadores se incrementa a cargas elevadas de fase activa. Por ejemplo, en la HID de tolueno sobre Ni-W/Al₂O₃ en la fig. 1.1, puede verse que la constante de velocidad por unidad de volumen del catalizador se incrementa a una concentración de óxido superior al 40% en peso. Cuando se calcula por unidad de peso de catalizador, la constante de velocidad tiende más rápidamente hacia una *planicie*, debido a que se incrementa la densidad en el seno del sólido.

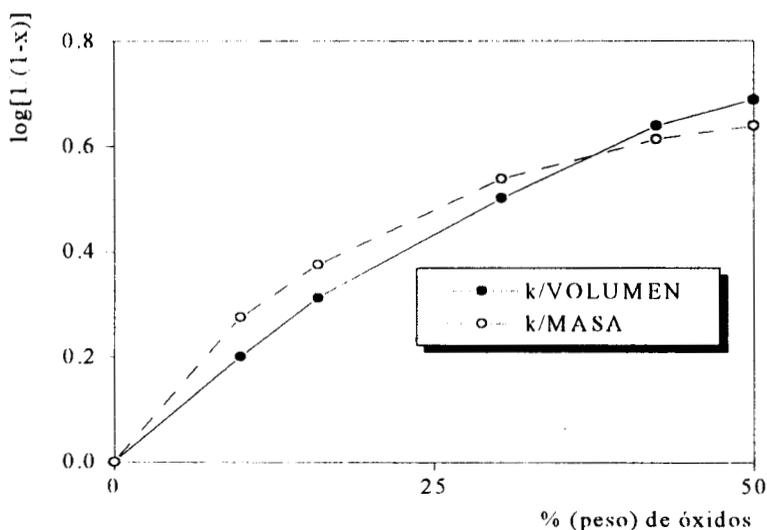


Fig. 1.1 Efecto del contenido de óxido sobre la actividad de un catalizador del tipo

Ni-W/Al₂O₃ (r. at. = 0.33) para la hidrogenación de tolueno.

1.2.4 Aditivos.

Los agentes formadores de poros, lubricantes y fijadores se usan constantemente en la manufactura de catalizadores de HDT. Los primeros se usan para incrementar la porosidad o crear una macroporosidad cuando se requiera por las cargas que se van a procesar. Estos agentes se adicionan al mismo tiempo que se forma el catalizador, pero desaparecen durante la calcinación final, por medio de la combustión o descomposición de productos volátiles. Los compuestos de celulosa, naftaleno y carbonato de amonio son agentes formadores de poros que se emplean comúnmente.

Los lubricantes reducen la fricción interparticular al tiempo de formado. Agua y glicerol son líquidos lubricantes; el óxido de molibdeno y el talco son sólidos lubricantes que pueden mejorar la operación de extrusión. Los fijadores incrementan la adhesividad de la partícula. Algunos fijadores desaparecen al final de la calcinación, por ejemplo, los ácidos que peptizan la superficie de cada partícula de alúmina y provocan la formación de una película de hidrogel. Esta última facilita el sinterizado interpartícula al tiempo de la calcinación. Pueden usarse los fijadores sólidos que permanecen en el catalizador. Las arcillas, tales como la caolinita y la montmorillonita, se usan algunas veces como fijadores en el HDT para incrementar la resistencia mecánica, la resistencia al shock térmico y algunas veces actúan como lubricantes en la extrusión de los catalizadores o del soporte a ser impregnado.

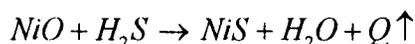
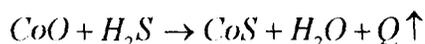
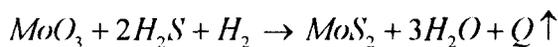
1.2.5 Condiciones para sulfurar el catalizador.

Los catalizadores se cargan dentro del reactor industrial con los agentes activos en la forma óxido y en contacto con el H_2S de las cargas, estos se transforman a sulfuros. En estudios a nivel

laboratorio, se prefiere sintetizar directamente las fases sulfuros mediante tratamientos con alguna molécula azufrada (H_2S , tiofeno, CS_2 , etc.). El procedimiento para la *sulfuración*, empleado a nivel de pruebas micropiloto y en ocasiones a nivel industrial, consiste en usar una mezcla de H_2/H_2S (10-15% vol.). Las reacciones sólido-gas en esta operación se muestran en la tabla 1.2. En una primera etapa de quimisorción, el gas se pasa sobre el catalizador hasta que el sulfuro de hidrógeno aparezca en el efluente. Entonces la temperatura se incrementa gradualmente de 320 °C hasta 350 °C.

Existe un consenso en la literatura y las fases identificadas son: Co_9S_8 , Ni_3S_2 , MoS_2 , WS_2 en condiciones de HDT donde la relación P_{H_2S} / P_{H_2} permanece entre 10^{-4} y 2×10^{-1} .

Reacciones de sulfuración:



Reacciones de reducción:

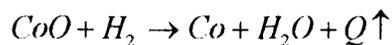


Tabla 1.2 Reacciones de sulfuración y de reducción sólido-gas durante el arranque.

Otro procedimiento de sulfuración, usado frecuentemente debido a su facilidad de operación en refinerías, consiste en alimentar una carga de destilado que ha sido *despuntada* con compuestos de azufre no refractarios tales como dialquilsulfuros, disulfuros de carbón u otros sulfuros y mercaptanos disponibles en el sitio. La unidad se opera a la presión de diseño bajo una atmósfera

de hidrógeno a baja temperatura. El primer paso consiste en quimisorber el compuesto de azufre acompañado de una descomposición parcial de la mayoría de los compuestos reactivos. En la segunda etapa de sulfuración la temperatura se incrementará gradualmente hasta las condiciones normales para la hidrodesulfuración al comienzo del ciclo.

El avance de la sulfuración se sigue por el volumen de agua formada, la aparición de cantidades notables de sulfuro de hidrógeno en el gas reciclable, y por el aumento de temperaturas en el lecho catalítico, debido a que la sulfuración es exotérmica.

1.2.6 Identificación de sitios catalíticos distintos en los catalizadores de HDT.

Durante largo tiempo, se creía que las funciones de hidrogenación e hidrogenólisis de los enlaces heteroátomos-carbono se ubicaban en los mismos sitios. Esto es contrario a la opinión de los ingenieros de procesos, quienes pensaban que, además de los sitios ácidos, al menos dos tipos de sitios diferentes determinaban las reacciones con el hidrógeno.

El hidrógeno puede actuar en los catalizadores de HDT, a través de al menos dos tipos de sitios catalíticos; los sitios de hidrogenólisis directa, y los sitios de hidrogenación. Los cuales se constituyen por un átomo de molibdeno con tres vacantes de coordinación. Parece muy probable que, además, los sitios ácidos sean necesarios para la ruptura de ciertos enlaces carbono-heteroátomo. Estos sitios constituyen un tercer tipo de sitios en los catalizadores de HDT, y serían particularmente útiles en el caso de la HDN.

Los sitios catalíticos para las reacciones que utilizan hidrógeno se ubican en el canto de las hojas de MoS_2 o WS_2 . En la literatura^[2], se señala el papel esencial de las tres vacantes de azufre en el átomo de Mo (o W) en las reacciones de HID. De estas conclusiones se desprende que no sólo la

dispersión sino también la *forma* de los cristales de sulfuro son importantes. Parece entonces, que uno de los *papeles principales* de los *nuevos soportes* es el de controlar ambos parámetros (dispersión y forma) como lo demuestra, p. ej., una comparación entre Al_2O_3 y TiO_2 ^[2].

Según Topsøe^[3], en catalizadores no promovidos, como por ejemplo el MoS_2 las reacciones exhiben actividades catalíticas diferentes debido a que este sulfuro presenta una estructura laminar anisotrópica; una característica propia de una *reacción sensible a la estructura*. En particular se ha encontrado, que en reacciones de HDS con MoS_2 ^[4] la reacción se favorece sobre *planos de borde*.

En catalizadores promovidos, los sitios activos parecen estar asociados con los átomos del promotor (Co o Ni por ejemplo) localizados en los bordes del MoS_2 . El rol del promotor es entonces textural. Alterando la textura de la superficie catalítica, el promotor crea más sitios activos, sin participar en la catálisis. Se han propuesto diversos modelos^[7] que describen la localización del promotor en el MoS_2 . El modelo de Voorhoeve supone que los átomos de Ni o Co pueden intercalarse entre capas alternadas del MoS_2 . Sin embargo, la intercalación de Co y la formación de sulfuros ternarios es imposible. Farragher y Cossee por tanto sugieren que el Co

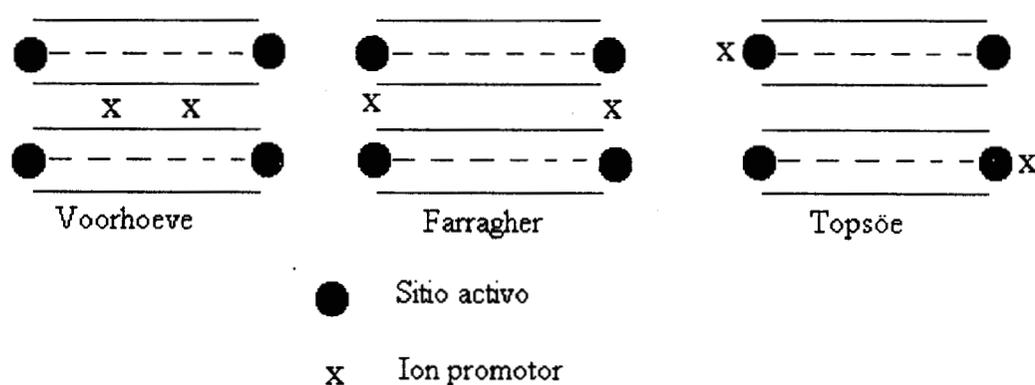


Fig. 1.2 Dibujo esquemático de la localización del ion promotor en MoS_2 de acuerdo a los modelos de Voorhoeve, Farragher y Topsøe.

está localizado en los bordes de los cristales del MoS_2 , entre láminas alternadas. Este modelo a menudo se le llama de *decoración*, o *modelo de pseudointercalación*. En la actualidad se acepta el modelo de Topsøe y Topsøe, el cual supone que los iones de promotor están localizados en los bordes del plano del Mo de una lámina de MoS_2 , por lo tanto, alargando la lámina del sulfuro. Dichos modelos se representan en la figura 1.2.

Por otro lado, se ha encontrado que las interacciones del soporte juegan un importante papel para muchos sistemas catalíticos de HDS (y al parecer también de HID). Topsøe^[3] encontró que sistemas Co-Mo-S sobre C presentan una más alta actividad que los típicos catalizadores soportados sobre Al_2O_3 ; esto indica que el soporte de carbón modifica las propiedades del Co-Mo-S en forma diferente de la Al_2O_3 . El C es un soporte inerte y se ha sugerido que el Co en este catalizador deberá estar presente en la forma más estable termodinámicamente (Co_9S_8). Basándose en esta suposición la alta actividad de estos catalizadores se debe a una alta dispersión de la fase Co_9S_8 .

Recientemente se han publicado trabajos que sugieren la interconversión de esos sitios e indican que la presión parcial de H_2S modifica la relación entre el número de sitios de hidrogenación y el número de sitios de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo^[2].

Otros parámetros importantes para la génesis de los sitios hidrogenantes y de hidrogenólisis de los enlaces carbono heteroátomo son las condiciones de la sulfuración de los catalizadores. Es muy importante entonces, describir con más detalle las operaciones de reducción-sulfuración y de pretratamiento de los catalizadores y su relación con la génesis de los sitios activos. Por otro lado también, es importante considerar la influencia del contenido en sulfuro de hidrógeno de la mezcla reactante, sobre el número y calidad de los sitios catalíticos.

Estudios recientes confirman que el sulfuro de hidrógeno tiene una influencia diferente sobre la HDS y HDN. Es muy importante notar que, en la HDN de la 1, 2, 4, 4 tetrahydroquinolina, la sinergia entre el Ni y el Mo es muy débil en ausencia de sulfuro de hidrógeno: se ha señalado en la literatura¹¹ que la actividad para un catalizador de composición $Ni/(Ni + Mo) = 0.3$ en presencia de H_2S es 11 veces mayor que la de catalizadores de Mo o Ni en las mismas condiciones.

1.3 Evolución reciente de los catalizadores de HDT.

La investigación básica en el campo del HDT tardó mucho tiempo en despegar y desarrollarse; solamente en los quince últimos años se hizo patente el hecho de que el número de investigaciones sobre la catálisis de HDT aumentó considerablemente. Algunos de los avances en dicho campo se presentan a continuación.

1.3.1 Textura de los catalizadores.

Se sigue desarrollando nuevas texturas de catalizadores, con poros de gran tamaño o de porosidad bimodal. Desafortunadamente, aún no se ha logrado explicar el hecho de que los sitios que corresponden a varios tipos de actividad catalítica se ubiquen dentro de la estructura porosa. De tal forma que gran parte de los sitios ácidos se localizan en los poros de diámetro pequeño, mientras que sitios responsables de hidrogenólisis de los enlaces carbono-metal y, posiblemente, de HID se ubicarían en poros más grandes o en el exterior de la pastilla. Esto lo indica el hecho de que las moléculas que contienen metales se descomponen afuera de los poros. Un análisis más preciso

de esos efectos permitiría un control más fino de la selectividad. Permitiría también controlar la desactivación por depósito de coque en sulfuros de metales. Se demuestra fácilmente que el depósito de coque puede reducir la actividad hidrogenante de la HDS^[2].

1.3.2 Modificadores.

Existe una continuación de las investigaciones sobre modificadores de los soportes de catalizadores CoMo y NiMo. Los modificadores más investigados son titanio y circonio. Esos estudios ponen de manifiesto que, tal como el fósforo, esos modificadores actúan simultáneamente sobre las interacciones entre la solución de impregnación y el soporte, sobre la dispersión de las especies activas y sobre la fuerza con la cual los cristales de la fase activa se ligan a la superficie de los soportes.

1.3.3 Nuevos Soportes y elementos activos.

A los soportes tradicionales (γ -Al₂O₃ y SiO₂-Al₂O₃), se añaden otros, entre ellos el carbón, el cual permite una dispersión muy alta de los sulfuros. Otra ventaja del carbón es que facilita el reciclaje de los metales activos; hasta oxidar completamente los catalizadores a base de Mo, Co y Ni, los cuales se pueden transformar fácilmente en sales puras de calidad comercial. Otros soportes son los basados en óxido de Ti y de Zr; así como también **arcillas modificadas** ya sea por medio de un tratamiento ácido o por el intercalamiento de cationes entre sus láminas^[5].

1.3.4 Perspectivas del HDT.

El desarrollo futuro del HDT está encaminado a la reducción del contenido de azufre y aromáticos en los hidrocarburos; en estos últimos, la disminución manteniendo el número de octano, es posible usando éteres (MTBE, TAME, ETBE) pero a un costo elevado, tanto económico como energético; pues se requiere usar uno o dos procesos químicos específicos para fabricar tales compuestos. Además, se agregan en proporciones notables, en general entre el 5 y 20%. Por esta razón el precio de estos aditivos influye fuertemente en el precio de venta de la gasolina. En el caso de los combustibles Diesel, disminuir el contenido en aromáticos necesitará un mayor consumo de hidrógeno.

Los nuevos procesos de refinación necesitarán un alto consumo de energía, esta tendencia se acrecentará por la disminución de petróleos ligeros.

En cuanto a los catalizadores y los procesos correspondientes, deberán ser capaces de hacer selectivamente una reacción u otra, o una proporción bien definida de cada una. El HDT se caracterizará por un control más preciso de todas las selectividades: selectividad hidrogenación/hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo, hidrogenación/hidro craqueo y, con respecto al hidro craqueo selectividad con respecto a la posición de la rotura de los enlaces carbono-carbono. Esto indica que en el futuro se usarán otros tipos de soportes ácidos, incluso de diferentes zeolitas. Por otro lado también, faltaría estudiar la interacción entre las funciones ácidas del catalizador y su actividad en la HID y en la hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomo.

La ingeniería química deberá contemplar en sus diseños, el resultado de análisis cinéticos de la red complicada de las reacciones involucradas. Esto se puede lograr mediante simplificaciones razonables; por ejemplo, mediante un *"lumping together"* a un agrupamiento en una única *"reacción ficticia"* de todas las reacciones de la misma índole química: p. ej. HID de anillos

aromáticos, HID de anillos no saturados con heteroátomos, rotura parecida a la β -eliminación entre el carbono alifático y el heteroátomo, rotura catalizada por centros ácidos, hidrogenólisis de los enlaces carbono-carbono, hidrogenólisis de los enlaces carbono heteroátomo, etc. Deberá también tomar en cuenta la interconversión de sitios catalíticos, lo que conducirá probablemente a controlar de manera más estricta la relación H_2S/H_2 en los diferentes niveles del lecho catalítico.

Lo notable del HDT, es que en los últimos años, se han realizado mayores esfuerzos para *caracterizar* la naturaleza de los sitios catalíticos. Se refinan los métodos de reacción a temperatura programada (reducción a temperatura programada, TPR; oxidación a temperatura programada, TPO; sulfuración a temperatura programada, TPS), y de intercambio (H_2 - D_2). Destaca también, el uso de moléculas sondas: NO, CO, tiofeno, sin olvidar NH_3 , piridina etc.

Los catalizadores sulfurados son muy diferentes de los metales y de los óxidos ácido-básicos. Sus resultados han permitido desarrollar aún más la ciencia de la catálisis e influir en el conocimiento de otras áreas de esta ciencia cabe citar, entre otros: las zeolitas (como en el craqueo), el envenenamiento en los metales (*tio-resistencia*, resistencia al azufre de ciertas asociaciones de metales), los óxidos (*control a distancia*). La exploración de las propiedades catalíticas de los sulfuros conduce a su uso en reacciones de química fina o en campos reservados hasta ahora a catalizadores metálicos (HID's, reacciones del tipo Fisher-Tropsch).

En resumen, en el futuro próximo toda la ciencia catalítica deberá mostrar su capacidad de innovación descubriendo nuevos catalizadores, analizando los mecanismos reaccionantes (con enfoque en la selectividad), desarrollando modelos cinéticos más adecuados, y, probablemente, nuevos reactores y nuevos modos de operación. Así, una de las modificaciones que puede realizarse consiste en utilizar nuevos catalizadores, o formulaciones diferentes a las que se usan hoy en día: Mo, Ni, o Co, principalmente, depositados en alúmina.

Se han reportado resultados alentadores obtenidos con otros compuestos (sulfuros de rutenio, niobio, etc.) soportados sobre diversos materiales (óxidos de titanio, de circonio, *arcillas modificadas*, etc.) en diferentes reacciones modelo del hidrotratamiento. Dentro de los materiales mencionados anteriormente, las arcillas modificadas por el intercalamiento de cationes han sido poco estudiadas, obteniéndose resultados contradictorios. Sin embargo, las excelentes propiedades de resistencia térmica aunadas con una porosidad adecuada podrían resultar atractivas para un soporte de catalizador.

En el presente trabajo se intercambiaron con cationes de aluminio y circonio materiales arcillosos, los cuales aumentan el espacio interlaminar de la arcilla y aumentan su área específica, hecho bastante apropiado para las reacciones de HDT. Se determinó el comportamiento de tales materiales como soportes catalíticos, en reacciones modelo de hidrogenación e hidrosulfuración, y se comparó con el de catalizadores industrialmente conocidos. Todos los catalizadores se caracterizaron fisicoquímicamente y se determinó la influencia del soporte sobre la estructura de la fase activa y, a su vez, la influencia de la fase activa sobre la dispersión en el soporte.

2. ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.

2.1 Arcillas Pilareadas.

Se suele definir una *arcilla pilareada* (PILC, de las siglas en inglés de *Pillared Interlayer Laminar Clay*), como al material arcilloso que se le han removido sus cationes de balance por una especie oligomérica mediante un intercambio iónico. El catión intercambiado (*catión pilareante*) se fija a las láminas por calcinación y provoca un aumento del espacio interlaminar.

El grado de intercambio de la arcilla va a depender de su constitución; por tanto, el estudio de su estructura es importante.

2.1.1 Arcilla y su estructura.

Desde el punto de vista químico una arcilla se compone de Si, Al, O e H, es un sedimento o depósito mineral que es plástico cuando se humedece y consiste de un material granuloso muy fino con partículas de un tamaño inferior a $2\ \mu\text{m}$ ^[6].

Las arcillas son parte de los silicatos y su formación obedeció a tres mecanismos principales: 1) por herencia, 2) por neoformación y 3) por transformación. El primer mecanismo indica que el material arcilloso se derivó directamente de una roca madre y es este tipo de arcillas el que predomina en los sedimentos de lagos y mares. Los otros dos mecanismos implicaron una reacción química entre varios componentes -o bien a partir de la arcilla original-, por lo que este tipo de formación requirió de mayor energía y de ciertas condiciones hidrotérmicas. A las arcillas que se presentan en la naturaleza como una pasta suave se les llama "lodos", mientras que aquellas que tienen la apariencia de un sólido blancuzco se les denomina *pedra lodosa* o bien *roca laminada*.

Existen diversos tipos de arcillas que varían de acuerdo a su constitución: arcillas figulina, refractaria, roja, ferruginosa, magra, batán, marga, esquisto o pizarra y arcilla bentonita. Esta última es la arcilla que más se ha estudiado en catálisis. Bentonita es el nombre comercial de las arcillas tipo montmorillonita, las que tratadas con compuestos químicos aminados (p. ej. dodecil amonio) se vuelven repelentes al agua *-hidrofóbicas-*, aunque mantienen gran afinidad por las especies orgánicas, en particular los aceites, las grasas y los colorantes o pigmentos naturales.

El interés científico que despiertan los materiales laminares, como las arcillas, se debe principalmente a sus propiedades fisicoquímicas, las cuales son únicas entre los minerales naturales. Sus diversas aplicaciones provienen de ese mismo conjunto de propiedades que convierten a la arcilla natural, en un material muy versátil.

Entre las características principales podemos citar las siguientes:

- a) Están formadas por cristales muy pequeños.
- b) Su composición química interna puede variar, es decir, pueden intercambiar iones.
- c) Pueden alojar moléculas en el interior de su espacio interlaminar.

- d) La superficie de las láminas presenta una actividad química considerable.
- e) Los cambios físicos de la estructura laminar, por ejemplo el hinchamiento, son reversibles.

La composición óptima de la arcilla oscila entre un 15 y 25 % en peso de componentes finos, con diámetros de partícula menores a 2 μm y una proporción mayor de componentes gruesos con un diámetro de partícula mayor a 60 μm . Una de las principales funciones de las arcillas es su contribución a la estabilidad y cohesión de los suelos para resistir los efectos mecánicos nocivos como la lluvia y el viento. La habilidad de las arcillas para hincharse o contraerse en respuesta al grado de humedad es vital en la generación de la estructura granular de los suelos agrícolas, los cuales requieren de permeabilidad adecuada del aire y del agua que simultáneamente no dificulten la penetración a las raíces de las plantas.

Al hincharse las hojuelas por efecto de la hidratación, se producen esfuerzos considerables que vencen la atracción electrostática entre las láminas; la fuerza es tal que fácilmente pueden desintegrar un aglomerado o bien una pastilla. Esta es una aplicación concreta aprovechada frecuentemente en la fórmula de numerosas pastillas de uso farmacéutico y veterinario. Debido a que las fuerzas que se generan durante la expansión del material son importantes a escala microscópica, éstas conducen a la desintegración de las pastillas, que contienen arcilla en su composición, al contacto con los jugos gástricos, liberando los componentes activos en el organismo del paciente.

En la actualidad, se utilizan millones de toneladas de arcilla, de la familia de las esmectitas, durante la perforación de los pozos petroleros con el fin de impartir la viscosidad apropiada a los lodos de perforación. Los minerales de tipo esmectita tienen capas de estructura de red en la cual los oxianiones están separados por capas hidratadas de cationes. Los átomos de oxígeno definen

hojas superiores e inferiores de *sitios tetraédricos* y una hoja central de *sitios octaédricos* (ver fig. 1.2). La relación 2:1 entre las hojas tetraédricas y octaédricas dentro de una hoja permite a las arcillas esmectitas ser clasificadas como *filosilicatos 2:1*. Esta designación estructural distingue a las esmectitas de los minerales de arcilla 1:1, tales como la *caolinita*, en la cual las capas se forman juntando una sola hoja tetraédrica a una octaédrica.

Los miembros del grupo de las arcillas esmectitas se distinguen por el tipo y localización de cationes en la red de oxígeno. En una celda unitaria formada de 20 oxígenos y cuatro grupos hidroxilo hay ocho sitios tetraédricos y seis sitios octaédricos. Cuando dos tercios de los sitios octaédricos están ocupados por cationes, el mineral se clasifica como filosilicato dioctaédrico 2:1. Un filosilicato trioctaédrico 2:1 tiene todos los sitios octaédricos ocupados con cationes.

La diferencia en la carga de la capa provoca cambios en las propiedades físicas y químicas. Normalmente, los cationes intercalados son iones alcalino-térreos (Ca^{2+}) y algunos metales alcalinos (Na^+). En la montmorillonita, la más común de las arcillas perteneciente a las esmectitas, la carga de la capa se origina de la sustitución con Al^{3+} y Mg^{2+} . La hectorita también está cargada octaédricamente con sustitución de Li^+ por Mg^{2+} en la hoja octaédrica. La beidelita y la saponita están cargadas tetraédricamente con Al^{3+} reemplazando Si^{4+} .

Las arcillas pueden desempeñar un papel importante en múltiples campos a condición de que las dimensiones de su espacio interlaminar se mantengan, es decir, que la separación interlaminar se diera en forma constante, sin importar los tratamientos a que fuese sometido el material. Las arcillas pueden actuar como catalizadores en un sin número de reacciones de interés industrial, por lo que los científicos idearon la manera de hacerlas estables mediante la conservación de la distancia interlaminar a través de los diferentes tratamientos para su preparación.

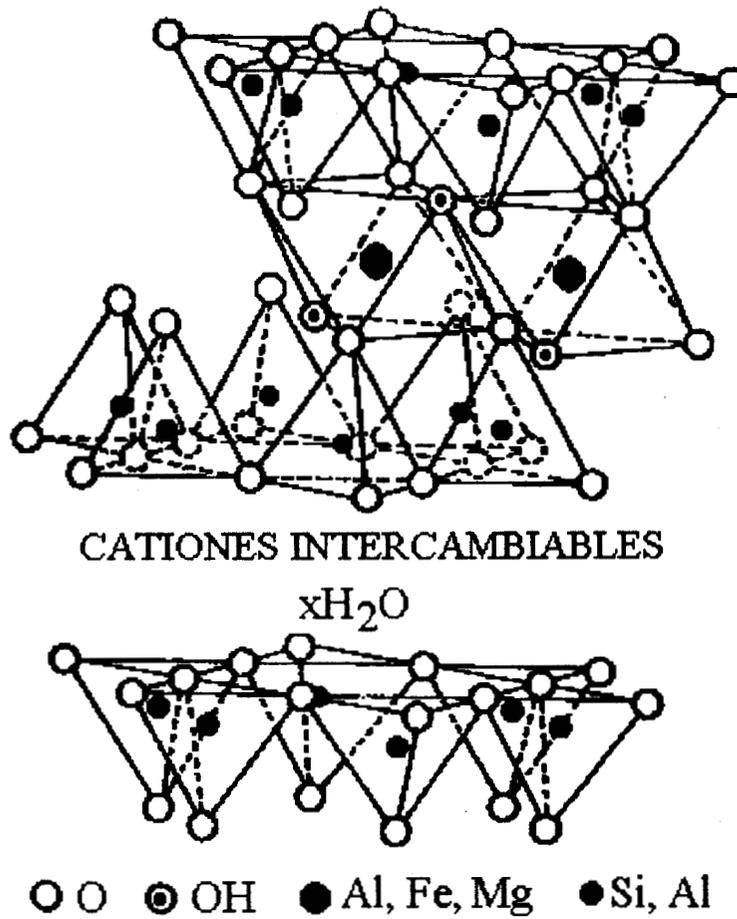


Fig. 2.1 Estructura idealizada de una arcilla.

Un proceso de transformación con este objetivo es el denominado *pilareo* de arcillas, que se explica en la siguiente sección.

2.1.2 Obtención de Arcillas Pilareadas.

Debido a las características propias de las arcillas dioctaédricas se puede modificar a voluntad la distancia interlaminar, obteniendo así materiales con propiedades tipo malla molecular.

Esto ha causado un interés renovado en el estudio de *arcillas modificadas*, puesto que se parecen a las zeolitas, con la diferencia de que se obtienen a partir de minerales abundantes en la naturaleza y de que no es necesario utilizar un esquema complejo de síntesis como en el caso de los aluminosilicatos sintéticos.

Las arcillas intercaladas son una nueva clase de materiales en los que una distribución homogénea de microporos puede obtenerse con variación de poros de 0.4 a 1.8 nm de acuerdo con el tipo de pilares, estos sólidos son atractivos porque pueden absorber y convertir grandes moléculas^[5]. Su preparación se basa en el fenómeno de hinchamiento, que es una propiedad típica de las esmectitas. El hinchamiento es posible debido a que las capas paralelas, están limitadas por fuerzas electrostáticas y pueden expandirse por penetración de especies polares entre las hojas.

Las limitaciones impuestas por el colapso interlaminar se evita por la intercalación de cationes robustos y térmicamente estables, los cuales actúan como soportes o *pilares*, manteniendo las capas de silicatos separadas en la ausencia de un solvente de hinchamiento. Son diversos los cationes que se han usado como agentes pilareantes, incluyendo iones de alquilamonio, cationes de amina bicíclica, complejos metálicos quelatos y cationes metálicos hidróxi polinucleares^[25]. Existe un renovado interés en las arcillas pilareadas, debido a que sus tamaños de poro pueden ser más grandes que aquellos de las zeolitas faujasitas. Además, variando el tamaño del pilar o el espaciamiento entre los pilares, uno puede ajustar el tamaño de poro a una aplicación particular (fig. 2.2). Por ejemplo, las preparaciones con cromo y titanio permiten obtener arcillas con poros grandes. Una comparación de los resultados reportados muestra que la calidad del sólido resultante, determinada por la magnitud del espacio interlaminar ($d(001)$), la estabilidad térmica y las propiedades catalíticas, depende fuertemente de la química de la solución utilizada para la intercalación. De esta manera, las arcillas ofrecen nuevas posibilidades para la

catálisis en el tratamiento de moléculas grandes tales como aquellas encontradas en los residuos de petróleo crudo.

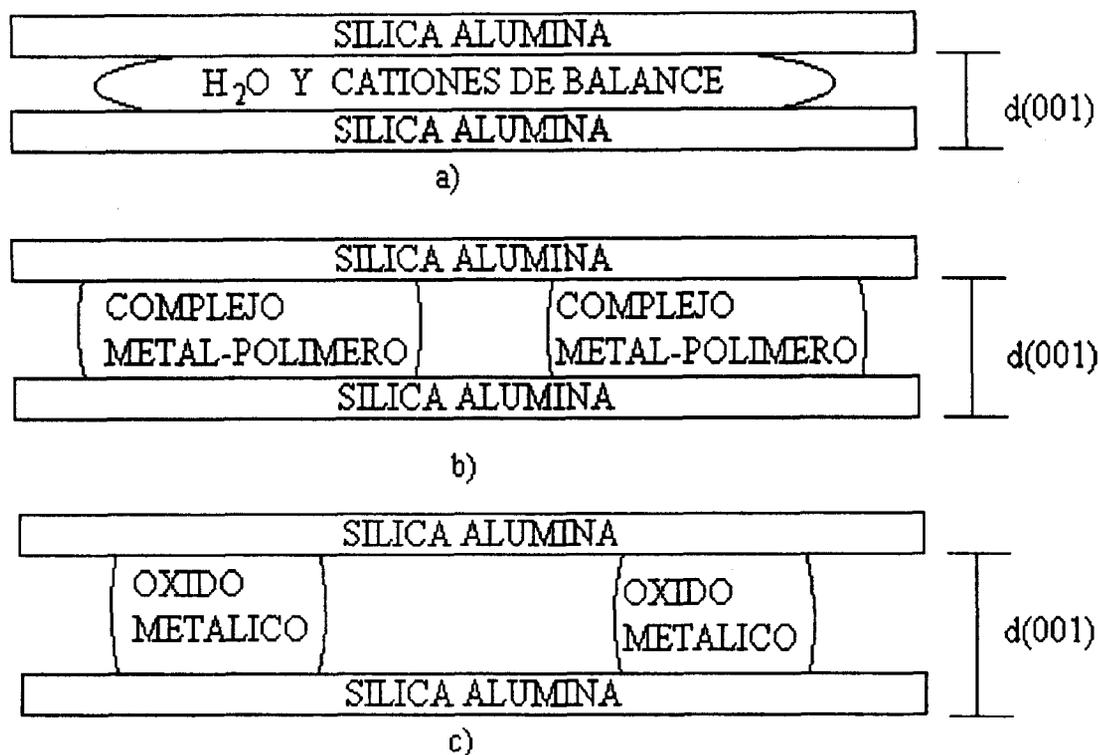
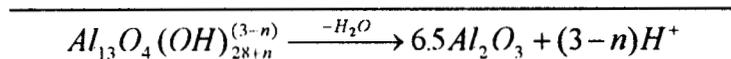


Fig. 2.2 Esquema de la evolución de la arcilla durante el proceso de pilareo a) Arcilla natural, b) Intercalación del catión, c) Fijación del catión por medio de una calcinación.

Usando como pilares cationes de alquilamonio y bicicloamina se obtienen arcillas térmicamente inestables, se descomponen arriba de $250^{\circ}C$ y los quelatos metálicos se degradan arriba de $450^{\circ}C$. Sin embargo, al menos dos cationes hidroxipolinucleares ofrecen fases polinucleares que son estables arriba de $500^{\circ}C$. Brindley y col.^[7] fueron los primeros en reportar que el hidroxialuminio y el hidroxircirconio formados por hidrólisis sobre un rango específico de OH/M^{n+} (donde M es un metal), proporcionan arcillas térmicamente estables con áreas específicas de $200-500\text{ m}^2/\text{g}$ y espaciamentos interlaminares cercanos a 1.9 nm . El hidrox-

zirconio es un oligómero Zr_4 del tipo $Zr_4(OH)_{16-x}^{x+}$. Así mismo los oligocaciones de Al_6 se han propuesto como especies intercaladas en el sistema hidroxialuminio, la estructura de la mayoría de los cationes pilareantes es el oligómero Al_{13} , relacionado con el catión conocido como $[Al_{13}O_4(OH)_{24}]^{7+}$. La notable estabilidad térmica de las arcillas con pilares Zr_4 y Al_{13} se ha atribuido a la formación de grupos de óxido metálico sobre la deshidroxilación de los cationes hidroxil a temperatura elevada. En el caso de montmorillonita- Al_{13} , la reacción intercapa global puede escribirse como:



Shabtai^[8], Vaughan^[9] y col. determinaron independientemente, la malla molecular y las propiedades ácido-catalíticas por los iones hidroxil metálicos. Por ejemplo, montmorillonitas con pilares de Zr_4 y Al_{13} , cuando se usan como catalizadores para el craking del petróleo dan gasolinas con alto octanaje comparables a los catalizadores con soportes de zeolitas, junto con un aumento de petróleos de ciclo ligero (petróleo para hornos y combustible diesel). Las moléculas adsorbidas por la montmorillonita- Al_{13} pueden tener diámetros cinéticos de hasta 0.8 nm.

La alta selectividad de la malla molecular de las arcillas pilareadas por cationes hidroxil metálicos, requieren una distribución regular de pilares y poros en la región interlamina; se ha establecido que la distancia de esta última depende de las dimensiones moleculares del catión intercalado, mientras que la distancia entre pilares, es función de la densidad de carga de la arcilla. Sin embargo, la distribución de carga en las arcillas esmectitas es altamente irregular, variando en un factor de 2 de capa a capa. Así uno esperaría una distribución no uniforme de pilares, particularmente para agentes pilareantes hidrolíticamente estables tales como el $M(\text{quelato})^{n+}_3$, donde el intercambio iónico es la única fuerza para la intercalación. Con pilares metálicos

polinucleares hidróxil, sin embargo, los iones llenan cada región de la intercapa a la misma densidad de pilares a pesar de la carga en las capas.

En este último caso, el radio de los cationes hidratados determinará el espaciamiento del pilar (fig. 2.2). De esta manera, una PILC-Al con capacidades de intercambio catiónico en el rango de 60 a 120 meq por 100 g exhiben esencialmente la misma área específica de nitrógeno, benceno y neopentano.

Aunque los iones hidroximetálicos formados por la hidrólisis en soluciones acuosas pueden proporcionar arcillas pilareadas con espaciamientos en el rango de 1.2 a 2.0 nm, el número de metales que forman especies oligoméricas es limitado.

Existen limitaciones en el uso de las arcillas esmectitas como catalizadores. En particular, su variación en composición, inestabilidad hidrolítica (en especial a altos y bajos pH), y la resistencia al flujo de fluido bajo ciertas condiciones de agregación pueden imponer importantes restricciones sobre su utilidad.

Es importante también destacar la acidez que presentan las arcillas pilareadas. Existe un acuerdo respecto a la existencia de sitios ácidos tipo Brönsted y Lewis en las arcillas pilareadas. A 400° C, la acidez es principalmente del tipo Lewis^[10,11-14]. Estudios de termodesorción programada de NH₃ demuestran que la acidez se incrementa con el número de pilares. Durante la calcinación los sitios tipo Brönsted desaparecen debido a la migración de protones del espacio interlaminar hacia la capa octaédrica, donde se neutraliza la carga negativa debida a las sustituciones isomorfas^[14,15]. Los tratamientos con bases fuertes como NH₄OH, o con otras soluciones alcalinas pueden extraer esos protones y regenerar la capacidad de intercambio de la arcilla. Figueras^[16], clasifica los sitios ácidos en: sitios de intercambio iónico no ocupados por los

pilares. Estos representan aproximadamente el 30 % de la capacidad de intercambio catiónico inicial de la arcilla; uniones Si-O-Al⁴⁺ y sitios ácidos debidos a la hidrólisis de los pilares.

2.1.3 Principios de preparación de arcillas pilareadas.

El fenómeno básico usado en la preparación de arcillas pilareadas es el intercambio iónico de cationes interlaminares por especies catiónicas pesadas, las cuales actúan como sostén para mantener la estructura abierta. Una estructura estable se obtiene por deshidratación cuidadosa, convirtiendo los pilares de hidróxido a óxidos estables. El tamaño de poro se determina por el tamaño de los pilares y el espaciamiento entre los pilares en la intercapa.

El estudio realizado en este trabajo, se enfocó a la síntesis de catalizadores con soportes de arcilla intercambiadas con cationes de Al y Zr. Para este tipo de soportes existe una amplia información^[17-21], algunas consideraciones se plantean en los párrafos siguientes.

2.1.3.1 Obtención del oligómero.

a) Arcillas pilareadas con aluminio.

El problema en este tipo de soportes, se centra en la mayoría de los casos en la obtención del catión pilareante. El *clorhidrol*^[18] es la forma comercial del oligómero empleada frecuentemente para el pilareo. No obstante, su posible preparación en el laboratorio requiere de múltiples consideraciones.

Existen dos formas de obtener el oligómero; una de ellas involucra la sustracción de HCl por adición de carbonato de sodio a soluciones de AlCl₃, se le conoce como cloruro de aluminio

hidrolizado; la otra manera consiste en la adición de NaOH a soluciones de AlCl_3 . La concentración del ion metálico, la basicidad o grado de hidrólisis (OH/M), la temperatura de preparación, tiempo y temperatura de añejamiento y el método de preparación son los parámetros más importantes que afectan la formación de los cationes polinucleares^[19]. Las figuras 1.4 y 1.5 ilustran efectos de los parámetros mencionados en la obtención del oligómero, tal como lo reporta J. Sterte^[19].

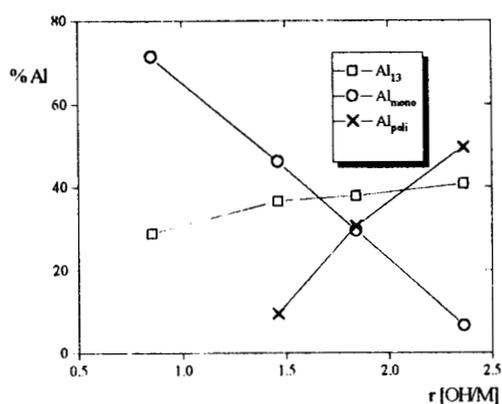


Fig 2.3 Variación de la relación OH/M⁺ en el aluminio clorhidratado^[19].

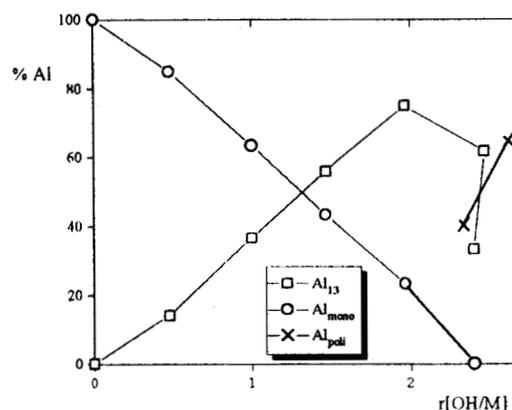


Fig 2.4 Variación de la relación OH/M⁺ en el aluminio hidrolizado^[19].

En la fig. 2.3, es claro que el oligómero Al_{13} se obtiene en mayor proporción a relaciones de OH/M iguales a 2.0 por medio del aluminio hidrolizado. No obstante, la mayoría de la literatura^[20-22] reporta la preparación de dicho oligómero a partir del aluminio clorhidratado, a relaciones de OH/M entre 1.5 y 2.5 (fig. 2.4). Por medio de mediciones de dispersión de rayos X, Rausch y Ball^[23] demostraron que para soluciones con relaciones OH/Al, entre 1.5 y 2.3, existe un marcado incremento en el valor calculado de peso molecular promedio de las formas de aluminio presentes en solución.

La temperatura es otro factor importante, ya que puede obtenerse una mayor concentración del oligómero a temperaturas inferiores a 60 °C, logrando una concentración menor de los otros dos cationes de Al tal como lo muestra la fig. 2.5.

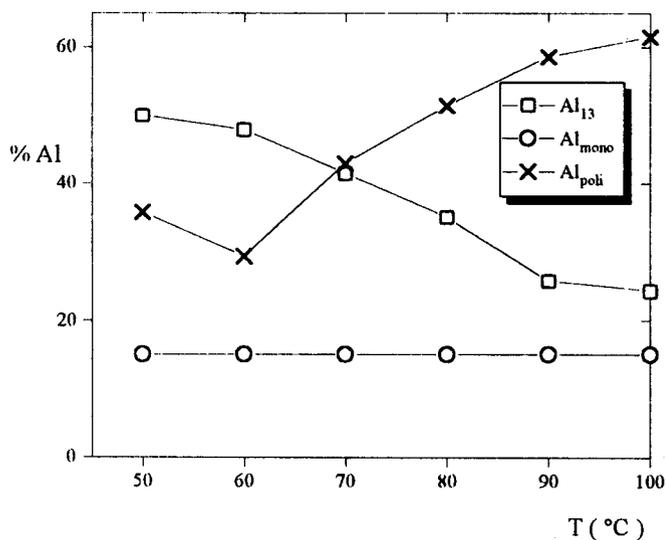


Fig. 2.5 Variación de la concentración de cationes del oligómero Al con la temperatura^[19].

De igual manera, el tiempo de añejamiento, es también importante para la obtención de dicho oligómero. En algunos trabajos se menciona que habrá mayores concentraciones de éste oligómero a tiempos de reposo o añejamiento largos (ca. 2 meses)^[4,19].

b) Arcillas pilareadas con Zr.

Diversas publicaciones explican la obtención del oligómero de Zr^[25-31]. En estos artículos, el reactivo empleado es el cloruro de circonilo (ZrClO₂) y se sabe que la química de solución del Zr, es compleja. El ion circonilo, se representa en el sólido del cloruro de circonilo como el tetrámero [(Zr(OH)₂·4H₂O)₄]⁸⁺ (figura 2.6).

Los cuatro iones de circonio están localizados en la esquinas de un cuadrado ligeramente distorsionado y están ligados por puentes OH arriba y abajo del plano del cuadrado. Cuando se disuelve en agua el cloruro de circonio, la solución es ácida debido a la hidrólisis de los tetrámeros. La figura 2.7 muestra una esquina de un tetrámero experimentando la hidrólisis. La reacción lleva a un tetrámero con la fórmula $[\text{Zr}_4(\text{OH})_2 \cdot 14(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$. Aquí, dos de los iones de circonio tienen una carga positiva y los otros dos son neutrales. Con el *añejamiento* de la solución se observan especies más grandes, las cuales se forman debido a la reacción de polimerización donde un sitio neutral sobre un tetrámero, reacciona con un sitio cargado sobre otro tetrámero, el resultado es que los iones de circonio se conectan por dos puentes OH, como muestra la figura 2.8. La continuación de este proceso lleva a la formación de polímeros hidróxido bidimensionales. Más allá de la polimerización, comienzan a precipitarse los hidruros $\text{Zr}(\text{OH})_4$. Varios son los factores, al igual que en la obtención del oligómero de Al, que influyen en la obtención del oligómero; algunos de ellos son el pH, la concentración, la temperatura y el tiempo de añejamiento.

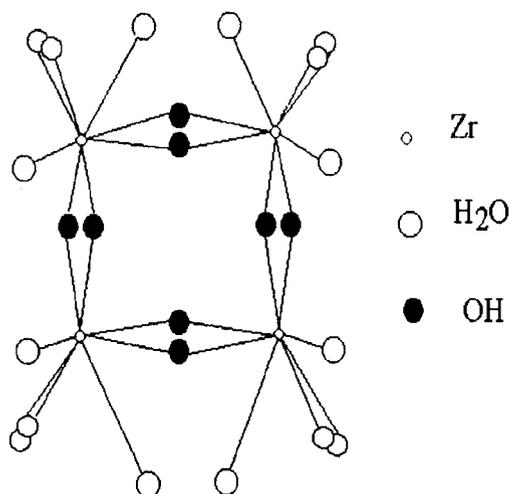


Fig. 2.6 Estructura del tetrámero de

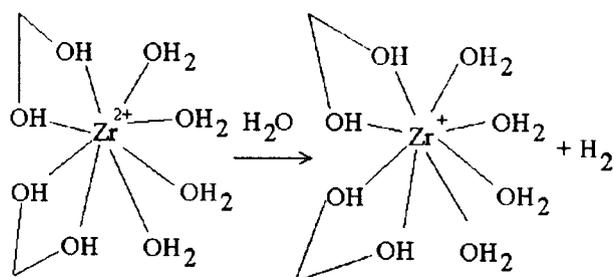
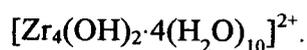


Fig. 2.7 Reacción de hidrólisis del tetrámero

de Zr.

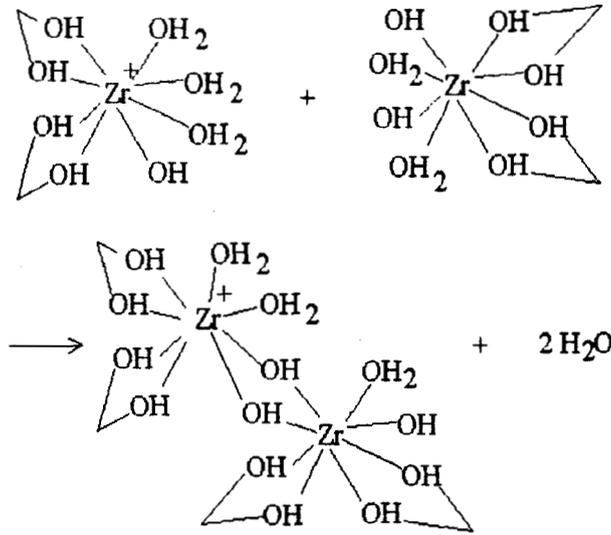


Fig. 2.8 Polimerización del tetrámero de $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$.

Incrementando el pH de la solución, agregando NaOH por ejemplo, se favorece la reacción de hidrólisis y esto lleva a un grado de polimerización mayor en cuanto el número de iones de circonio se incrementa. La precipitación del hidruro $\text{Zr}(\text{OH})_4$ comienza a un pH de más o menos 3.

La concentración y el pH de la solución del cloruro de circonilo afectan el grado de polimerización. De esta manera, una solución de baja concentración tendrá un pH alto y así el grado de polimerización será alto. Las concentraciones típicamente usadas en la literatura están dentro del rango de 0.1 - 0.33 M. El calentamiento de la solución de cloruro de circonilo también lleva a un incremento en el grado de polimerización, esto se debe simplemente a un incremento en la velocidad de hidrólisis con la temperatura. De igual manera el tiempo de añejamiento a cualquier temperatura específica incrementará el grado de polimerización^[26].

2.1.3.2 Intercalación del oligómero.

Después de la obtención del oligómero se agrega la arcilla natural, dicha operación esta limitada a ciertas condiciones convenientes de pH y temperatura^[29,30,32-36]. Por lo general se usan valores de pH entre 1.5 y 3.0, lo cual en algunos casos evita la deslaminación de la arcilla. La temperatura debe mantenerse entre los 60 y 70°C, dependiendo del catión pilareante. En todos los casos se mantiene condiciones de reflujo, así como también una velocidad de agitación constante con un tiempo entre 24 y 48 h.

2.1.3.3 Secado.

Varios métodos se han propuesto para el secado del producto final intercalado: secado por aspersión o secado en horno y secado en frío^[42]. Es importante considerar lo anterior, pues durante el secado de las arcillas pilareadas es posible que ocurra la deshidroxilación de los pilares, por lo que el enlace entre los pilares y la arcilla pasa de iónico a ser casi covalente, generándose una contracción de los pilares y una subsecuente estabilización de la red porosa del material final. Pinnavia^[37] comparó las diferentes formas de secado y observó una notable influencia sobre la porosidad en la arcilla. El secado en aire provoca que la arcilla no absorba compuestos con diámetros cinéticos de 9.2 y 10.4 Å. En contraste, las arcillas secadas en frío, muestran una apreciable adsorción para reactantes con dichos diámetros, pero se produce un desorden parcial de la arcilla. El secado súbito en horno compacta la arcilla a aglomerados duros, lo cual provoca que la estructura se colapse por la subsecuente trituración de la misma.

El uso de la arcilla como soporte de catalizador ha ido creciendo debido a su alta porosidad. Existen publicaciones que reportan resultados alentadores de las arcillas como soporte catalítico

para el HDT^[38,39], si bien se reconoce que es un material bastante adaptado para dichas reacciones, existen algunas contradicciones en la literatura como se puede advertir en la siguiente sección.

2.2 Arcillas en reacciones de HDT.

Las arcillas utilizadas en reacciones de HDT han sido modificadas mediante dos tipos de procedimientos. Uno de estos consiste en el intercalamiento de cationes metálicos ^[40-43] y formación de *pilares*, como fue descrito en la sección anterior; o bien, se modifica la arcilla por medio de un tratamiento ácido^[43-47].

J. T. Kloprogge et al. ^[42], recientemente estudiaron el comportamiento de una arcilla intercambiada con cationes de Al como soporte de catalizador en sistemas de NiS_x para la reacción de HDS del tiofeno, a diferentes concentraciones de la especie oligomérica usando diversos métodos de secado y temperaturas de calcinación. La actividad catalítica se comparó con soportes de Al₂O₃ y carbón. Se observó que al aumentar el contenido de la especie oligomérica se benefician las propiedades texturales. Sin embargo, el método de secado y calcinación tienen mayor influencia sobre el área específica (150 m²/g, T_{calc.}=773K). En cuanto a actividad, a concentraciones altas del oligómero (20 meq de Al/g de arcilla), se obtienen constantes de velocidad altas independientemente del método de secado empleado. No obstante, en todos los casos, la conversión fue superior en catalizadores de arcilla con respecto a los de alúmina y carbón.

Existen algunos aspectos importantes en este trabajo. El primero de ellos está relacionado con la influencia de la temperatura de calcinación del soporte como ya se mencionó; elevando esta

temperatura la deshidratación y la deshidroxilación de los pilares de Al_{13} que reaccionan a pilares de óxido se parecen a la $\gamma-Al_2O_3$ de acuerdo a la reacción global $Al_{13} \rightarrow 6.5\gamma-Al_2O_3 + 7H^+ + 20.5H_2O$. Esto provoca una fuerte interacción entre el metal y el soporte, y por tanto, un descenso en la actividad de las partículas de níquel pues no se logra una buena dispersión de la fase activa. Finalmente la acidez del catalizador afecta también la dispersión del sulfuro. Elevando la temperatura de calcinación bajará la acidez de la arcilla debido a la pérdida de protones liberados por los pilares. La liberación de protones tiene influencia en la dispersión y actividad de HDS del catalizador, especialmente al inicio de la reacción. La presencia de sitios ácidos sobre el soporte y aquellos creados durante la formación de los pilares son probablemente responsables de la desactivación debido a la formación de coque. Sin embargo, la influencia de la concentración del oligómero y de la temperatura de calcinación del soporte sobre la actividad catalítica, no están lo suficientemente claras. Es evidente que el área específica está relacionada con la temperatura de calcinación, y en especial en este tipo de soportes de acuerdo a los resultados se puede decir que hay inestabilidad térmica. Al reducir el área del soporte la distribución de la fase activa es más complicada. Por otro lado, en varias publicaciones se ha estudiado^[57] que la deposición de la fase activa depende del tipo de soporte; obviamente en un soporte de arcilla, el pilar es el que tiene influencia sobre la fase activa. Además, no existen resultados de caracterización después de la sulfuración que indiquen la conservación de la estructura del pilar.

Los estudios de arcillas modificadas en HDT, no se han limitado solamente a catalizadores monometálicos. Así, en la búsqueda para mejorar la actividad se reporta el uso de dos metales de transición: NiMo o CoMo, sobre diversos soportes^[47-53]. Sin embargo es escasa la literatura en cuanto al HDT de catalizadores bimetálicos soportados en arcillas^[54]. M. Rosa Brussin y M. T.

Micarelli^[45,46], estudiaron la influencia de los metales de Ni y Mo depositados en una arcilla tratada con ácido, observando la actividad de una mezcla de aromáticos, que contenía nitrógeno y azufre principalmente; y los resultados se comparan con un catalizador comercial presulfurado NiMo soportado en sílice-alúmina. El área específica de las arcillas es menor a los 50 m²/g, lo cual no es recomendable pues en las reacciones de HDT se manejan moléculas cuyo diámetro cinético es mucho mayor al diámetro de los poros. Sin embargo, se reportan conversiones de HDS de ca. 40% con soportes de área específica de ca. 45 m²/g.

Castillo et al.^[54], establecen que las arcillas tratadas con ácido presentan una mejor actividad de HDS frente a arcillas con cationes intercalados entre sus láminas. Los sistemas probados fueron CoMo y NiMo, sobre una carga de gasóleo; y se encontró una mejor actividad para el sistema NiMo. Sin embargo, el área específica de la arcilla deslaminada es pequeña (ca. 88 m²/g), no propias para el HDT; entonces, no es la amplitud de la distribución porosa la que provoca una alta actividad, comparada a los otros catalizadores, sino probablemente el tamaño y la estructura de la fase activa; que a su vez se ven afectadas por el tipo de soporte.

Se han estudiado arcillas tanto pilareadas como deslaminadas modificadas con γ -alúmina. Según M. F. Wilson et al.^[43], la inclusión de la arcilla provee una mayor resistencia a la desactivación en reacciones de HDT de gasóleos pesados; M. F. Wilson et al. observaron además en este estudio, que la conversión para un catalizador de arcilla deslaminada/ γ -Al₂O₃ es de ca. 75%, valor muy cercano al del catalizador comercial, mientras que en soportes de arcilla pilareada/ γ -Al₂O₃ la conversión es de ca. 65%; por tanto, se obtienen mejores resultados con arcillas deslaminadas/ γ -Al₂O₃. Sin embargo, si bien el área específica en arcillas deslaminadas/ γ -Al₂O₃ es superior a la de arcillas pilareadas, se debe observar que la proporción de γ -Al₂O₃ en la arcilla/ γ -Al₂O₃ es mayor; entonces, no puede establecerse una comparación.

Del análisis de los trabajos anteriores, destacan los siguientes aspectos :

* En la mayoría de estos, se carece de determinaciones texturales en la fase sulfuro, que es la etapa más próxima a la evaluación catalítica. Además, tampoco se determinan estas características después de la reacción.

* En el caso de arcillas deslaminadas mediante tratamientos ácidos, las áreas específicas reportadas parecen no adaptarse a los requerimientos de las reacciones de HDT ($< 40 \text{ m}^2/\text{gr}$). Existen diversos estudios de la fase activa en soportes convencionales mediante estudios de U.V. visible^[55] con resultados bastante congruentes con la actividad catalítica.

Por último, pueden prepararse soportes de catalizador para el HDT con arcillas pilareadas con dos cationes entre sus láminas. Mosqueira Mondragón et al.^[41], prepararon mediante hidrólisis, oligómeros de las sales de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{ZrCl}_4\text{Al}(\text{OH})_3$ y los intercambiaron con los cationes de una bentonita cálcica. Se obtuvieron áreas específicas entre 200 y 270 m^2/g y distancias interlaminares entre 1.38 y 1.91 nm, presentando estabilidad térmica arriba de los 923 K. Las pruebas catalíticas se realizaron en un residuo de crudo Maya, en un sistema de reacción por lotes. Se encontró que el efecto del pilar sobre la actividad de la reacción, es importante. Sin embargo, puesto que la mezcla reaccionante tratada es compleja; pueden ocurrir diferentes fenómenos (adsorción de hidrocarburos, reacciones de hidrogenólisis, etc.), por lo tanto es difícil interpretar si existe una función definida del pilar.

Los trabajos anteriores en su mayoría reportan resultados alentadores; sin embargo, existen incongruencias de una publicación a otra. Por tanto, es propósito de esta tesis, el aclarar, unificar y extender estos estudios.

En el siguiente capítulo se resaltan, nuevamente, los aspectos en que se difiere; para así plantear el problema a resolver y los alcances u objetivos a los que se pretende llegar.

3. DEFINICIÓN DEL PROBLEMA Y

OBJETIVOS.

En la sección anterior se mencionó que las arcillas pilareadas debido a sus propiedades, como soportes de catalizador, pueden ser usadas en reacciones del HDT. Sin embargo, quedan algunas interrogantes por resolver.

Una de ellas se refiere a la síntesis del soporte. Esta tarea no es del todo simple, si observamos que las soluciones de la especie polimérica es ácida. Por tanto, es necesario ensayar una amplia variedad de síntesis de arcillas intercambiadas con cationes, y hallar el método más adecuado y reproducible.

El otro aspecto importante es aclarar los efectos de arcillas pilareadas en las diversas reacciones de HDT con las arcillas deslaminadas. La justificación a lo anterior viene del hecho de que en el HDT tratamos con moléculas de tamaño superior al tamaño de poro de la arcilla deslaminada, y en un tratamiento ácido obtenemos áreas específicas bajas a diferencia de las PILC's donde podemos obtener áreas de hasta ca. $300 \text{ m}^2/\text{g}$, de acuerdo con esto ¿Cómo se puede explicar una alta actividad de HDT en arcillas deslaminadas?. Una posibilidad sería que la

fase activa esté depositada con una mejor distribución sobre la superficie del catalizador. Sin embargo, en las PILC's, puede encontrarse también una buena dispersión a condición de que la estructura de la fase activa tenga a su vez un tamaño adecuado. Por tanto, se vuelve necesario hallar la fase cristalina del metal óxido sobre el soporte.

Por otro lado, en la mayoría de los trabajos analizados predomina la reacción de HDS pero muy pocos con HID, ¿qué sucede con soportes PILC's en esta última reacción?. Se ha encontrado también, que en determinadas reacciones de HDT, el tipo de pilar es importante y esto hace suponer alguna interacción, presumiblemente de tipo electrónico, con el óxido metálico, y esto aún no se ha estudiado.

Las reacciones se ven favorecidas en muchos casos añadiendo promotores metálicos de transición, parece ser que en las reacciones de HDT no es la excepción ¿cuál sería entonces el efecto de un promotor de níquel sobre un catalizador $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$ o Zr en reacciones de HID y HDS?, además, ¿qué diferencia habría con catalizadores tradicionales $\text{Ni-Mo-S}/\text{Al}_2\text{O}_3$?

Según el análisis bibliográfico anterior, los soportes de circonio y aluminio presentan un buen efecto catalítico, por lo tanto serán elegidos como cationes pilareantes en reacciones de HDS y HID.

Lo anterior, podría parecer breve y sencillo. Sin embargo, el tratamiento de arcillas es en cierta forma complicado debido a la naturaleza misma de este mineral. De tal manera que para propósitos de un estudio profundo y sistemático, se plantean a continuación los alcances de este trabajo.

Dadas las características prometedoras de las arcillas como soportes, se desea determinar el comportamiento de catalizadores $\text{MoS}_2/\text{PILC (Al, Zr)}$ y $\text{NiMoS}_x/\text{PILC (Al, Zr)}$ en diferentes reacciones modelo de HDT (HDS y HID).

Objetivo General.

Estudiar la síntesis de catalizadores a base de Ni-Mo soportados sobre arcillas pilareadas (circonio y aluminio) conservando la estructura PILC y su relación con las propiedades catalíticas en la eliminación de compuestos aromáticos.

Es necesario también, establecer los siguientes **Objetivos Particulares**, de acuerdo al análisis de la bibliografía (capítulo anterior).

1. Sintetizar catalizadores $\text{MoS}_x/\text{PILC}'\text{s}$ y $\text{NiMoS}_x/\text{PILC}'\text{s}$, a diferentes concentraciones de Mo (0.6, 1.4 y 2.8 atm de Mo/nm^2), manteniendo constante la relación molar $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})$ e igual a 0.3.
2. Analizar el comportamiento de la reacción modelo de HID de naftaleno en presencia de CS_2 y optimizar las condiciones de operación de un sistema micropiloto de laboratorio.
3. Analizar el comportamiento de la reacción modelo de HDS de dibenzotiofeno (DBT).
4. Correlacionar las características de los catalizadores sulfuros (catalizadores convencionales usando soportes de alúmina) en la reactividad de los catalizadores sintetizados.
5. Estudiar el efecto del tamaño de partícula sobre la actividad en ambas reacciones de HDT.

En el capítulo siguiente se describen brevemente, cada una de las técnicas experimentales usadas para la caracterización catalítica, los conceptos inherentes al análisis se enfatizan para una mejor discusión de los resultados.

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.

4.1 Síntesis de Soportes.

Como se mencionó anteriormente (cap. 1), la síntesis de soportes de arcillas pilareadas ha sido muy estudiada tanto para cationes de Al como de Zr. Sin embargo, es posible modificar las condiciones de pilareo de manera a obtener un soporte con área específica y estabilidad térmica adaptadas a las exigencias de las reacciones del hidrotratamiento. Es decir, que el área específica se mantenga durante la reacción (a 300-350°C) y eventualmente, después de la regeneración (ca. 500 °C) En general, la síntesis se divide en tres etapas: *lavado*, *intercambio* y *pilareo*.

En la etapa de **lavado** se tratan de eliminar la mayor cantidad posible de impurezas en la arcilla natural.

El **intercambio** se refiere a la introducción de un metal entre las láminas de la arcilla, el cual deberá ser fácilmente eliminado por el oligómero - catión pilareante - en la etapa del pilareo.

Finalmente, la etapa de **pilareo** es el proceso por el cual una especie oligomérica en solución se intercambia y mantiene adherida a las láminas de la arcilla después de calcinación.

4.1.1 Lavado e intercambio de la arcilla.

La arcilla natural utilizada fue una bentonita sódica de la compañía “La Encantada, S.A. de C.V.”, cuya composición, aparece en la tabla 4.1 (a). Se *lavó* con 1 lt. de agua destilada por cada 10 g de arcilla bajo agitación vigorosa durante 4 h, manteniendo una temperatura de 40 °C. Después se dejó reposar por 1 h y se retiró aproximadamente ¼ del volumen del sobrenadante,

Composición (%)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	P.C.*	Total
60.4	18.41	2.83	2.13	3.05	0.42	10.87	99.97

(a)

PROPIEDADES FÍSICAS	
Humedad al envasar %	8.0
pH (solución al 1%)	9.2
Alcalinidad total, %	0.53
Hinchamiento, cm ³ /2 g	20.0
Retenido Malla-200,	5.0

(b)

CAPACIDAD DE INTERCAMBIO (meq/100g de arcilla)	
Na ⁺	69.4
Ca ²⁺	50.9
Mg ²⁺	11.1
Total	131.4

(c)

Tabla 4.1 Especificaciones de la arcilla “La Encantada”. *P.C.: Pérdidas por calcinación.

para eliminar impurezas no precipitables (como grasas o cenizas). En seguida, se vertió en un vaso de precipitados el resto del contenido de la solución, dejando en el fondo al material más pesado; asegurando así, que parte del cuarzo y de la cristobalita contenidos en la arcilla se eliminaba. La solución de arcilla/agua se calentó en una estufa a 120 °C por 48 h, a manera de evaporar la mayor cantidad posible de agua en la solución; finalmente se lavó con agua destilada y filtró a vacío en un embudo Bushner usando un papel filtro del número 40.

En la figura 4.1 se muestra el equipo utilizado para el tratamiento de la arcilla en las etapas de lavado, intercambio con cationes de sodio y finalmente pilareo con cationes de Al o Zr.

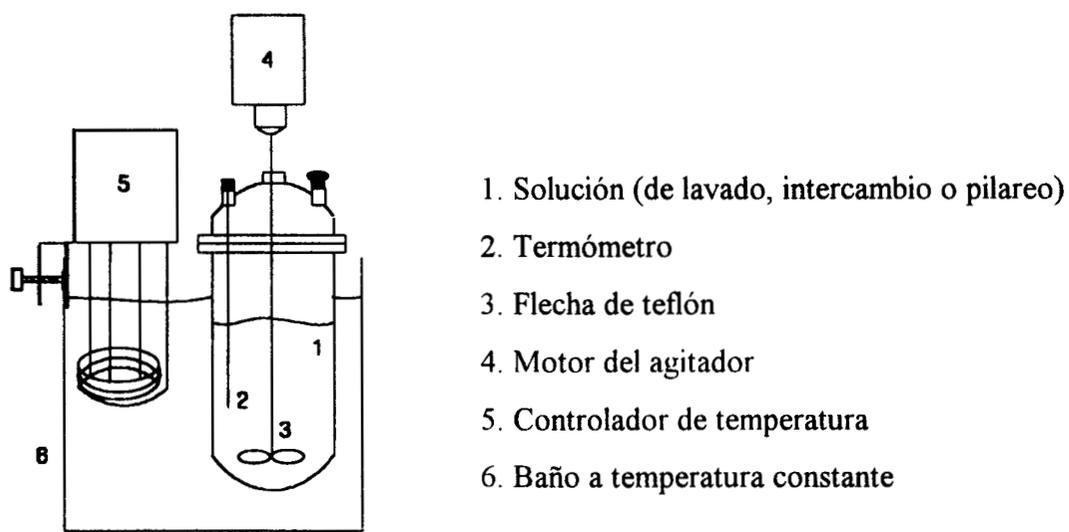


Fig. 4.1 Sistema de tratamiento de la arcilla.

Después del lavado, se intercambió con 2 lt. de una solución 1 N de NaCl (Baker Analyzed) para 30 g de arcilla seca, bajo agitación vigorosa y una temperatura de 50 °C. Finalmente se filtró y lavó en un embudo Bushner con agua destilada hasta que la solución filtrada quedara libre de cloruros. El gel de arcilla que queda en el filtro se esparce en un recipiente de vidrio, tratando de que el espesor de la arcilla sobre el vidrio sea mínimo. Se seca a temperatura ambiente de 24 a 48h

dependiendo de la humedad de la misma. La arcilla seca es triturada y los finos tamizados a una malla de 150 mesh.

4.1.2 Pilareo.

La preparación del oligómero (Al o Zr), así como el proceso de intercalación se describen separadamente.

a) Pilareo de la arcilla con oligómeros de aluminio.

El oligómero de aluminio^[24] se obtiene a partir de la hidrólisis del NaOH (Baker Analyzed) y el $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Baker Analyzed), con una relación molar de $\text{OH/Al} = 1.85$. El NaOH se agrega por goteo a razón de ca. 0.1 ml/min, con agitación vigorosa y temperatura ambiente. La solución se mantiene en estas condiciones por 24 h; finalmente se refluja, sin suspender la agitación a 70 °C por 48 h.

En paralelo a la obtención del oligómero, se seca la arcilla a 120 °C por una hora y se *expande* previamente en una mezcla acetona/agua en proporciones iguales. La solución se mantiene en agitación por 30 min a temperatura ambiente. Esta mezcla se agrega al oligómero en una relación molar Al/arcilla igual a 1.96 y durante 4 h se agita a 70 °C, permitiendo el reflujo de condensados.

La solución oligómero-arcilla se filtra a vacío mediante un embudo Bushner y al mismo tiempo se lava con agua destilada. Para el secado, se sigue el procedimiento habitual para obtener espesores finos.

En la mayoría de las PILC-Al preparadas, se siguió el secado con atmósfera de aire y temperatura ambiente, por ser éstas las condiciones propicias para obtener una arcilla con área específica alta y buena estabilidad térmica.

b) Pilareo de la arcilla con oligómeros de circonio.

Se llevaron a cabo dos métodos para reproducir la especie oligomérica de Zr, según lo reportado previamente^[29,31]. Según el método utilizado por Burch et al.^[64], se parte de una solución 0.1 M de cloruro de circonilo ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, Strem Chemicals). Esta solución se refluja a una temperatura de 60 °C y se agita vigorosamente, por 24 h. Después de este tiempo se deja reposar por otras 24 h más, para provocar un aumento en el pH de tal solución. No obstante el pH llega a un valor de 1.

Simultáneamente, se expande la arcilla con una solución agua/acetona a temperatura ambiente y agitación vigorosa por 30 min. El intercambio catiónico se realiza a temperatura ambiente con agitación constante por 1 h. Sin embargo, este método puede provocar una deslaminación de la arcilla como consecuencia del bajo pH de la solución pilareante.

Alternativamente, se realizaron síntesis según la técnica propuesta por Farfán et al.^[31]. De esta manera, el oligómero se preparó con una solución 0.1 M de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (Strem Chemicals), a una temperatura de 40°C bajo agitación vigorosa y constante por 24 h. Después de este tiempo, la arcilla previamente expandida, según el procedimiento descrito anteriormente, se agregó a la solución pilareante conservando la razón de 2 meq de Zr/g de arcilla. El sistema arcilla/solución pilareante se agitó vigorosamente por 2 h a 40 °C y se dejó reposar por un día.

4.1.3 Secado y calcinación de arcilla.

Finalmente la PILC-Al o Zr así formada, se filtra a vacío y se lava con agua destilada hasta eliminar cloruros, para posteriormente esparcirla en un recipiente. Se deja secar a temperatura ambiente y una atmósfera de aire entre 24 ó 48 h. Una vez seca se retira del recipiente y los finos se pasan por un tamiz a 150 mesh. La arcilla tamizada se seca a 120 °C por una hora y calcina a 400 °C por 4 h, con una rampa de calentamiento de 0.5 °C/min, en un horno Advantec modelo KM280.

Los soportes PILC's obtenidos son caracterizados por varios métodos de análisis, como se describe en las siguientes secciones. El apéndice A, incluye un diagrama de flujo del proceso de síntesis de los soportes.

4.2 Preparación de Catalizadores.

La preparación consiste de una serie de etapas elementales: *impregnación, maduración, secado y calcinación.*

La **impregnación** consiste en humedecer un soporte con una solución que contiene el o los elementos activos del catalizador. Involucra la deposición de uno o más metales sobre el soporte. Se emplean generalmente dos técnicas, a saber: *impregnación con exceso de solución e impregnación en seco.*

a) *Impregnación con exceso de solución.*

El soporte se sumerge dentro de un gran volumen de solución de la sal del metal que se desea depositar. Se produce un intercambio al poner en contacto el sólido a ser impregnado y un

volumen de solución precursora sensiblemente mayor que el volumen total poroso del sólido. Las reacciones de intercambio se realizan en dos etapas consecutivas: difusión de soluto a ser intercambiado en la superficie e intercambio iónico en sí mismo. Cuando el soporte es un sólido poroso, las limitaciones difusionales pueden ser de tipo extragranular o intragranular.

La ventaja de este método reside en el control de ciertos parámetros de impregnación tales como la temperatura, el pH y la concentración de la solución. Se puede también, variar las condiciones de equilibrio solución-sólido y por tanto, la naturaleza y dispersión de la fase depositada dentro del soporte. Sin embargo, es difícil depositar una cantidad predefinida de un elemento cuando no se conoce la capacidad de adsorción del soporte.

b) *Impregnación sin exceso de solución o incipiente.*

Este método llamado también de llenado de poro o impregnación en seco consiste en humedecer el soporte con un volumen de solución, (del elemento o elementos activos a depositar), equivalente a la saturación del volumen poroso del soporte utilizado. La ventaja de esta técnica es que permite depositar la cantidad requerida del elemento catalítico de una forma simple y confiable.

Se pueden distinguir una serie de procesos en la preparación del catalizador. Durante el proceso de **maduración**, se difunde la solución dentro del soporte poroso. En el transcurso del **secado** se evacua el solvente por lo general arriba de 100 °C, si éste es agua. La **calcinación** (temperaturas superiores a los 350°C) permite la descomposición de la sal a fin de obtener el óxido del metal impregnado. Se debe tener cuidado en esta etapa, de manera que el óxido del catalizador no se sublime en las condiciones de calcinación.

En la preparación de los catalizadores, se usó aproximadamente 1 g de soporte y se prefirió el método de *impregnación en seco*. En ambos soportes, PILC-Al o Zr, se preparó una solución

acuosa de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (J.T. Baker Analyzed), a concentraciones nominales de 0.6, 1.4 y 2.8 átomos de Mo/nm². La cantidad en peso de la sal requerida se calcula mediante la ecuación 3.1.

$$M_{\text{Mo}} = \frac{n \cdot m_s \cdot PM_{\text{Mo}} \cdot A_s \cdot 10^{18}}{6.02205 \times 10^{23}} \cdot \frac{1}{0.5434} \dots \dots \dots (4.1)$$

Donde:

M_{Mo} = masa del Mo (g).

n = número de átomos de Mo/nm².

m_s = masa de muestra del soporte en (g)

PM_{Mo} = peso molecular del Mo.

A_s = área específica del soporte (m²).

6.02205×10^{23} = número de Avogadro.

0.5434 = fracción en moles de Mo en la sal de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot \text{H}_2\text{O}$.

Posteriormente, las muestras *maduraron* por 24 h a temperatura ambiente en aire. En el *secado*, las muestras se llevaron hasta la temperatura de 120 °C por 2 h, finalmente se *calcinaron* a la temperatura de 400 °C, y se mantuvieron bajo esta temperatura 4 h en un horno Advantec modelo KM280. La velocidad de calentamiento, de manera a evitar cambios bruscos en la estructura de la arcilla y fenómenos de sinterizado en las fases activas, fue de 0.5 °C/min.

De acuerdo al tipo de soporte y a la cantidad de molibdeno impregnado se le asignó un nombre a cada muestra. La nomenclatura para cada catalizador aparece en la tabla 4.2.

SOPORTE	(at. de Mo/nm ²)		
	0.6	1.4	2.8
Al ₂ O ₃	0.6Mo/Al ₂ O ₃	1.4Mo/Al ₂ O ₃	2.8Mo/Al ₂ O ₃
PILC-Al	0.6Mo/PILC-Al	1.4Mo/PILC-Al	2.8Mo/PILC-Al
PILC-Zr	0.6Mo/PILC-Zr	1.4Mo/PILC-Zr	2.8Mo/PILC-Zr

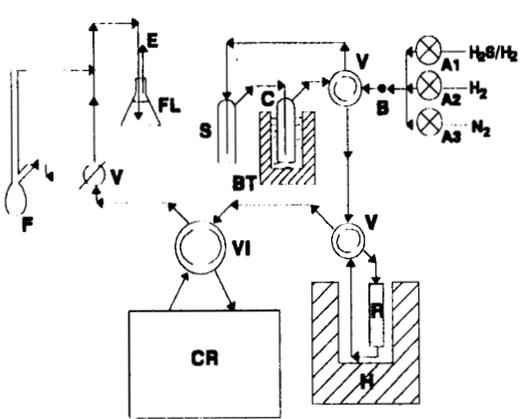
Tabla 4.2 Nomenclatura de catalizadores monometálicos

Se prepararon catalizadores con soportes de alúmina comercial (Dia Catalysts & Chemicals Limited), con un área específica de ca. 193 m²/g, en las mismas condiciones; los cuales se usaron como referencia para la comparación con los catalizadores a base de soportes de arcillas pilareadas. También, se prepararon catalizadores bimetálicos soportados de manera secuencial; es decir, a los catalizadores a base de Mo en su forma óxido se les impregnó con Ni(NO₃)₂·6H₂O (Nakarai Chemicals, LTD.) a una relación atómica [Ni/(Ni+Mo)] = 0.3, y se les llevó a las mismas condiciones de maduración, secado y calcinación (Tabla 4.3).

SOPORTE	$r_{[Ni/(Ni+Mo)] = 0.3}$ (at. de Mo/nm ²)		
	0.6	1.4	2.8
Al ₂ O ₃	0.6NiMo/Al ₂ O ₃	1.4NiMo/Al ₂ O ₃	2.8NiMo/Al ₂ O ₃
PILC-Al	0.6NiMo/PILC-Al	1.4NiMo/PILC-Al	2.8NiMo/PILC-Al
PILC-Zr	0.6NiMo/PILC-Zr	1.4NiMo/PILC-Zr	2.8NiMo/PILC-Zr

Tabla 4.3 Nomenclatura de catalizadores bimetálicos.

Antes de reacción, las muestras se sulfuraron en flujo continuo con una mezcla de H₂/H₂S al 10% a 400°C con un flujo de 60 cm³/min y una velocidad de calentamiento de 1 °C/min, por 3 h,



- | | |
|----------------------------------|--------------------|
| A. Válvulas de paso | FL. Frasco lavador |
| B. Válvula de aguja | H. Horno |
| BT: Baño a temperatura constante | R. Reactor |
| C. Condensador | S. Saturador |
| V. Válvula de 4 vías | E. Venteo |
| VI. Válvula de inyección | CR. Cromatógrafo |
| F. Medidor de flujo | |

Fig. 4.2 Equipo de Sulfuración y Reacción de HDS de tiofeno.

en el sistema mostrado en la figura 4.2. De igual manera se sulfuró un catalizador industrial NiMo (CDS-R2 de Catalysts & Chemicals IND- CO. LTD), el cual fue usado como testigo en reacciones de HID.

4.3 Caracterización Físicoquímica.

4.3.1 Difracción de Rayos X (DRX).

En la DRX un haz colimado de rayos X, con longitudes de onda λ de 0.5-2 Å, se hace incidir sobre una muestra y se difracta por las fases cristalinas de acuerdo a la ley de Bragg:

$$\lambda = 2d \text{ sen } \theta \dots\dots\dots (4.2 a)$$

Donde:

d = distancia entre planos atómicos.

θ = ángulo de difracción.

λ = Longitud de onda de la radiación.

La intensidad de los rayos X difractados se mide variando el ángulo de difracción 2θ y la orientación de la muestra. Este patrón de difracción se usa para identificar las **fases cristalinas** de la muestra y medir sus **propiedades estructurales**, incluyendo esfuerzos (el cual es medido con gran exactitud), el tamaño y orientación de los cristales. En DRX se puede determinar también concentraciones, películas delgadas y arreglos atómicos en materiales amorfos.

Las muestras se analizaron en un difractómetro de rayos X (DRX) Siemens Kristalloflex acoplado a un tubo de rayos X de ánodo de Cu, $\lambda = 1.5406$. El aparato se operó a 35 kV, 20 mA con un intervalo de tiempo de 1 s y velocidad de barrido de $0.03^\circ/\text{s}$.

Se conocen dos técnicas para preparar las muestras que se van a observar por DRX. La más común es la *técnica de polvos*, que consiste en depositar una determinada cantidad de muestra en un portaobjetos de vidrio, con un espesor de muestra homogéneo. En la otra técnica, se disuelve la muestra con algún solvente conveniente (agua o acetona) y se esparce sobre un portaobjetos, se deja secar y deberá quedar una delgada capa de sólido; esta técnica se le conoce como *técnica de capas orientadas*, la cual permite acentuar la difracción de ciertas familias de planos cristalinos. En la mayoría de los casos se corrieron las muestras hasta un ángulo 2θ de 44° , para cada una de las etapas de preparación (pilareo, impregnación y sulfuración) de los catalizadores a base de arcilla.

La última técnica descrita se empleó para observar que el espaciamiento entre las láminas de la PILC fuera superior al de la arcilla natural y que dicho espaciamiento permaneciera constante, aún después de cada una de las etapas de preparación (impregnación y sulfuración); por otro lado, verificar que la estructura no se viera modificada por el ataque ácido del oligómero. En las arcillas, el pico situado en 2θ de ca. 5.0° corresponde a la difracción del plano (001) en la montmorillonita. A partir de esa posición se evalúa mediante la ley de Bragg la distancia

interlaminar. Esta distancia se obtiene, adicionando al espesor de la arcilla, la separación provocada por la intecalación del catión.

Por otro lado, por medio de la intensidad de los espectros de DRX se pueden determinar el tamaño de partícula. El calculo se realiza por medio de la ecuación (4.2 b)

$$\bar{D} = \frac{\lambda}{\beta \cos\theta} \dots\dots\dots (4.2 b)$$

Donde:

\bar{D} = Tamaño promedio del cristal.

θ = ángulo de difracción.

λ = Longitud de onda de la radiación.

β = Ancho del pico a media altura = $b - b_0$

b = Ancho experimental.

b_0 = Ancho de referencia de material que no representa enanchamiento ($b = 0.11^\circ$, patrón de oro)

4.3.2 Termogravimetría.

Los termogramas, proporcionan el registro del calentamiento de una muestra en un intervalo de temperaturas determinado, a una velocidad de calentamiento constante; de tal manera que el incremento de la temperatura resulta lineal en el tiempo.

En un **análisis termogravimétrico** (*TGA*, de las siglas en inglés *Thermogravimetric Analysis*), se registra en forma continua la masa de una muestra a medida que se aumenta su temperatura en forma lineal desde la temperatura ambiente hasta 1200 °C, inclusive.

En el **análisis térmico diferencial** (*DTA*, de las siglas en inglés *Differential Thermal Analysis*), se observa el calor absorbido o emitido por un sistema químico midiendo la diferencia

de temperatura entre este sistema y un compuesto de referencia (a menudo alúmina, carburo de silicio, o bolitas de vidrio) a medida que las temperaturas de ambos aumentan a una velocidad de calentamiento constante. Cuando la muestra, por cualquier causa, se calienta o se enfría más rápidamente que la de referencia, indica la presencia de transformaciones exo o endotérmicas, la curva DTA entonces muestra picos con valores positivos que se conocen como efectos exotérmicos (por convención, picos hacia arriba), y efectos endotérmicos de valor negativo con respecto a la línea de base (picos hacia abajo).

Los análisis térmicos se efectuaron en un equipo Netzsch Thermische Analyse a una velocidad de 10°C/min, en atmósfera de aire; se utilizó una muestra de 0.050 g de los soportes PILC-Al y PILC-Zr antes de secado y calcinación, para conocer las transformaciones ocurridas en las estructuras de los sólidos. Los análisis realizados sobre estas muestras fueron un *análisis termogravimétrico* y un *análisis térmico diferencial*.

4.3.3 Estudios texturales de porosimetría y determinación de área superficial.

El área superficial o específica como se mencionó anteriormente, es un parámetro significativo de una intercalación del catión en las láminas de la arcilla. Además, resulta importante evaluar el área superficial en cada etapa de preparación del catalizador.

El método más común de determinación de área superficial, y uno de los más usados rutinariamente en la mayoría de los estudios catalíticos, es el desarrollado por Brunauer, Emmet y Teller (BET) para fisisorción de un gas^[68]. En esencia, es una extensión de la isoterma de Langmuir a adsorción de multicapas. En la aproximación de Langmuir, para la primera capa la velocidad de evaporación se considera igual a la velocidad de condensación y el calor de adsorción

se asume proporcional a la fracción de la capa inferior vacante. La velocidad de desorción se considera proporcional a la cantidad presente en esta capa. El calor de adsorción para todas las capas excepto la primera capa se supone igual al calor de licuefacción del gas adsorbido. La suma sobre un número infinito de capas adsorbida da la expresión final:

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{p}{v_m} \dots\dots\dots (4.3)$$

Donde:

p : Presión parcial de adsorbato.

v_m : Volumen de la monocapa.

v : Volumen adsorbido.

Brunauer, Emmet y Teller adaptaron esta ecuación para adsorción en capas múltiples y llegaron al resultado:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m C} + \frac{(C-1)p}{v_m C p_0} \dots\dots\dots (4.4)$$

Donde:

p : Presión parcial de adsorbato.

p_0 : Presión de saturación de gas adsorbido a la temperatura del experimento.

v_m : Volumen de la monocapa.

v : Volumen adsorbido de gas adsorbido a la presión p .

C : Constante relacionada exponencialmente a los calores de adsorción y licuefacción del gas.

$$C = e^{\frac{(q_1 - q_L)}{RT}} \dots\dots\dots (4.5)$$

Donde:

q_1 : Calor de adsorción en la primera capa.

q_2 : Calor de licuefacción de gas adsorbido sobre todas las otras capas.

Cuando la ecuación anterior se aplica, una gráfica de $p/v(p_0-p)$ vs p/p_0 deberá dar una línea recta cuya pendiente y ordenada al origen pueden usarse para evaluar v_m y C . Generalmente, muchos datos de adsorción muestran un buen ajuste con la ecuación de BET a valores de presión relativa entre 0.05 y 0.3, en consecuencia se utiliza este rango para medidas de área superficial. Los valores de presión relativa mayores a 0.3, están asociados a multicapas de adsorción y/o a condensación en los poros los cuales provocan una mayor desviación de la forma lineal de la ecuación de BET. A valores menores de 0.05, la cantidad adsorbida en muchos casos es muy baja y los datos son menos exactos.

De la ecuación anterior, $v_m = I/(S+I)$, donde S es la pendiente y es igual a $(C-1)/v_m C$ e I es la ordenada al origen y es igual a $I/v_m C$. Esto procede del hecho que:

$$S + I = \frac{1}{v_m C} [(C - 1) + 1] = \frac{1}{v_m} \dots \dots \dots (4.6)$$

La superficie específica del sólido puede calcularse a partir de v_m , si se conoce el área promedio ocupada por la molécula adsorbida empleada en el experimento.

Una muestra de arcilla o PILC ca. 0.1 g se dejó desgasificar por ca. 12 h a una temperatura de 200 °C. Se midió en un aparato Micromeritics modelo 2100E, la fisisorción de nitrógeno se efectuó a 75.5 K; las medidas se realizaron desde una presión parcial (p/p_0) de ca. 0.01 - 0.25. Se calculó el área por medio de las ecuaciones (4.4) y (4.6).

4.3.4 Pruebas de estabilidad térmica.

A varias muestras de arcilla con cationes de circonio de ca. 0.25 g, fueron sometidas a temperaturas de 400 hasta 800 °C en un horno Advantec modelo KM-280, para medir su estabilidad térmica por medio del área específica. Posteriormente, se tomaron muestras de 0.1 g para un análisis de fisisorción de nitrógeno en un Micromeritics modelo 2100-E.

4.3.5 Espectroscopía de Ultravioleta y Visible.

Mediante la técnica de espectroscopía de ultravioleta y visible se puede definir el grado de oxidación de un metal de transición en un soporte catalítico. También se utiliza para definir el grado de coordinación del mismo, y de tal suerte, contribuir a la definición de la estructura del sólido. A partir de los espectros UV-vis correspondientes a transiciones electrónicas se ha obtenido información valiosa sobre el grado de oxidación y la coordinación tanto del molibdeno como del Ni en catalizadores de HDT al estado óxido^[56-59]. Se sabe que en los catalizadores tradicionales de HDT (conteniendo ca. 2% peso de Ni y 9% de Mo) coexisten especies MoO_4^{2-} en coordinación tetraédrica (T_h), $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, en coordinación octaédrica (O_h) y pueden existir también, especies que se deben evitar de Ni^{2+} en coordinación O_h , como en NiAl_2O_4 .

Teniendo presente lo anterior, las muestras de catalizador con Mo y NiMo sobre soportes PILC-Al, PILC-Zr y Al_2O_3 se analizaron mediante espectroscopía de UV-vis en reflectancia difusa (UVDRS, de las siglas en inglés *Ultraviolet-Visible Diffuse Reflectance Spectroscopy*), en un espectrofotometro Cary 5E. Los polvos se montaron en celdas de cuarzo, evitando así las bandas de impurezas que aparecen por el vidrio. Se varió la cantidad de muestra, por tanto también el espesor, hasta lograr un espesor que cumpliera las condiciones de Kubelka-Munk^[59] $F(R_{\infty})$. Se

encontró entonces, que arriba de 0.5 g no se presentan variaciones en la intensidad de las bandas de los espectros. Las mediciones en todos los casos, se llevaron a cabo en atmósfera de aire. Se analizaron los catalizadores en un rango de longitudes de onda de 200 hasta 1500 nm.

Se evaluó la función de Kubelka -Munk $F(R_{\infty})$ según la fórmula (4.7), versus λ (longitud de onda).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{K}{S} \dots\dots\dots (4.7)$$

K y S son los coeficientes de absorción fenomenológica y de barrido, respectivamente.

La posición de los picos constituye la manera de identificar las especies Mo-O presentes en las muestras catalíticas. Sin embargo, estas mediciones se ven afectadas por estados vibracionales de la muestra e implican ambigüedades en cuanto a la asignación de especies^[57]. Para evitar lo anterior, se estimó también el número de átomos de molibdeno próximos vecinos a un átomo de molibdeno, según la metodología reportada por Weber^[60], donde los valores de los espectros de $F(R_{\infty})$ vs. λ se transforman a valores de $[F(R_{\infty})hv]^2$ y son graficados frente a la energía de brecha o de banda (hv).

Se calculó primeramente el producto $[F(R_{\infty})hv]^2$. Posteriormente, se construyó una gráfica de $[F(R_{\infty})hv]^2$ vs hv de moléculas de molibdeno de referencia, en este caso MoO_3 (Aldrich Chemie), Na_2MoO_4 (J. T. Baker Analyzed) y $(NH_4)_6Mo_7O_{24}$ (J. T. Baker Analyzed). Estos compuestos poseen estructuras representativas de las identificadas en la literatura para diversos grados de coordinación. Según el análisis de Weber, se considera únicamente la parte lineal de las curvas donde se traza una recta hasta intersectar el eje de las abcisas. La energía de banda obtenida en la intersección se correlaciona con el número de átomos de Mo próximos vecinos y

por medio de este último puede inferirse la estructura del óxido metálico sobre el soporte, al comparar los datos de los catalizadores con los compuestos de referencia.

4.3.6 Microscopía Electrónica.

En la **Microscopía Electrónica de Barrido** (SEM, de las siglas en inglés *Scanning Electron Microscope*), un haz electrónico se enfoca a través de una capa fina de muestra y subsecuentemente rastrea en una pequeña área rectangular. Como el haz interactúa con la muestra crea varias señales detectables tales como electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, etc. Estas señales se usan para modular la brillantez de un tubo de rayos catódicos, el cual rastrea en sincronización con el haz electrónico una muestra y estos generarán una imagen en la pantalla. Esta imagen se amplifica y por lo general posee la forma tradicional de una imagen microscópica pero con un tamaño de campo mucho mayor.

En la **Microscopía Electrónica de Transmisión** (TEM, de las siglas en inglés *Transmission Electron Microscopy*) una delgada capa de muestra sólida (menor o igual a 200 nm de espesor) se bombardea en vacío con un haz monoenergético de electrones altamente enfocado. El haz es de una energía suficiente para propagarse a través de la especie y una serie de lentes electromagnéticas entonces amplifican esta señal electrónica transmitida. Los electrones difractados se observan en la forma de un patrón de difracción debajo de la muestra, empleándose para determinar la estructura atómica del material en la muestra. Los electrones transmitidos forman imágenes de regiones pequeñas de la muestra, debido a varios mecanismos de búsqueda asociados con interacciones entre electrones y los constituyentes atómicos de la muestra. Los

análisis de imágenes de transmisión electrónica proporcionan información acerca de la estructura atómica y sobre defectos presentes en el material.

Con la TEM se observaron los catalizadores sulfurados de soportes de alumina, arcilla intercambiada con aluminio y arcilla intercambiada con circonio a concentraciones de 0.6, 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm². Se usó un microscopio electrónico JEOL-100CX, con una resolución punto a punto de 0.35nm y con un portamuestras de entrada lateral.

Las muestras de arcilla fueron disueltas en alcohol propílico dispersadas en ultrasonido y depositadas en rejillas de cubiertas con una capa de carbón de 3mm de diámetro. Se efectuaron diversos aumentos (20000 a 100000x). Además, para establecer una diferencia con los catalizadores en la fase sulfuro, se visualizaron los soportes de arcilla de aluminio y circonio sin fase activa.

4.4 Evaluación catalítica.

Para la evaluación de actividad catalítica de los soportes PILC se propusieron las reacciones de hidrogenación e hidrodesulfuración. En esta sección se discuten brevemente algunos aspectos termodinámicos y cinéticos de estas reacciones y se presentan los detalles de los métodos experimentales utilizados.

4.4.1 Reacciones modelo de hidrogenación.

a) *Termodinámica.*

La hidrogenación de compuestos aromáticos es reversible y exotérmica, con conversiones de hidrocarburos en el equilibrio, bajo condiciones del hidroprocesamiento, menores que el 100 %. En el equilibrio, la coordenada de reacción disminuye con el incremento de la temperatura a bajas presiones.

REACCIONES	log K a:			ΔH° kJ/mol de reactante orgánico
	300 °C	350 °C	400 °C	
Naftaleno + 2H ₂ → Tetralina	-1.13	-2.03	-2.80	-125.5
Fenantreno + H ₂ → 7, 9, 10-dihidrofenantreno	-1.57	-1.94	-2.25	-50.2
Fluoreno + 3H ₂ → cis-hexahidrofluoreno	-2.88	-4.17	-5.27	-175.7

Tabla 4.4 Constantes de equilibrio para la hidrogenación de hidrocarburos aromáticos.

La tabla 4.4, muestra resultados para naftaleno, fenantreno y fluoreno^[48]; en ella la constante de equilibrio de hidrogenación es menor que la unidad a temperaturas típicas de hidroprocesamiento (usualmente más grandes que 340 °C para alimentaciones pesadas). Un incremento en la presión parcial de hidrógeno desde 375 a 983 kPa provocará un incremento en la conversión de equilibrio de naftaleno desde 17 a 84%, a 396 °C.

b) *Cinética.*

Las pruebas sobre moléculas modelo^[11] establecen que la velocidad de HID de hidrocarburos aromáticos podría estar representada por la siguiente ecuación:

$$r = k \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + \sum b_{s_i} p_{s_i}} p_{H_2} e^{\left(\frac{-E}{RT}\right)} \dots \dots \dots (4.8)$$

donde P_A , P_{H_2} y P_{S_i} representan las presiones parciales de los hidrocarburos aromáticos, de hidrogeno y varios de los compuestos azufrados que incluyen el H_2S , respectivamente.

La estructura de la ecuación sugiere la adsorción de hidrógeno sobre el catalizador, independientemente de los otros compuestos. El orden aparente, relativo a hidrógeno, permanece igual a uno a presiones muy altas ($P_{H_2} > 7000$ kPa), mientras el orden aparente relativo al hidrocarburo aromático varía entre cero y uno, dependiendo de los valores respectivos de $b_A P_A$ y $\sum b_{S_i} P_{S_i}$. En la práctica varios de los compuestos sulfuros tienen más o menos los mismos coeficientes de adsorción, b_{S_i} , los cuales son claramente más altos que los de los compuestos aromáticos, b_A . Los compuestos de azufre son también inhibidores de la reacción de hidrogenación, mientras la adsorción de los naftenos es competitiva.

Cuando la presión de aromáticos es muy baja, $b_A P_A \ll (1 + \sum b_{S_i} P_{S_i})$, el progreso de la hidrogenación es de acuerdo a la cinética de orden uno, relativo al hidrocarburo aromático:

$$r = k' b_A P_A \dots \dots \dots (4.9)$$

con

$$k' = \frac{k p_{H_2}}{1 + \sum b_{S_i} P_{S_i}} \dots \dots \dots (4.10)$$

c) Reacción y Productos.

La reacción de HID de naftaleno sigue el esquema ilustrado en la figura 4.3, de acuerdo a Bruce C. Gates^[48]. En este sistema, la velocidad de hidrogenación de tetralina es de un orden de magnitud menor que la hidrogenación de naftaleno y las velocidades de reacción de deshidrogenación de las dos decalinas son despreciables, con respecto a las reacciones directas. Por otro lado, el rompimiento de ambas decalinas hacia benceno y ciclohexano rara vez ocurre en condiciones típicas de hidrotratamiento.

Las reacciones de hidrogenación se pueden realizar en continuo o por lotes; en todos los casos, se presulfura el catalizador antes de la reacción y se adiciona un compuesto azufrado para evitar la reducción excesiva del sulfuro. La fuente de azufre puede ser el disulfuro de carbono, que se convierte rápidamente a H_2S en presencia de hidrógeno.

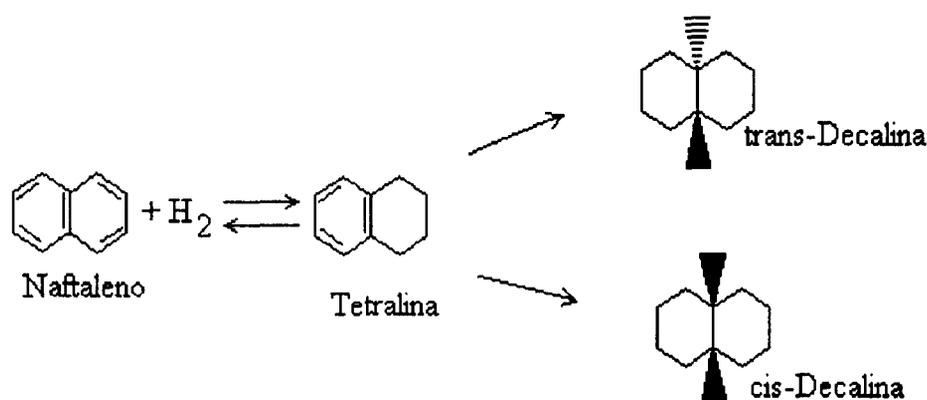


Fig. 4.3 Reacciones de HID de naftaleno.

El sistema de reacción catalítico empleado fue un reactor tipo batch (Modelo NU-14, Nitto Koatsu Co., LTD) de 0.4 lt, operado a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ y ca. $12000\text{ kPa}^{[50]}$. Se usó 0.2 g de catalizador, previamente sulfurado como se especificó en secciones anteriores, y 0.5 g de naftaleno en 0.1 lt. de ciclohexano, a esta solución se agregó también 0.2 ml de CS_2 . En 8 h de operación se recolectó una pequeña muestra de la reacción, durante cada hora, analizándose los productos en un cromatografo de gases (Shimadzu GC-12A). La evaluación de la constante cinética, se determinó con los valores de conversión empleando el *método integral de análisis*. La conversión se obtuvo con las áreas correspondientes de los picos de productos y reactivos del cromatograma para cada hora. La manera de determinar la conversión de naftaleno se indica en el apéndice C.

4.4.2 Reacciones modelo de HDS.

a) *Termodinámica.*

La HDS de compuestos de organosulfuros es exotérmica e irreversible bajo las condiciones de reacción empleadas industrialmente, como lo indican las entalpías de reacción reportadas en la tabla 4.5. Las constantes de equilibrio disminuyen con el incremento de la temperatura, lo cual es coherente con la exotermicidad de HDS, finalmente se alcanzan valores menores a la unidad a temperaturas arriba de 350 °C.

Los datos termodinámicos de compuestos de organosulfuros para el dibenzotiofeno (DBT) según Vrinat^[61], indican que la HDS de DBT para dar bifenilo se ve favorecida a temperaturas semejantes a las industriales (350 °C) y es exotérmica ($\Delta H = -192.5$ kcal/mol).

La remoción de azufre puede ocurrir con o sin la hidrogenación del anillo heterocíclico. Sin embargo, la hidrogenación del heterocíclico, está limitada por el equilibrio. Por ejemplo, la constante de hidrogenación de tiofeno para dar tetrahidrotiofeno es menor que la unidad a temperaturas arriba de 350 °C^[61]. De esta manera la eliminación de azufre vía hidrogenación de intermediarios de organosulfuros puede inhibirse a bajas presiones y altas temperaturas debido a las bajas concentraciones de equilibrio.

REACCIONES	log K a :		ΔH (kJ/mol) de reactante de organosulfuro
	227 °C	427 °C	
2-propanothiol+H ₂ \longrightarrow propano + H ₂ S	6.05	4.45	-54.4
Thiaciclohexano + 2H ₂ \longrightarrow n pentano + H ₂ S	9.22	5.92	-113.0
Tiofeno + 4H ₂ \longrightarrow n-butano + H ₂ S	12.07	3.85	-284.5

Tabla 4.5 Constante de equilibrio para reacciones de HDS de organosulfuros.

b) Cinética.

Una de las reacciones más estudiadas es la HDS del tiofeno^{150,611}. Se ha propuesto dos caminos paralelos para esta reacción (fig. 4.4).

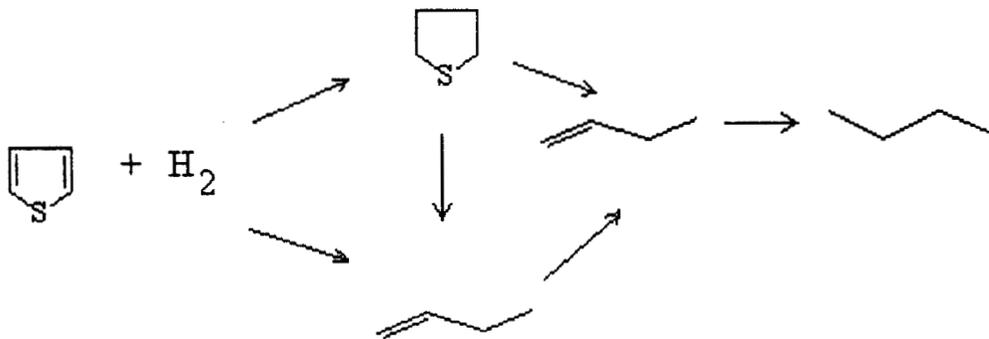


Fig. 4.4 Camino de reacción del tiofeno a bajas presiones.

La constante de velocidad de pseudo primer orden del tiofeno es mayor que la constante de velocidad para el DBT (1.38×10^{-3} y 6.11×10^{-5} m³/kgcat. seg, respectivamente).

Las ecuaciones de velocidad con experimentos a bajas presiones indican que el tiofeno inhibe su propia HDS y en otros trabajos⁶¹¹ se ha encontrado que el sulfuro de hidrogeno inhibe la HDS. La posibilidad de inhibir la reacción por hidrógeno es casi imposible por las bajas presiones parciales de este gas⁶¹¹. Se infiere que la hidrogenación y la hidrogenólisis ocurren en dos tipos diferentes de sitios debido a que el sulfuro de hidrogeno afecta la velocidad de hidrogenólisis y la hidrogenación de diferentes olefinas.

Las ecuaciones de velocidad propuestas, basadas en la suposición de hidrogeno adsorbido disociado se presentan a continuación⁶⁵¹.

1. Hidrogenólisis del tiofeno sobre sitios σ :

$$r_{T,\sigma} = \frac{k_{T,\sigma} K_{T,\sigma} K_{H_2,\sigma} p_T p_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\sigma} p_{H_2})^{1/2} + K_{T,\sigma} p_T + K_{H_2S,\sigma} p_{H_2S,\sigma} / p_{H_2} \right]^3} \dots \dots \dots (4.11)$$

2. Hidrogenación de buteno sobre sitios τ :

$$r_{T,\tau} = \frac{k_{B,\tau} K_{\theta,\tau} K_{H_2,\tau} p_B p_{H_2}}{\left[1 + (K_{H_2,\tau} p_{H_2})^{1/2} + K_{A,\tau} p_A + K_{B,\tau} p_B \right]^3} \dots \dots \dots (4.12)$$

Tabla 4.6 Ecuaciones de velocidad para la hidrogenólisis del tiofeno e hidrogenación del tiofeno e HID del buteno. T, A y B denotan tiofeno, butano y buteno, respectivamente.

La existencia de dos tipos de sitios diferentes se justifican por la amplia diferencia entre las constantes de equilibrio de adsorción para el hidrógeno sobre los dos sitios.

En el caso de la reacción de HDS del DBT, sucede algo similar que en el tiofeno. La figura 4.5 indica que la conversión de DBT procede selectivamente vía el mínimo consumo de hidrógeno de bifenilo y la velocidad de reacción del ciclohexilbenceno es lenta. La selectividad a los dibenzotiofenos hidrogenados es más alta cuando la concentración de sulfuro de hidrogeno es alta. En adición a lo anterior Houalla et al.^[62] encontraron que la porción del ciclohexilbenceno a una conversión dada fue tres veces más alta con catalizadores NiMo/Al₂O₃ que con CoMo/ Al₂O₃. La hidrogenólisis de DBT para dar bifenilo fue solamente 2.5 veces más rápida que su hidrogenación. La baja selectividad de HDS se atribuye a la más grande actividad de hidrogenación de los catalizadores NiMo/Al₂O₃ en comparación con CoMo/ Al₂O₃.

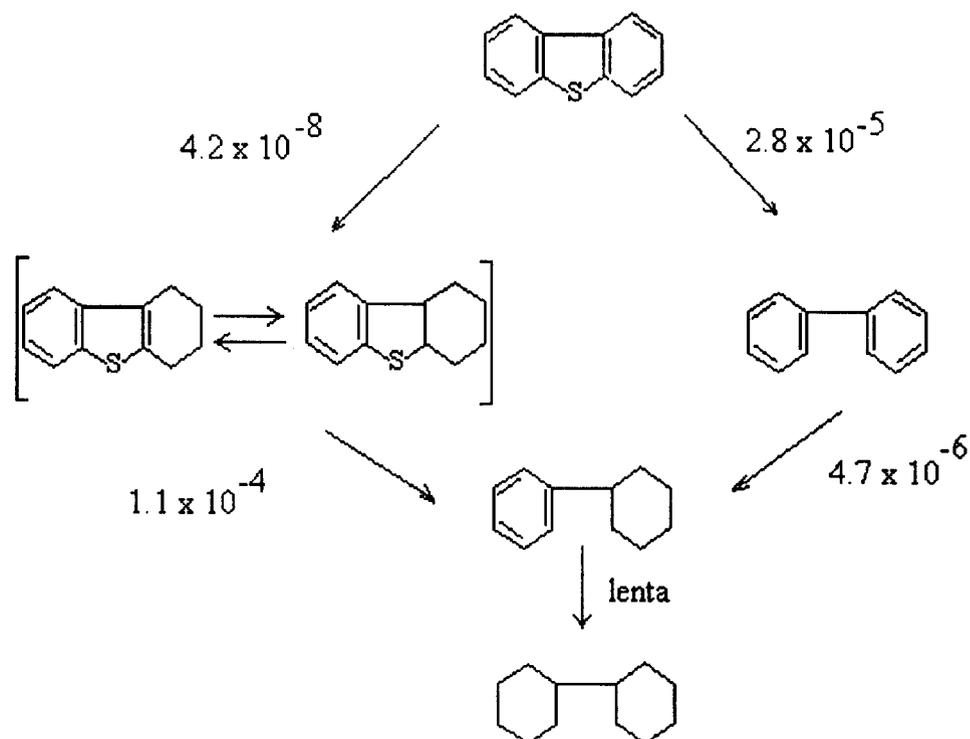


Fig. 4.5 Reacción de dibenzotiofeno, constantes de velocidad en $\text{m}^3/\text{kgcat. s}$, a 300°C .

Las ecuaciones de velocidad para DBT se asocian a mecanismos de tipo Langmuir-Hinshelwood. La figura 4.5 muestra que la desaparición del DBT incluye en forma paralela la hidrogenólisis y la hidrogenación.

La tabla 4.7 muestra las ecuaciones de velocidad de reacción. La ecuación de hidrogenólisis es casi idéntica a la del tiofeno. La diferencia entre la ecuación de velocidad de hidrogenólisis del DBT y la hidrogenación, sería consistente con la idea de que dos tipos de reacción tienen lugar sobre sitios catalíticos separados.

Las reacciones de HDS del DBT se pueden realizar en un reactor batch o en un reactor continuo de flujo pistón a altas presiones. En este último reactor se realizaron las reacciones con

catalizadores de arcilla intercambiada con cationes de circonio o aluminio y Al_2O_3 , sometidos a una presión de ca. 3150 kPa y una temperatura de 280 °C, la cual se varió a 260 y 300 °C, para

1. Hidrogenólisis del Dibenzotiofeno:

$$r = \frac{kK_{DBT}K_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})^2(1 + K_{H_2}C_{H_2})} \dots\dots (4.13)$$

2. Hidrogenación del Dibenzotiofeno:

$$r = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{[1 + K'_{DBT}C_{DBT}]^3} \dots\dots\dots (4.14)$$

Tabla. 4.7 Ecuaciones de velocidad para la hidrogenación e hidrogenólisis. Los subíndices DBT indican dibenzotiofeno.

evaluar la energía aparente de activación. Los flujos de H_2 y de DBT fueron de $1.85\text{cm}^3/\text{s}$ y $3.43 \times 10^{-4} \text{cm}^3/\text{s}$, respectivamente. Cada hora se analizó una muestra de la reacción en un cromatógrafo Hewlett Packard 5890 series II. La evaluación de la constante cinética se realizó por el método integral de análisis, usando los datos de conversión. Las relaciones matemáticas del reactor integral, así como la evaluación de la conversión se presentan en el apéndice C.

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.

5.1 Caracterización de catalizadores.

5.1.1 Difracción de Rayos X (DRX).

Los difractogramas de la figura 5.1 y 5.2 corresponden a una arcilla natural preparada con dos técnicas de lavado. El primer difractograma corresponde a una arcilla que después de lavado, parte del sobrenadante de la solución se recolectó, la solución restante se filtró inmediatamente. En la segunda figura, se recolecta parte del sobrenadante pero la solución restante se somete a evaporación y se filtra. No obstante, según estos difractogramas, en ambas figuras el pico $d(001)$ aparece a 1.24 nm. La forma y la intensidad de la reflexión sugieren que el material presenta un alto ordenamiento. Sin embargo, en el primer método no se asegura que las partículas más finas permanezcan después del filtrado, pues éstas pueden acompañar al líquido al atravesar el filtro y mediante la evaporación la proporción de líquido en solución disminuye. De esta manera, se evita que las partículas de arcilla de menor tamaño sean arrastradas por el líquido. De acuerdo con esto, se observa que en el difractograma de la figura 5.1 hay una proporción superior de cristobalita y cuarzo que en el difractograma de la figura 5.2. Por tanto, si requerimos de una

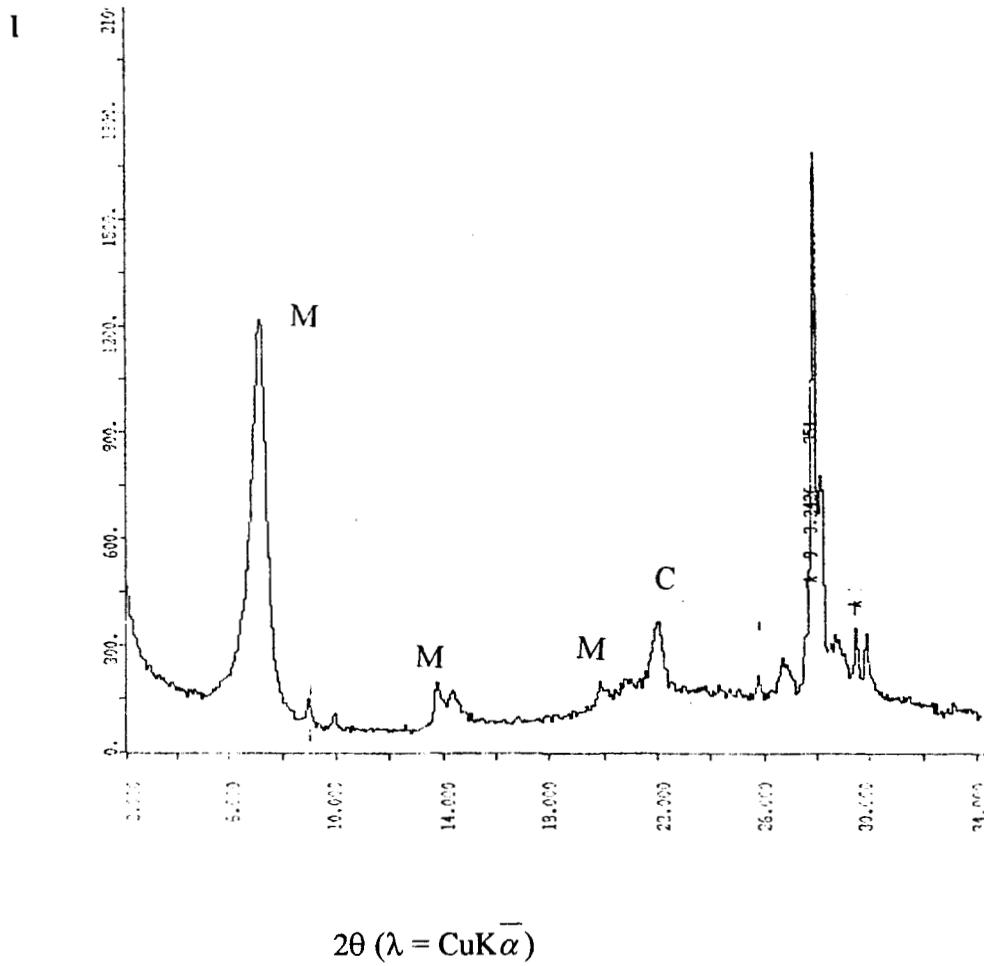


Fig. 5.1 Arcilla lavada sin evaporación.

M: montorillonita. *C*: cristobalita. *Q*: cuarzo.

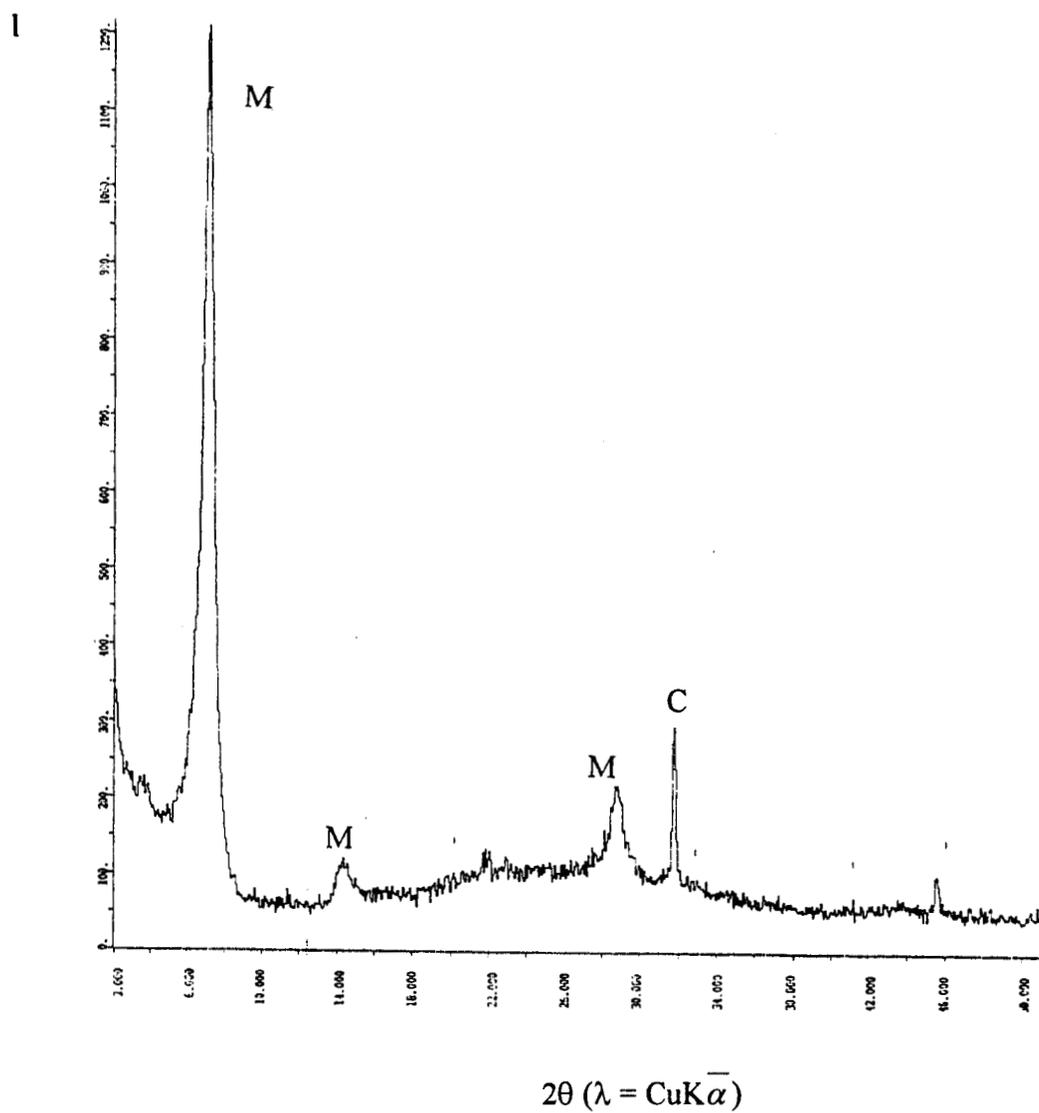


Fig. 5.2 Arcilla lavada con evaporación.

M: montmorillonita. *C*: cristobalita. *Q*: cuarzo.

arcilla con una menor cantidad de impurezas y partículas pequeñas, la técnica más recomendable es evaporar parte de la solución.

La figura 5.3 muestra los difractogramas de catalizadores impregnados y calcinados con Mo a 0.6, 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm² sobre Al₂O₃. En estos espectros no se observan las reflexiones basales correspondientes al óxido de molibdeno. Sin embargo, esto no es de extrañar pues en la

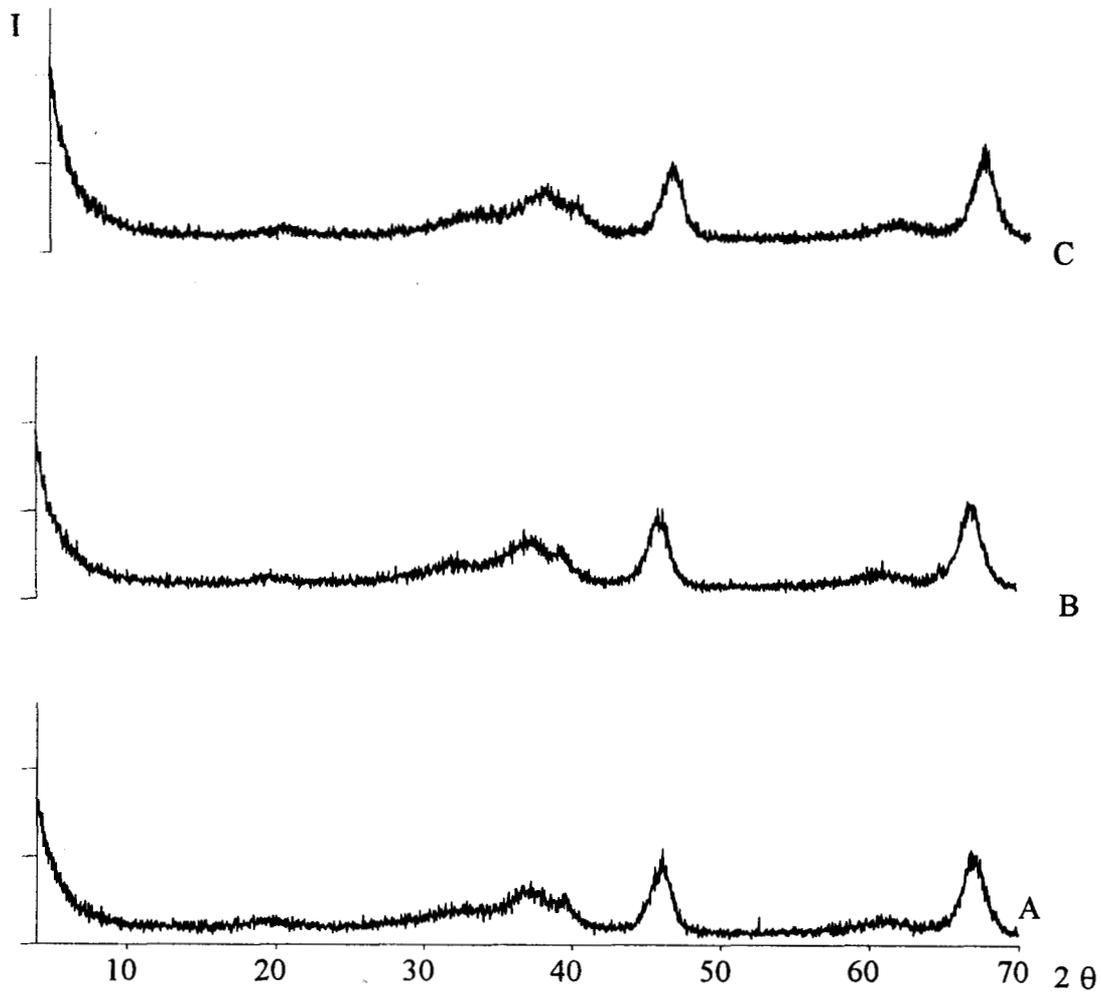


Fig. 5.3 Catalizadores con soportes de Al₂O₃ impregnada con: A) 0.6 B) 1.4 y C) 2.8 at. de Mo/nm².

literatura¹⁷⁴¹, se ha reportado un tamaño de partícula inferior a 4.0 nm del MoO_x para catalizadores preparados con este tipo de soporte.

a) Catalizadores soportados en PILC-Al

Se muestran los difractogramas correspondientes a los catalizadores de molibdeno soportados en PILC-Al, en sus diferentes etapas de preparación en las figuras 5.4 *i* y *ii* a velocidades de barrido de 1.8°/min (tamaño de paso $2\theta = 0.03^\circ$, tamaño de tiempo = 1s) y 1.2°/min (tamaño de paso $2\theta = 0.02^\circ$, tamaño de tiempo = 1s), respectivamente. El difractograma para la arcilla calcinada después de pilareo y antes de impregnación se presenta en la figura 5.4 *i* (A) donde se observa la reflexión basal (001) en 2θ igual a 5.2°. Esta posición corresponde a un espaciamiento entre las láminas de la arcilla de 1.7 nm. Por consiguiente, la arcilla fue intercambiada por cationes de aluminio. No obstante, el que disminuya la intensidad y además el pico se ensanche, sugiere que la arcilla presenta cierto desorden, originado probablemente por la deslaminación parcial de la arcilla. En los espectros siguientes de dicha figura, correspondientes a catalizadores MoO_x/PILC-Al, para concentraciones de 0.6 (B), 1.4 (C) y 2.8 (D) at. de Mo/nm², se observa que no ocurre un desplazamiento significativo de la reflexión basal (001), por lo que se obtiene una disminución poco considerable en el espaciamiento entre láminas de un espectro a otro (B, C y D). Se calcula un espaciamiento interlaminar igual a 1.7 nm en los tres casos. Sin embargo, la disminución en intensidad de los picos sugiere que una parte de la estructura de la arcilla se ve afectada cuando se introduce una determinada cantidad de molibdeno. Por otro lado, para el catalizador conteniendo 2.8 at. de Mo/nm², junto al pico d(001) en la posición de la arcilla pilareada, se distingue otro pico que correspondería a una distancia interlaminar de 1.25 nm, que puede provenir de una fracción de la arcilla sin pilares. Los espectros de la figura 5.4 *ii*

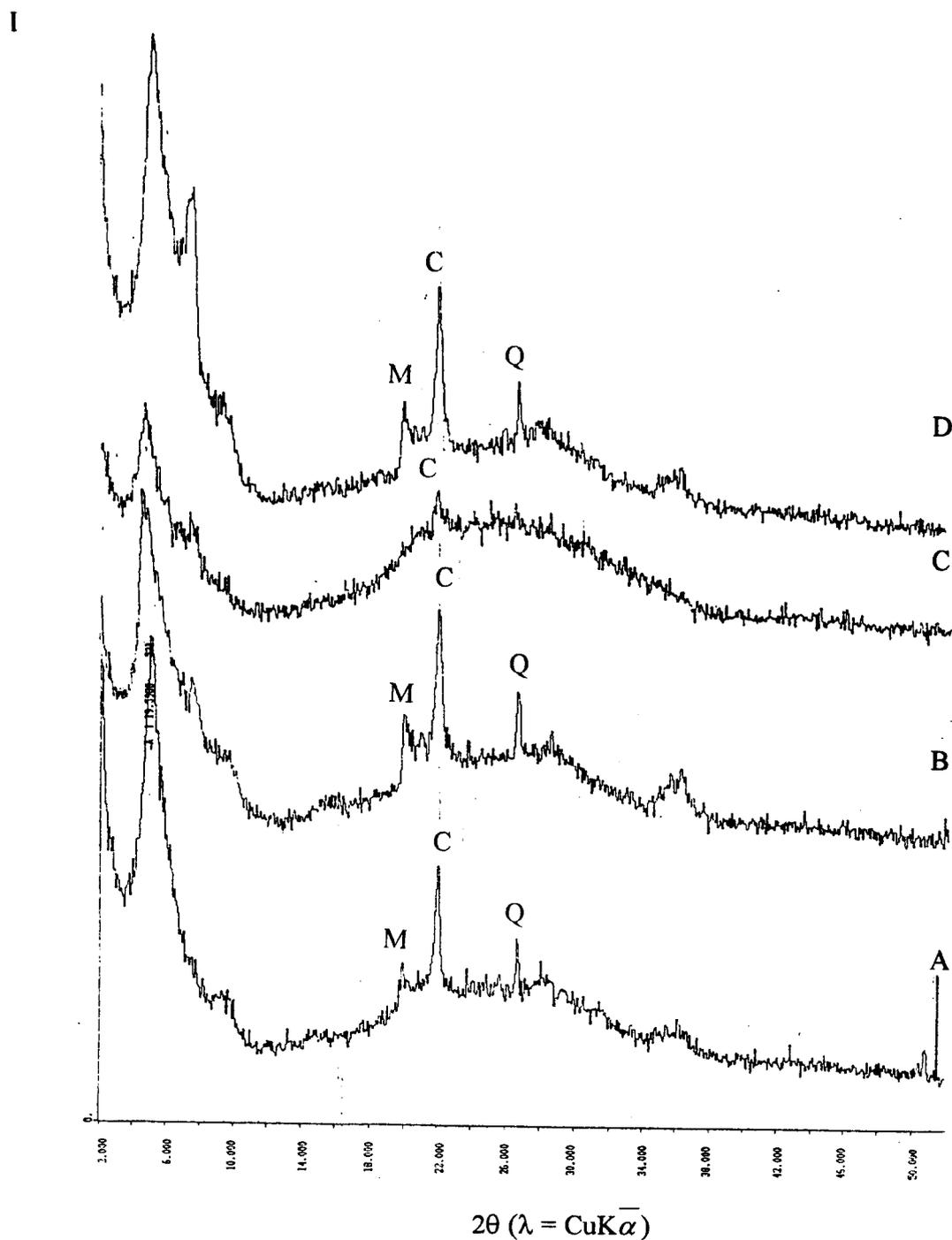


Fig. 5.4 i) Catalizadores con soportes de arcilla intercambiada con cationes de aluminio a una velocidad de barrido de $1.8^\circ/\text{min}$. A) Arcilla PILC-Al. Impregnada con: B) 0.6, C) 1.4 y D) 2.8 at. de Mo/nm^2 . M: montorillonita. C: cristobalita. Q: cuarzo.

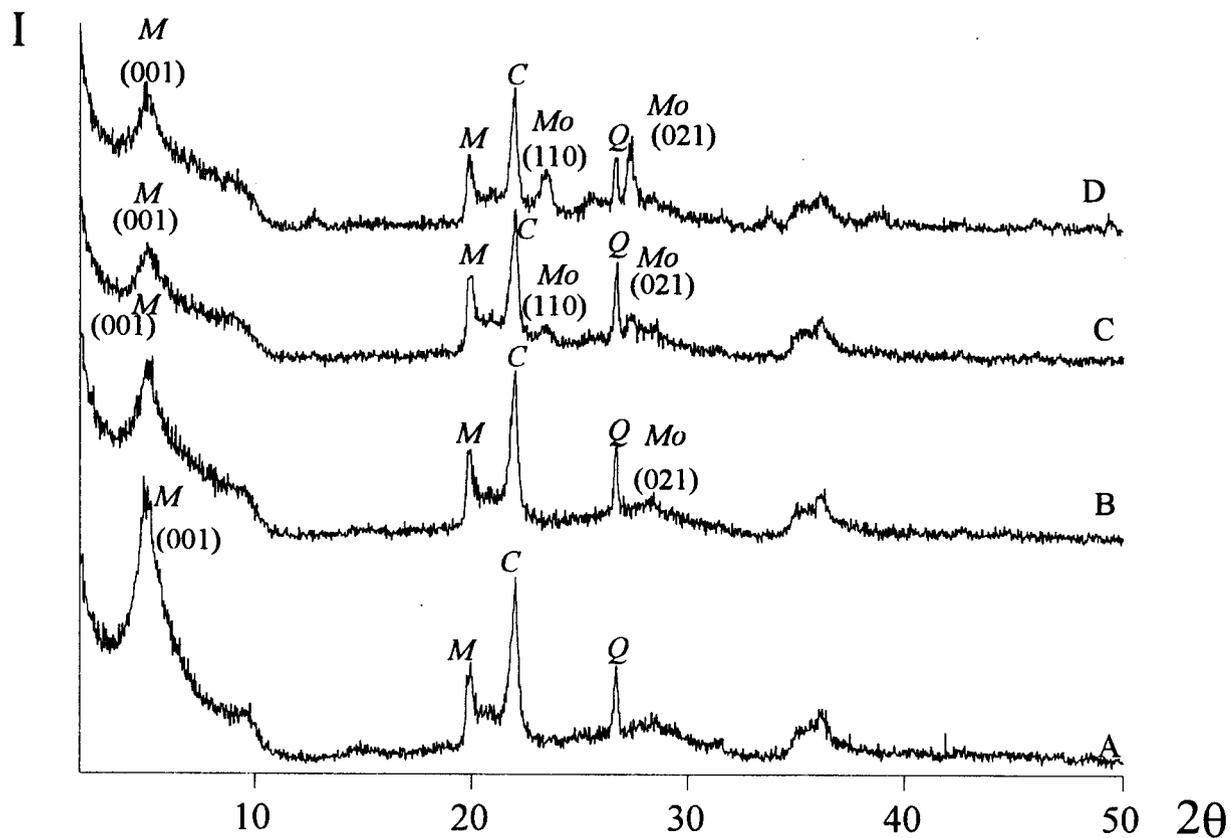


Fig. 5.4 *ii*) Catalizadores PILC-Al a una velocidad de barrido de 1.2°/min. A) PILC-Al. Impregnada con: B) 0.6, C) 1.4 y D) 2.8 at. de Mo/nm². Mo: MoO₃.
M: montmorillonita. C: cristobalita. Q: cuarzo.

I

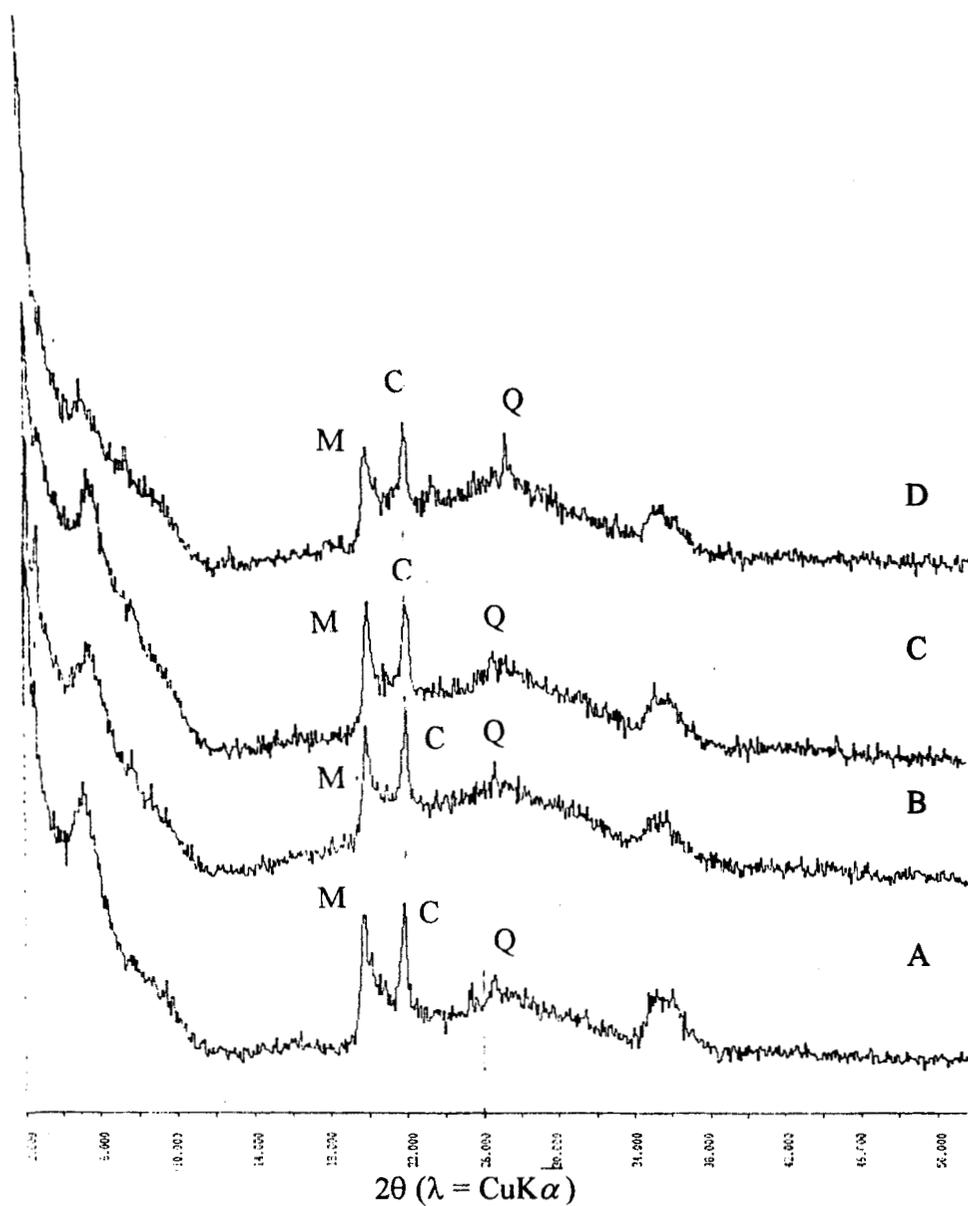


Fig. 5.5 i) Catalizadores con soportes de arcilla intercambiada con cationes de circonio a una velocidad de barrido de $1.8^\circ/\text{min}$. A) Arcilla PILC-Zr. Impregnada con: B) 0.6, C) 1.4 y D) 2.8 at. de Mo/nm^2 . *M*: montmorillonita. *C*: cristobalita. *Q*: cuarzo.

corresponden a un análisis de las muestras con una velocidad de barrido menor. Se pudo identificar en el catalizador de 2.8 at. de Mo/nm² a las bandas características del MoO₃. No obstante, a concentraciones de 0.6 y 1.4 at. de Mo/nm² no se detectó ningún pico de especies cristalinas de MoO₃, esto último sugiere un tamaño de partícula menor a 5.0 nm en estos catalizadores.

b) Catalizadores soportados en PILC-Zr.

Los difractogramas correspondientes a la arcilla intercambiada con cationes de circonio se presentan en las figuras 5.5 *i* y *ii* a una velocidad de barrido de 1.8°/min (tamaño de paso 2θ = 0.03°, tamaño de tiempo = 1s) y 1.2°/min (tamaño de paso 2θ = 0.02°, tamaño de tiempo = 1s), respectivamente. Se observó una distancia interlamina de 1.73 nm a través de sus diferentes etapas de preparación.

En la figura 5.5 *i* se muestran los difractogramas correspondientes a catalizadores PILC-Zr con cargas de Mo de 0.6, 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm², en todos los casos el espaciamiento interlamina permanece invariable entre ellas. No obstante, la intensidad de los picos disminuye cuando se incrementa la concentración de fase activa; en otras palabras, el pico es más pronunciado a bajas concentraciones y a cargas elevadas de Mo el pico característico de arcilla se atenúa. La intensidad de los picos es más reducida que en los difractogramas correspondientes a la PILC-Al; esto ilustra la dificultad de pilarear con especies de circonio. La acidez puede inducir la deslaminación gradual de la arcilla en la medida en que aquella aumenta. Este sería el fenómeno que provoca que la intensidad del pico en la dirección (001) disminuya.

En la figura 5.5 *ii*, se detectó la reflexión basal del Mo a la concentración de 2.8 at. de Mo/nm². Sin embargo, a concentraciones de 0.6 y 1.4 at. de Mo/nm² se tienen tamaños de partícula inferiores a 5.0 nm.

Se calcularon los tamaños de partícula para MoO_3 en los catalizadores Mo/PILC-Al y PILC-Zr a las concentraciones de 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm^2 , por medio del ancho a media altura de las reflexiones basales del MoO_3 y utilizando la ecuación de Scherrer (ec. 4.2). Con un acercamiento en el rango 2θ igual a 25-30, se observaron las reflexiones (110) y (021) del MoO_3 . La intensidad de la reflexión (021) de la PILC-Al a 2.8 at. de Mo/nm^2 se tomó como el 100% de intensidad

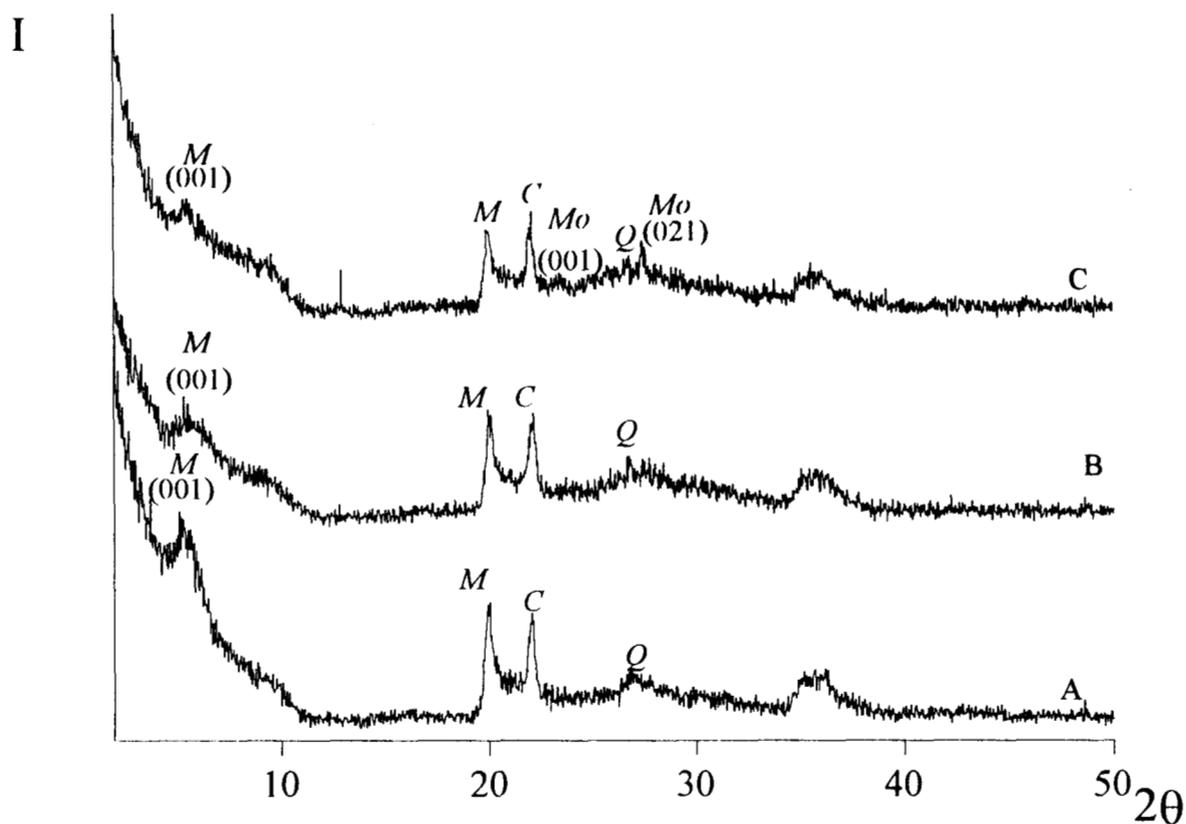


Fig. 5.5 *ii*) Catalizadores PILC-Zr a una velocidad de barrido de $1.2^\circ/\text{min}$. A) PILC-Zr. Impregnada con: B) 1.4 y C) 2.8 at. de Mo/nm^2 . Mo: MoO_3 , M: montorillonita. C: cristobalita. Q: cuarzo.

relativa, y por tanto a la PILC-Zr le corresponde un 82% de intensidad relativa en la reflexión (021) a la misma concentración de Mo. Con la intensidad relativa y mediante la ecuación 4.2 se calculó el tamaño del MoO₃. Los resultados aparecen en la tabla 5.2.

De esta tabla, el mayor tamaño de partícula corresponde a la MoO₃/PILC-Zr para 2.8 at. de Mo/nm². En estos resultados no aparece el tamaño del MoO₃ sobre soportes de Al₂O₃, debido a que la partícula es menor a 5.0 nm, tamaño que no puede ser detectable en DRX como se mencionó previamente.

	1.4 at. de Mo/nm ²		2.8 at. de Mo/nm ²	
	(110) (nm)	(021) (nm)	(110) (nm)	(021) (nm)
PILC-Al	32.2	45.9	25.8	63.4
PILC-Zr	100.6	201.5	145.6	284.6

Tabla 5.2 Tamaño de partículas de MoO₃ en catalizadores PILC, estimado a partir de DRX.

5.1.2 Estudios texturales: Determinación de área específica.

La tabla 5.3 presenta la evolución de las áreas específicas de PILC-Al y Zr. Se aprecia que después de la calcinación y antes de la impregnación el área específica es ligeramente superior para arcillas con cationes de circonio que con aluminio.

En todos los catalizadores sintetizados, se observó una ligera disminución en el área específica dependiendo de la etapa de preparación. En la tabla 5.3 aparecen los valores de área para el catalizador que contiene 2.8 at. de Mo/nm², a través de cada una de las etapas de preparación. Los valores de área después de la sulfuración son mayores que los reportados en la literatura para arcillas deslaminadas inclusive antes de impregnación^[54]. Se observó que durante la

calcinación y la sulfuración es importante mantener una velocidad de calentamiento de 0.5 °C/min, pues los cambios en la arcilla podrían llevar a re-arreglos indeseables de los pilares.

De la tabla 5.3 se observa que el catalizador soportado en PILC-Zr presenta un área específica, en cada etapa de la preparación, ligeramente mayor a la que se observa en catalizadores soportados en PILC-Al. Los valores de áreas específicas en los catalizadores sulfurados están dentro del rango aceptable para reacciones de HDT. Por consiguiente, en este estudio se logró seguir la evolución del área específica en cada una de las diferentes etapas de síntesis, tanto para arcillas pilareadas con cationes de aluminio como de circonio. Esto no se ha reportado en la

S (BET) m ² /g			
SOPORTE	Calcinación	Impregnación	Sulfuración
PILC-Al	194	150	135
PILC-Zr	220	178	142

Tabla 5.3 Evolución del área específica de PILC-Al y PILC-Zr a durante las diversas etapas de preparación del catalizador con 2.8 at. de Mo/nm².

literatura^[44], donde la mayoría de los autores publican únicamente áreas específicas antes de la impregnación y de acuerdo con nuestros trabajos^[38,39,55], la estructura del catalizador sulfuro utilizado antes de la reacción difiere considerablemente de la estructura del soporte original.

Puesto que el efecto del área es similar para los catalizadores con bajas cargas de molibdeno los valores de área para catalizadores con cargas de molibdeno menores a 2.8 at./nm² se reportan en el apéndice B. Para catalizadores de sistemas Ni-Mo los valores correspondientes de área también aparecen en ese apartado.

5.1.3 Pruebas de estabilidad térmica.

En la figura 5.6, se observa la disminución del área específica del soporte de arcilla con pilares de circonio antes de la impregnación. En esta gráfica, a temperaturas de 650 °C se obtiene un área de ca. 100 m²/g, aún adecuada para reacciones de hidrotratamiento. El proceso de regeneración se encuentra entre 400 °C y 600 °C. Por tanto, el área específica de la arcilla aún es suficientemente alta para que la regeneración sea válida.

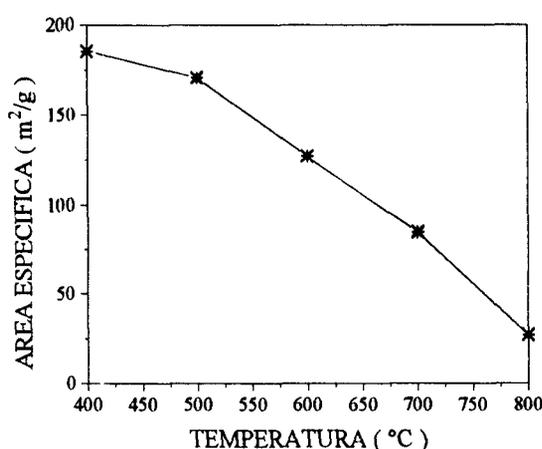


Fig. 5.6 Curva de estabilidad térmica de PILC-Zr.

En otros trabajos^[66], se ha encontrado que la distancia interlaminar de la arcilla intercambiada con cationes de aluminio, depende de la temperatura de calcinación y por tanto su área específica tiende a disminuir hasta 900 °C. Comparando estos dos tipos de soporte, se encuentra que las arcillas pilareadas con cationes de aluminio son térmicamente más estables, que aquellas con cationes de circonio entre sus capas. Sin embargo, el área específica no se ve disminuída en las arcillas pilareadas con circonio en comparación con las arcillas que contienen pilares de aluminio, por lo cual no se debe descartar ninguno de los dos tipos de soportes ya que ambos se adaptan a reacciones de hidrotratamiento.

5.1.4 Termogravimetría.

Los resultados de termogravimetría en arcillas con cationes de aluminio y circonio entre sus láminas, mostraron que primero ocurre la desorción del agua superficial (150-200 °C), seguida de una deshidroxilación caracterizada por una pérdida de peso de 400-600 °C (fig. 5.7 A y B). Por otro lado, en la figura 5.7 B se aprecia un leve aumento de peso a 400 °C, seguramente debido a la formación del óxido de circonio, dicho máximo podría considerarse como una característica particular de la PILC-Zr. Después de este rango no se detectaron cambios de fase en la arcilla (montmorillonita a mullita, por ejemplo).

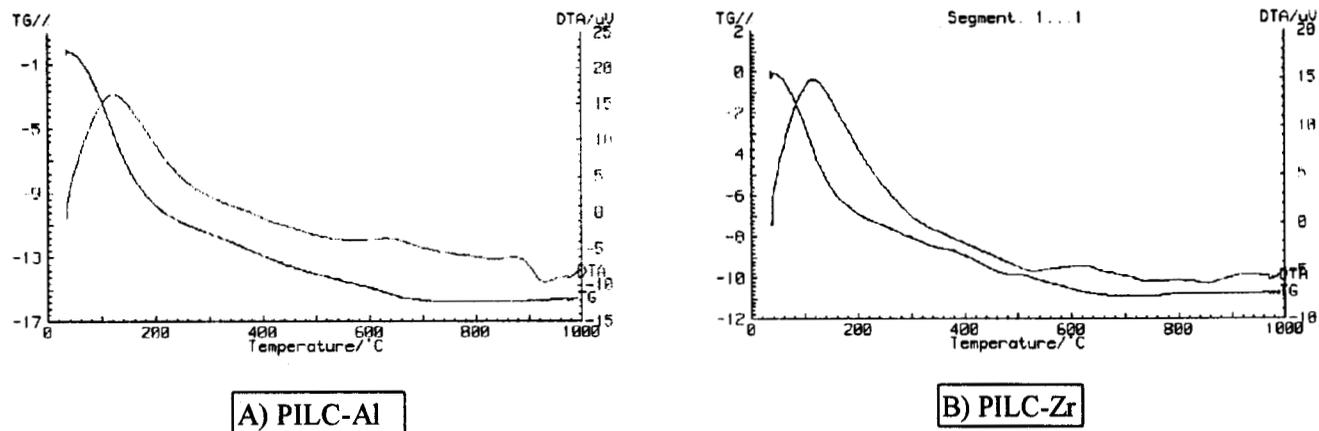


Fig. 5.7 Termogramas de arcillas pilareadas.

5.1.5 Espectroscopía de Reflectancia Difusa.

Las figuras 5.8 y 5.9 muestran los espectros en UVDRS para los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$. Para los catalizadores depositados en el soporte de alúmina comercial de referencia, se observa un máximo poco definido en ca. 240 nm y otro más notorio en ca. 290 nm. Según la literatura^[56,57], la primer banda además de la componente de transferencia de carga, difícil de separar, se puede asignar a especies de Mo-O tanto en coordinación tetraédrica

(T_h) como octaédrica (O_h). La segunda banda correspondería a especies en coordinación octaédrica O_h y además, ésta se va ensanchando en la medida en que la concentración de molibdeno aumenta. Este ensanchamiento indicaría un aumento en la proporción de especies O_h a T_h , con partículas de fase activa cada vez más grandes, sin llegar a una estructura MoO_3 tridimensional para las concentraciones seleccionadas. En el caso de catalizadores $MoO_x/PILC-Al$, se presenta una banda a 220 nm y, a diferencia de la alúmina, la banda correspondiente a especies O_h se localiza después de los 300 nm sugiriendo una cantidad elevada de estas especies. Además, tales bandas se ensanchan también a altas concentraciones de molibdeno. Por otro

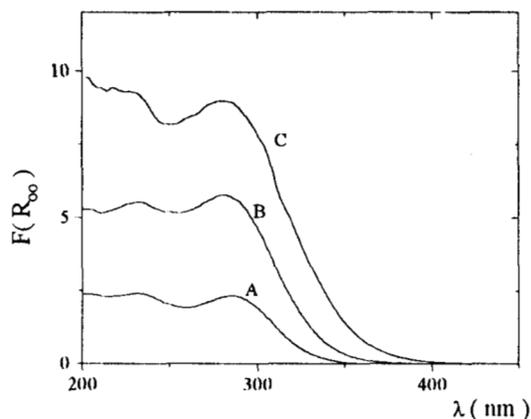


Fig. 5.8 Espectros del Mo/Al_2O_3 . A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

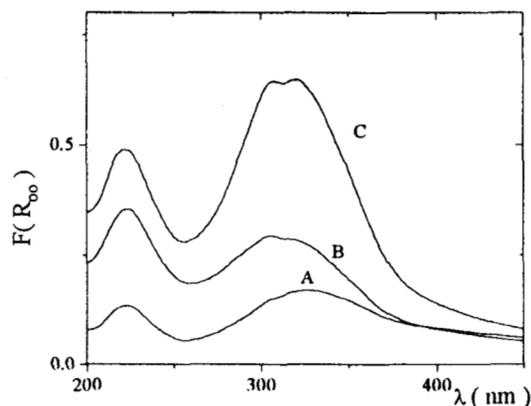


Fig. 5.9 Espectros del $Mo/PILC-Al$. A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

lado, al aumentar los átomos de Mo depositados, se diferencian dos bandas con máximos en 305 y 320 nm. Esto podría deberse a la presencia de más de un tipo de especies en coordinación O_h . Lo anterior podría relacionarse con la localización de las especies de molibdeno en diferentes puntos de la estructura porosa de la PILC.

La figura 5.10 muestra los espectros de catalizadores $\text{MoO}_x/\text{PILC-Zr}$ a diversas concentraciones de Mo. La comparación de las magnitudes de las bandas con los espectros de la $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$ a 0.6 at. de Mo/nm^2 sugiere una mayor concentración de especies T_h localizadas a ca. 225 nm. Esto indicaría que predominan especies de menor tamaño; es decir, se encuentran mejor dispersas en la PILC-Zr. A mayor concentración de molibdeno, la proporción entre la

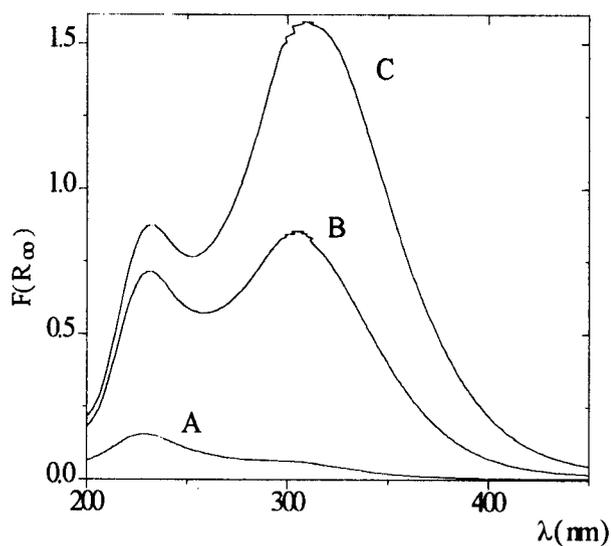


Fig. 5.10 Espectros del $\text{Mo}/\text{PILC-Zr}$. A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

intensidad de la primera banda y la segunda (en ca. 225 y 320 nm respectivamente) ocurre en otro sentido. Así, para los catalizadores $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ la segunda banda está en mayor proporción con respecto a la primera y en las muestras de $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$, el primer pico posee mayor intensidad, relativa al segundo pico. Esto sugiere una mayor proporción de especies en coordinación O_h para $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ que para $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$.

Se corrieron muestras de NiMo/Al₂O₃ en UVDRS a concentraciones de Mo 0.6, 1.4 y 2.8 at./nm² y una relación molar Ni/(Ni+Mo) = 0.3. En la figura 5.11 se aprecia que las bandas para catalizadores calcinados NiMo/Al₂O₃, están menos definidas que en el caso de Mo no promovido. Este ensanchamiento se origina por la presencia de especies de Ni en coordinación O_h, en ca. 300 nm^[56,57]. Por otro lado, en el espectro no aparece ninguna banda situada en 600 nm, característica de especies de Ni en coordinación T_h^[58], tal como se ha reportado cuando se ha detectado NiAl₂O₄.

Los espectros correspondientes al NiMo/PILC-Al (fig. 5.12), indican la formación de especies O_h y T_h de molibdeno a 220 nm de igual manera que en alúmina, como ya se mencionó anteriormente. Los espectros presentan una banda a 305 nm bastante más pronunciada que en el caso de Mo/PILC-Al, ésta aumenta según el contenido de Mo; el ensanchamiento de esta banda podría indicar la presencia de especies O_h de Ni. Al igual que en el caso de la alúmina no hubo

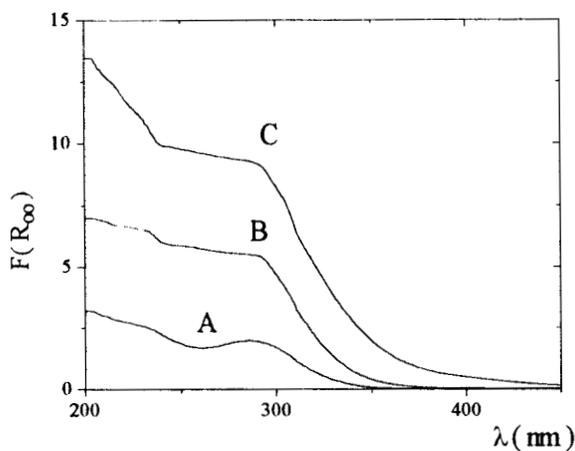


Fig 5.11 Espectros del NiMo/Al₂O₃. [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm².

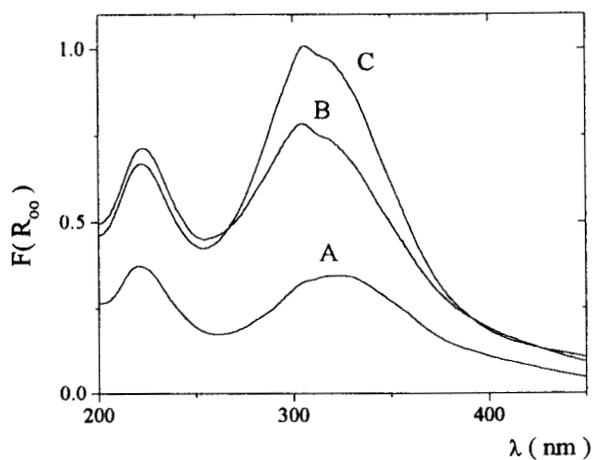


Fig 5.12 Espectros del NiMo/PILC-Al. [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm².

formación de especies T_h de níquel. Esto se debe a la impregnación secuencial primero de Mo y después de Ni.

En la figura 5.13 se presentan los espectros de una Ni-Mo/PILC-Zr, en ella la proporción de especies O_h es menor que en el caso de los catalizadores Ni-Mo/PILC-Al. Por ejemplo, para 2.8 at. de Mo/nm^2 la intensidad del pico en PILC-Al es mayor que en PILC-Zr.

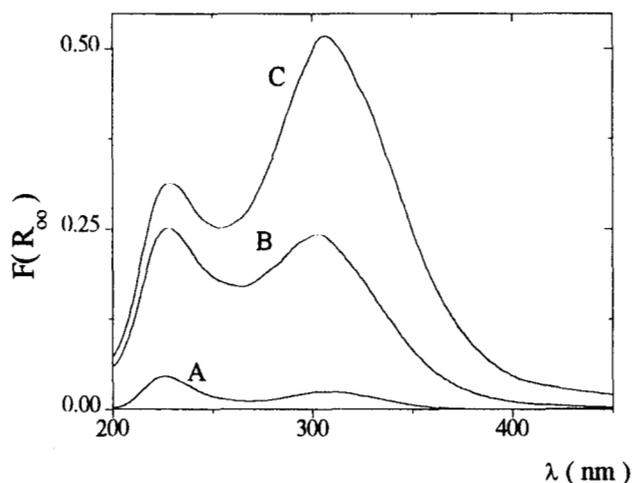


Fig 5.13 Espectros del NiMo/PILC-Zr. [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

La posición de los picos ha constituido la manera de asignar las transiciones electrónicas o de transferencia de carga en especies Mo-O presentes en las muestras catalíticas. Sin embargo, estas mediciones se ven afectadas por estados vibracionales de la muestra e implican ambigüedades en cuanto a la asignación de especies^[57]. Con el objeto de complementar lo anterior, se estimó el número de átomos de molibdeno próximos vecinos a un átomo de molibdeno según la metodología reportada por Weber^[60].

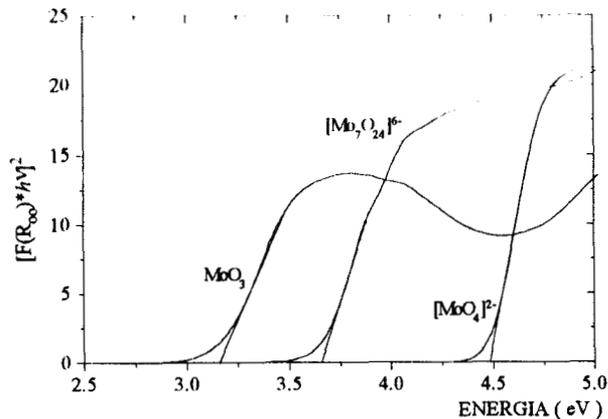


Fig. 5.14 Límites de absorción UV de compuestos estándar.

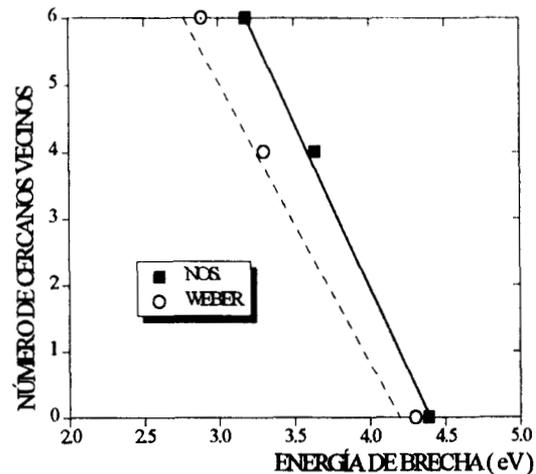


Fig. 5.15 Correlación entre la energía de banda y el tamaño de las partículas.

La figura 5.14 muestra los resultados de las modificaciones realizadas a los espectros de reflectancia difusa de tres compuestos modelo de molibdeno. Considerando únicamente la parte lineal de las curvas, trazamos una recta hasta intersectar el eje de las abscisas; entonces para el MoO_3 la energía de brecha es 3.2 eV, 3.6 para $[\text{Mo}_7\text{O}_{24}]^{6-}$ y 4.4 para la especie $[\text{MoO}_4]^{2-}$.

Las energías de banda anteriores pueden correlacionarse con el número de átomos de molibdeno cercanos vecinos en las especies de molibdeno analizadas, según lo reporta Weber¹⁶⁰¹. La figura 5.15 muestra que la relación del número de cercanos vecinos con la energía de brecha es lineal. El ajuste de los puntos de la recta proporciona los siguientes resultados:

$$\text{Nosotros: } NCV = -5.01E + 22.06 \quad (r = 0.9971)$$

$$\text{Weber: } NCV = -4.20E + 18.03 \quad (r = 0.9979)$$

Donde NCV es el número de cercanos vecinos y E la energía de brecha. El número de correlación r indica que el ajuste es bueno en ambos casos. Estos resultados muestran variaciones

del orden de ca. 0.1 eV con respecto a lo publicado en la literatura^[60]. Sin embargo, al no recurrir en nuestro caso a tratamientos de datos secundarios por tratarse de lecturas directas, los valores obtenidos son más exactos. De acuerdo con esta gráfica, la energía de banda aumenta conforme disminuye el tamaño de la estructura. La figura 5.15 servirá como un parámetro de referencia para

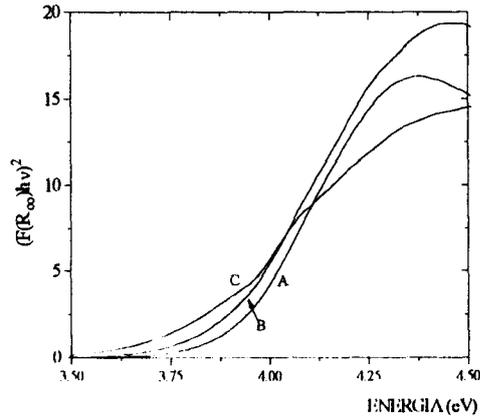
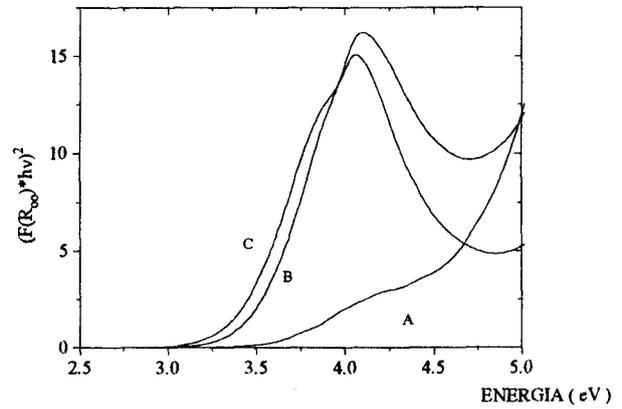
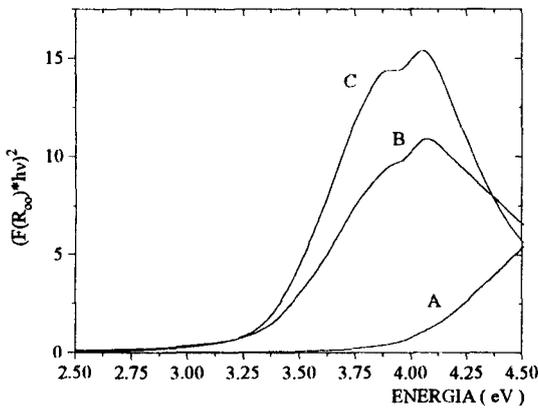


Fig. 5.16 Espectros de MoO_x sobre Al_2O_3 . [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .



5.17. Espectros correspondientes a óxidos de Mo soportados sobre PILC-Al. [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

Fig. 5.18. Espectros correspondientes a óxidos de Mo soportados sobre PILC-Zr. [Mo]: A) 0.6, B) 1.4 y C) 2.8 atm de Mo/nm^2 .

la determinación del tamaño aproximado de las especies Mo-O sobre los soportes, a través del número de átomos de molibdeno próximos vecinos.

Los espectros correspondientes de los soportes de arcillas, PILC-Al y PILC-Zr, figuras 5.17 y 5.18 respectivamente, presentan el mismo comportamiento; aunque la PILC-Al presenta una ligera diferencia al resto de los otros espectros, pues el valor de la energía de brecha a 0.6 átomos de Mo/nm² se aleja bastante de los valores obtenidos para concentraciones superiores, indicando que existe un tamaño de partícula pequeña. Si bien las energías de brecha de ambas PILC's son similares se puede decir que en la PILC-Zr el tamaño de las partículas es pequeña con respecto a la PILC-Al.

Por otro lado, el trazado de la línea recta debe realizarse sobre el mayor rango de la región lineal del espectro; en particular la PILC-Al, debe trazarse con especial cuidado pues las magnitudes de las intersecciones mostrarían resultados diferentes.

De acuerdo con la figura 5.14, se puede asociar el número de próximos vecinos del átomo de molibdeno para cada valor de energía de brecha. Los números de coordinación o número de

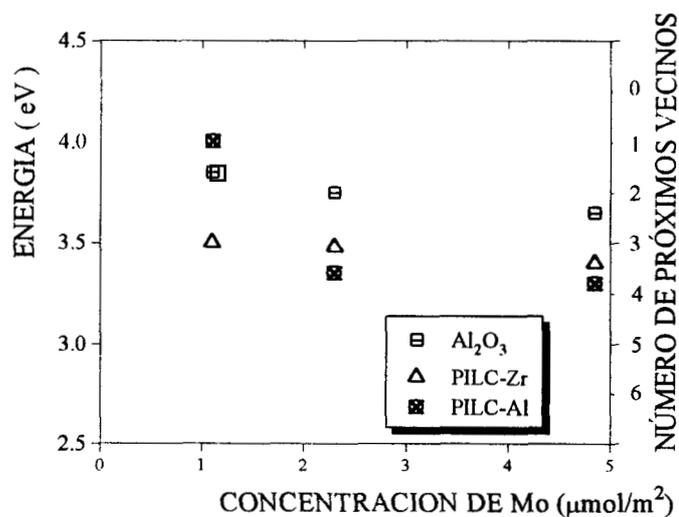


Fig. 5.19 Energías de las bandas de absorción de UV de muestras catalíticas.

próximos vecinos se muestran en la figura 5.19 para los catalizadores MoO_x depositados en diferentes soportes.

De esta figura, se aprecia que para catalizadores $\text{MoO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ no hay cambios significativos en la energía de brecha al aumentar la cantidad de molibdeno depositada; es decir, se mantiene la misma estructura de fase activa. En contraste, los catalizadores correspondientes a soportes de arcilla presentan un comportamiento distinto. Para catalizadores $\text{MoO}_x/\text{PILC-Zr}$, de acuerdo a esta gráfica aumenta el número de próximos vecinos al aumentar la carga de molibdeno depositada. En este caso, las variaciones del número de próximos vecinos se encuentra entre 3 y 4, indicando con esto que sobre la PILC-Zr se encuentran especies de mayor tamaño con respecto a soportes de Al_2O_3 . En los catalizadores $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$, a cargas de 1.4 y 2.8 at. de molibdeno/ nm^2 , se encuentran especies de tamaño semejante a la PILC-Zr, con números de coordinación entre 3 y 4. Sin embargo, a concentraciones de molibdeno de 0.6 at./ nm^2 para $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$ el tamaño de fase activa es menor que los otros soportes. En la figura 5.17 se puede ver que la banda de dicho catalizador presenta dos regiones lineales, según el método de Weber, se debe considerar sólo a la mayoría de los puntos que describen la región lineal, por lo que se tomo precisamente la recta que pasa por dichos puntos y se intersecta en ca. 4 eV. De tal suerte que el valor encontrado de energía de brecha para este catalizador podría caer a valores menores de 4 eV. Si se considera que el método es correcto, entonces se puede decir que existen partículas pequeñas en dicho soporte. No obstante, quedaría sin explicación la diferencia en el comportamiento lineal que presentan los otros soportes (PILC-Zr y Al_2O_3). Sin embargo, se puede observar en la figura 5.18 que la PILC-Zr, presenta también dos regiones lineales sobre la banda a 0.6 at. de Mo/ nm^2 . La energía de brecha es de ca. 3.5 eV y esto hace que la tendencia, con respecto a las demás concentraciones, sea lineal.

Por otro lado, se puede concluir finalmente, que tal como se reporta en la literatura^[56,57,59], la estructura del óxido se ve afectada por el tipo de soporte.

5.1.6 Microscopía Electrónica.

Un análisis rápido de las micrografías obtenidas en microscopía electrónica de transmisión revela la diferencia entre los soportes PILC-Al y PILC-Zr; así como también, la de sus correspondientes catalizadores. A continuación se discuten los resultados de esta técnica.

a) Catalizador $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$.

La micrografía de la arcilla pilareada con aluminio antes de impregnar, figura (5.20), presenta algunas regiones donde es visible la estructura laminar típica de este sólido. Se aprecia una separación entre láminas y un ordenamiento de las mismas sugiriendo que no existen aparentemente regiones con arreglos tipo “castillo de naipes” reportado en la literatura^[16]. En la parte inferior de la micrografía, se encuentran una serie de pequeñas esferas cuyo diámetro se encuentra en el rango 15 y 45 nm. Debido a la composición de dicho soporte, se puede pensar que tales partículas corresponden a formas cristalinas de óxido de aluminio. Un análisis para micrografías donde se analiza Al_2O_3 y catalizadores $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ es coherente con esto. No obstante, estos resultados se complementarán con la identificación futura por difracción de electrones acoplado al microscopio.

En los catalizadores $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$ (fig. 5.21 y 5.22) se detectan regiones donde existen cuerpos alargados con bordes redondeados, esta tendencia predomina conforme disminuye el contenido de Mo, a la misma amplificación. Para una carga de 2.8 at. de Mo/nm^2 , su geometría se aproxima a una forma esférica con un diámetro de ca. 30 y 55 nm. A 1.4 at. de Mo/nm^2 (fig. 5.22)

la forma de los cuerpos es alargada con un tamaño en promedio de 60 nm de largo y 20 nm de ancho. Presumiblemente, se trata de Al_2O_3 con cristales MoS_2 en los bordes. Sin embargo,

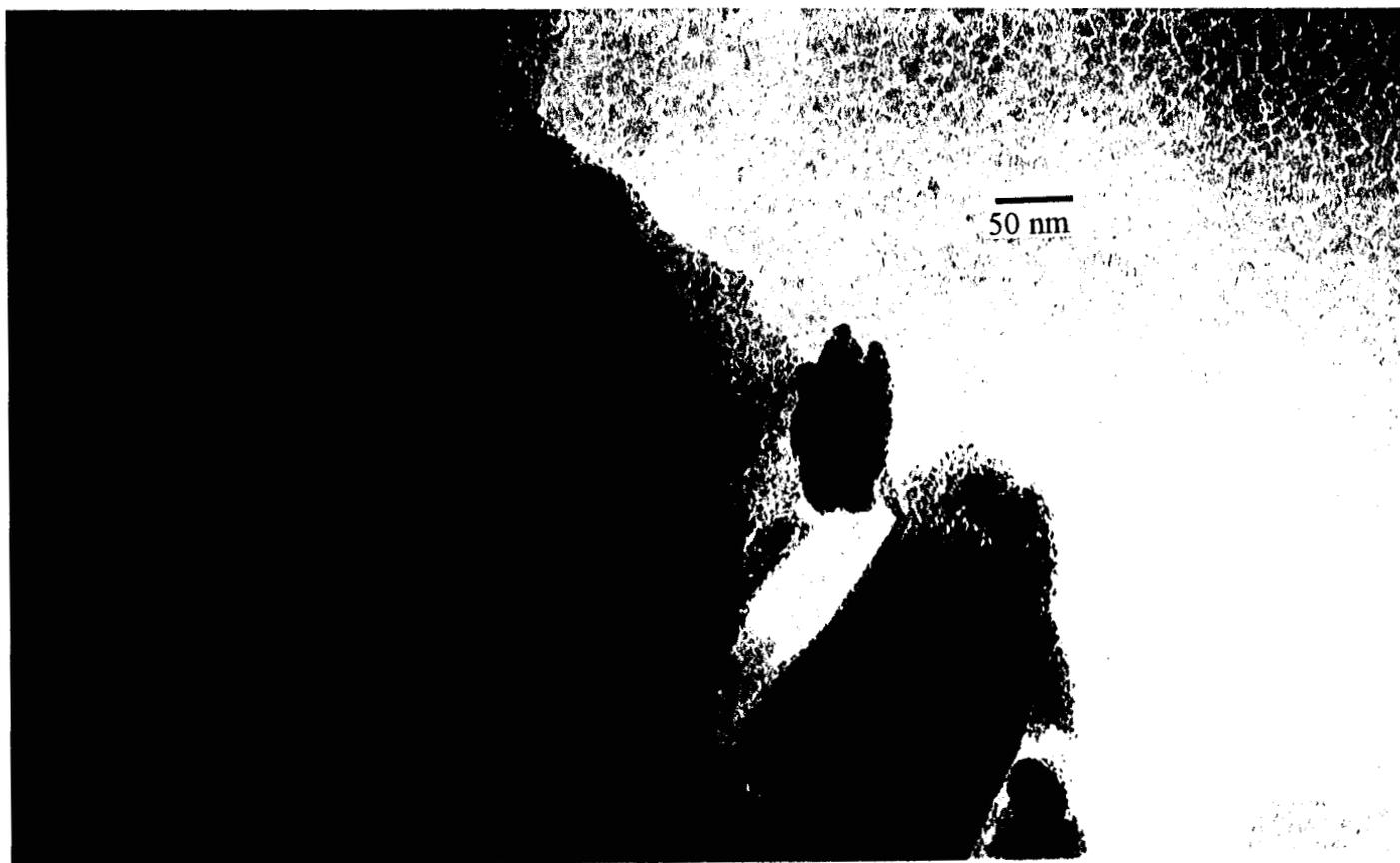


Fig. 5.20 Arcilla intercambiada con pilares de aluminio 66000x.

actualmente se realizan estudios de microscopía a alta resolución para identificar al sulfuro.

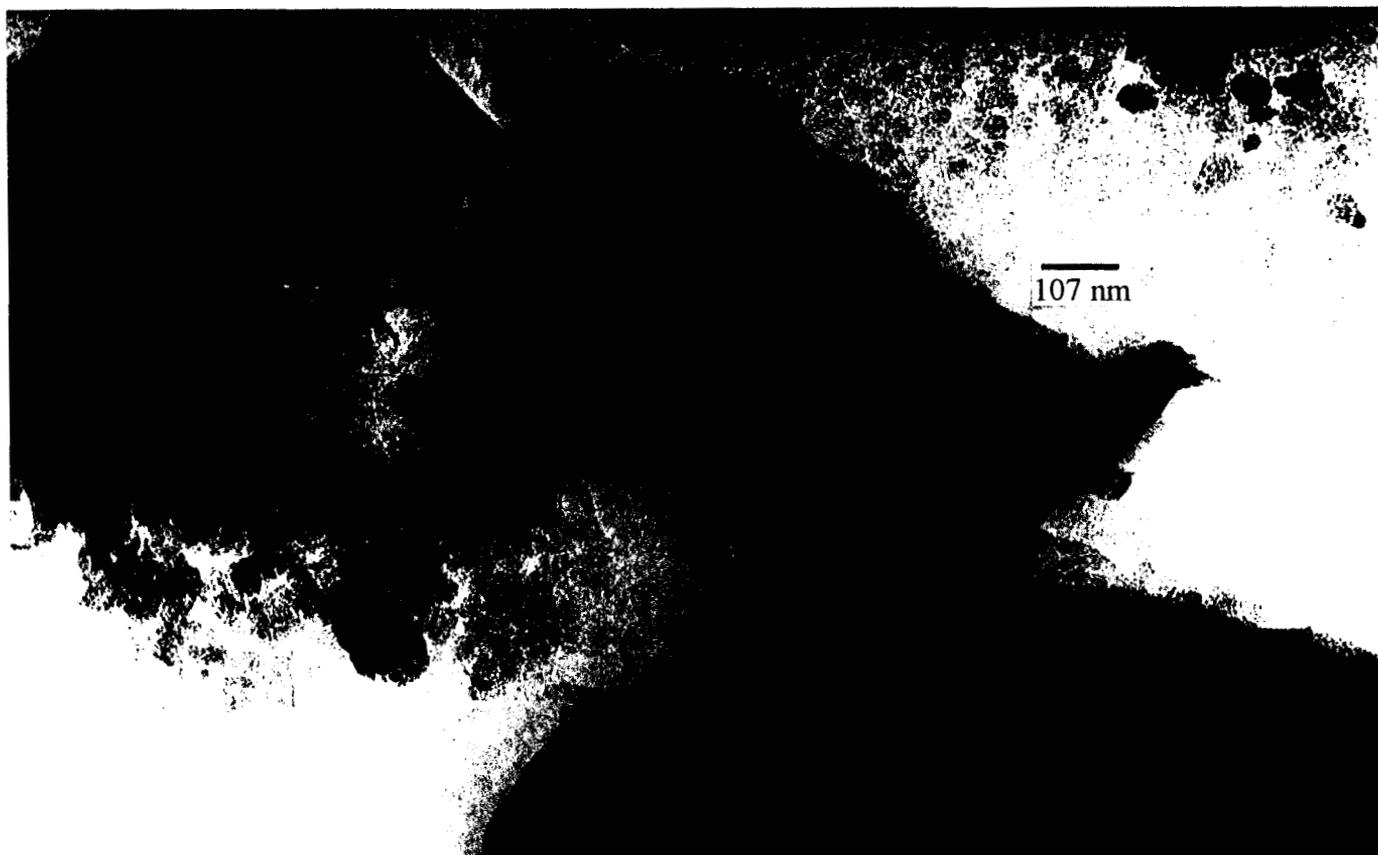


Fig. 5.21 Catalizador 2.8MoS₂/PILC-Al 50000x.



Fig. 5.22 Catalizador $1.4\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$ 10000x.

b) Catalizador $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$.

El soporte PILC-Zr (fig. 5.23), presenta algunas regiones donde es difícil visualizar la estructura laminar, probablemente la causa es la baja amplificación de esta micrografía. Sin embargo, a un aumento de 66000x las laminillas no presentan un ordenamiento similar al

encontrado por ejemplo en PILC-Al. En esta micrografía los cuerpos visualizados tienen una geometría ovoidal con un tamaño entre 46 y 60 nm. Se sugiere en este caso la identificación de estos cuerpos por medio del análisis con microscopía acoplada a difracción de electrones.

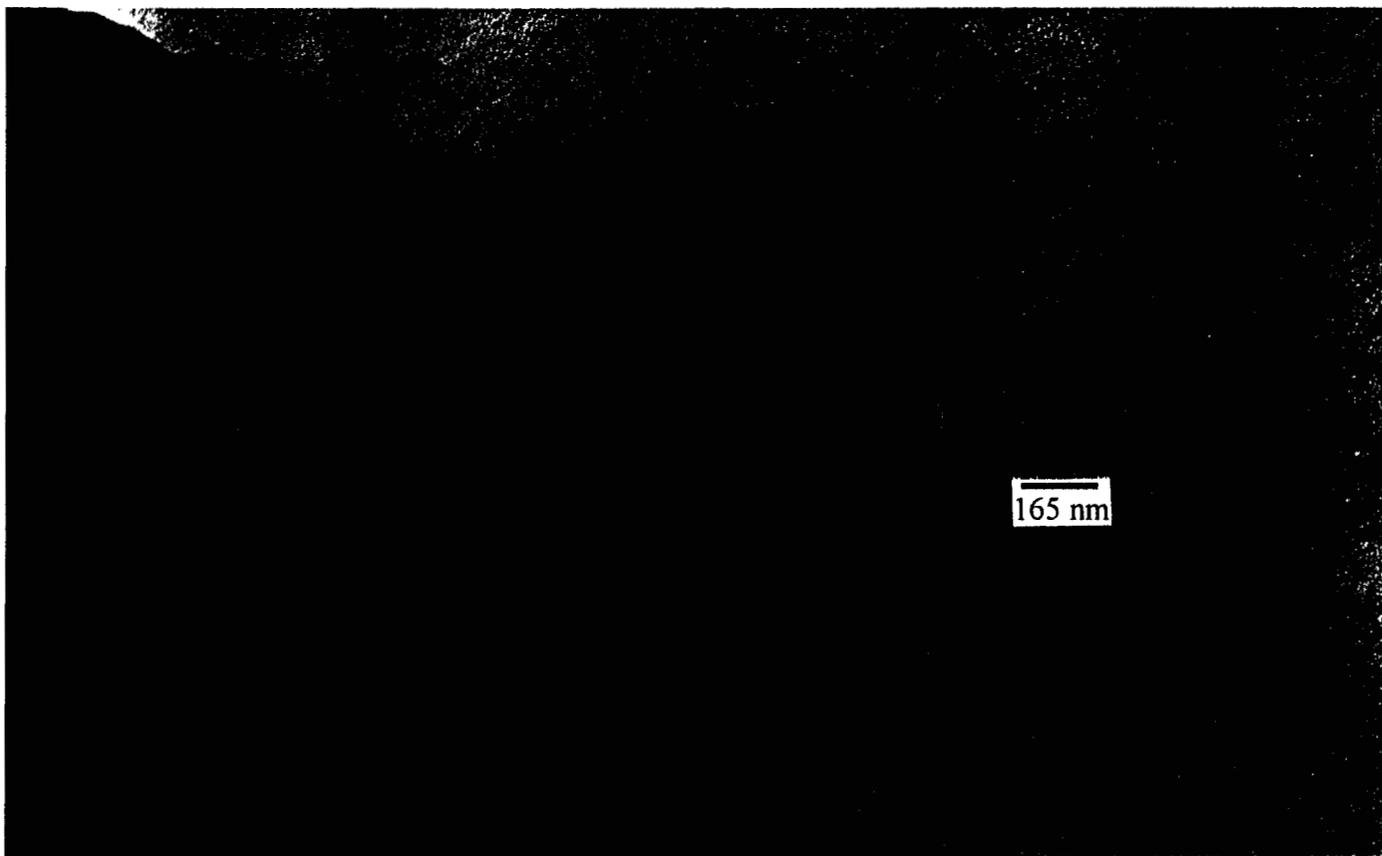


Fig. 5.23 Arcilla pilareada con cationes de circonio 33000x.

El orden de láminas en los catalizadores $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ (fig. 5.24 y 5.25) se conserva y a altas concentraciones es notoria la formación de cuerpos amorfos. Sin embargo, a una concentración de 1.4 at. de Mo/nm^2 (fig. 5.25) no existen tales cuerpos amorfos. Por otro lado, no se identifica al MoS_2 con el óxido de circonio. Actualmente, se realizan estudios de microscopía con alta resolución para detectar la posible interacción entre ambos compuestos.



Fig. 5.24 Catalizador $2.8\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ 50000x.

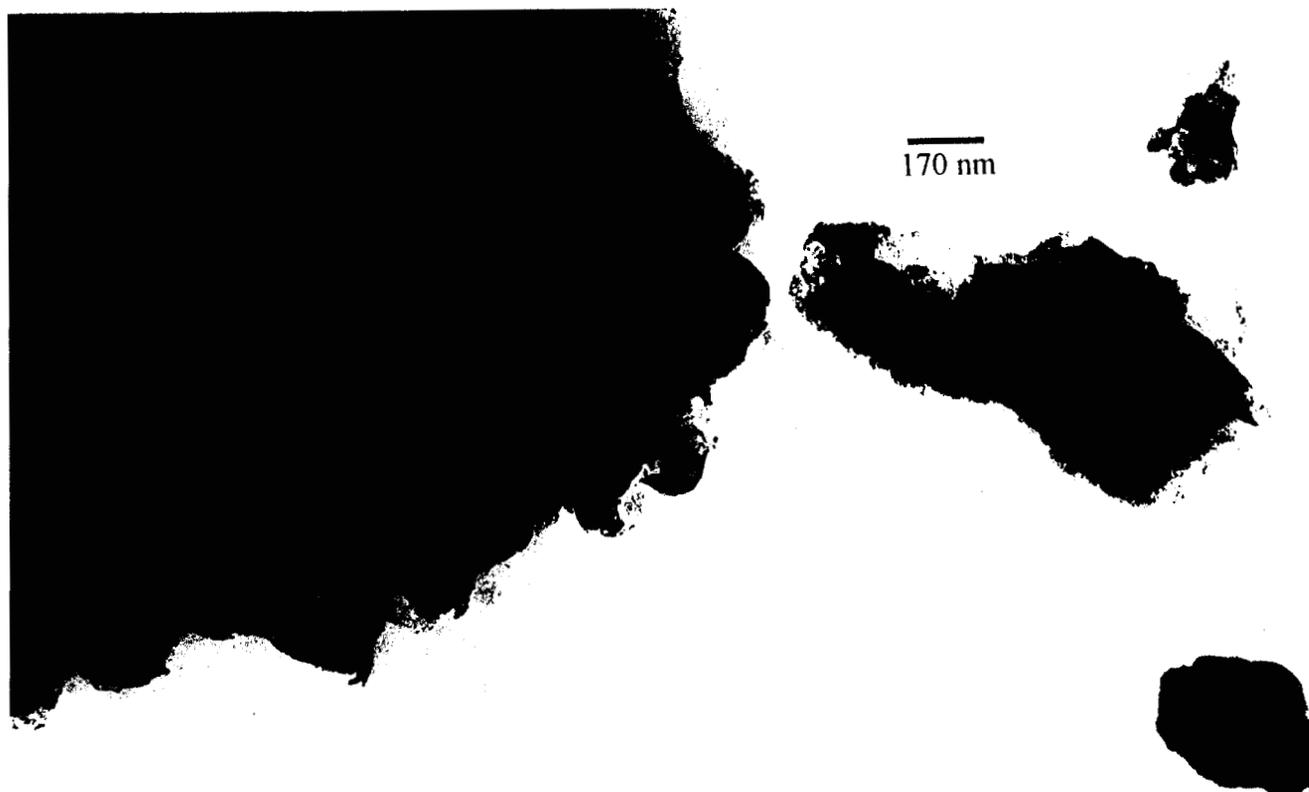


Fig. 5.25 Catalizador $1.4\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ 50000x.

5.2 Evaluación Catalítica.

5.2.1 HID de naftaleno.

A continuación se presentan las gráficas correspondientes a la hidrogenación de naftaleno bajo las condiciones de reacción descritas en el capítulo tres.

En un estudio previo^[63], se realizaron reacciones de HID con catalizadores de molibdeno sulfurados sobre arcilla natural, obteniéndose una actividad menor que sobre una muestra $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$ o una arcilla pilareada con aluminio-galio lo cual indica que el pilar jugaría algún papel en la síntesis de un catalizador activo. Según la figura 5.26, que corresponde a catalizadores MoS_2 , se observa una conversión superior para catalizadores en soportes de arcilla pilareados con cationes de circonio, mientras que para soportes con cationes de aluminio y alúmina a contenidos equivalentes de molibdeno, los valores de la constante de velocidad de reacción son similares entre ellos. Únicamente a contenidos de Mo pequeños, se obtuvo una conversión similar en los tres soportes probados.

La actividad superior desplegada por catalizadores de $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$, no se puede explicar únicamente en términos de tamaños de partícula, inferidos a partir de los resultados de UV-vis. En dicha técnica, encontramos que sobre la superficie del soporte PILC-Zr predominan especies O_h del óxido, a diferencia de los soportes de Al_2O_3 y PILC-Al, donde hay mayoría de especies T_h . Con especies en coordinación T_h se logra una mejor distribución sobre la superficie del soporte, debido al tamaño de su estructura, lo cual está relacionado con un mayor número de sitios activos en algunas reacciones de HDT. Por tanto, es de esperar que en catalizadores de arcilla intercambiada con cationes de circonio no ocurra un fenómeno de este tipo. Resultaría que el pilar de circonio provocaría la formación de cristales de MoS_2 más activos que sobre Al_2O_3 . Este hecho ya ha sido observado en catalizadores donde se emplea ZrO_2 como soporte^[67].

En la figura 5.27, se puede ilustrar el efecto de la adición del níquel, y la conversión en todos los casos aumentó. Adicionalmente, los sistemas catalíticos Ni-Mo-S/PILC-Zr presentan una elevada conversión frente a los otros catalizadores. Por otro lado, la conversión es similar en sistemas Ni-Mo-S/ Al_2O_3 y PILC-Al, a la concentración de 2.8 at. de molibdeno/ nm^2 . A concentraciones de 0.6 y 1.4

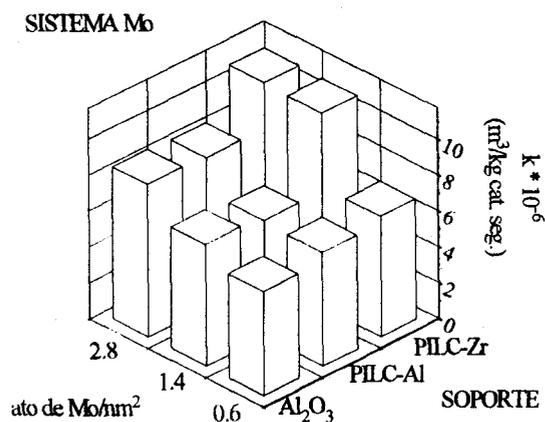


Fig. 5.26 Reacción de HID en sistemas Mo/soportes.

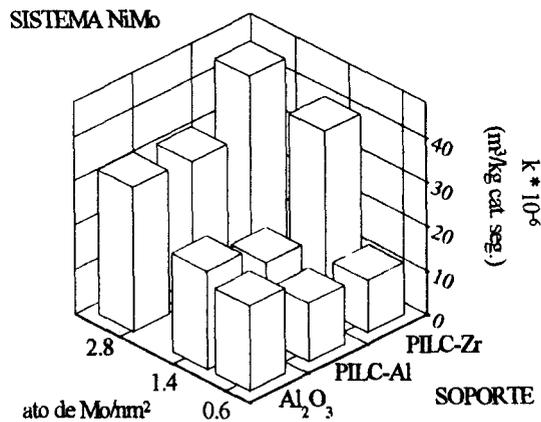


Fig. 5.27 Reacción de HID en sistemas NiMo/soportes.

at. de Mo/nm^2 en soportes PILC-Al parece que el promotor Ni no favorece la conversión, pues según la figura 5.27, la velocidad de reacción es similar a la del sistema $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$, monometálico (fig. 5.26).

La figura 5.28 ilustra el efecto del níquel de catalizadores Ni-Mo-S/soporte sobre catalizadores Mo-S/soporte, calculado como la relación de las constantes de velocidad. En esta gráfica, los catalizadores con 0.6 y 1.4 at. de molibdeno/ nm^2 soportados en Al_2O_3 , tienen un efecto

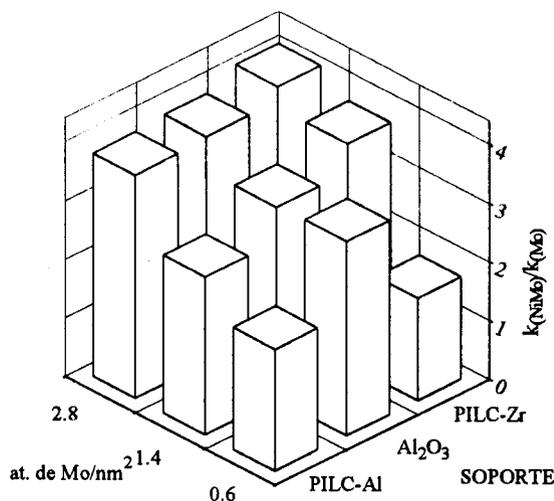


Fig. 5.28 Efecto del promotor níquel.

de promoción similar e incluso presentan una promoción ligeramente menor que a 2.8 at./nm². De acuerdo a la literatura^[3], a bajas concentraciones de molibdeno (p. ej. 0.6 y 1.4 at. de Mo/nm²) existe una mayor interacción del molibdeno con el soporte, por tanto el níquel no forma un gran número de sitios activos, lo que si sucede a concentraciones de 2.8 at. de molibdeno/nm². Por otro lado, en catalizadores a base de arcilla pilareada con aluminio, se encuentra que a 0.6, 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm² el cociente de constantes de velocidad es ca. 2, 3 y 4 respectivamente, por lo que el efecto de promoción presenta una relación directa con la concentración del molibdeno impregnado. No obstante, a concentraciones de fase activa de 2.8 at./nm² el efecto es similar al de la alúmina, indicando que en catalizadores Ni-Mo-S/PILC-Al el níquel crea más sitios activos que a concentraciones de 0.6 y 1.4 at. de Mo/nm². En el caso de catalizadores Ni-Mo-S/PILC-Zr, puede decirse que a la concentración de 1.4 se alcanza a aprovechar casi todo el níquel, pues el efecto de promoción ya no aumenta apreciablemente al pasar a concentraciones de 2.8 at. de Mo/nm². En este soporte se observa que el efecto de promoción depende de la concentración de

molibdeno. Sin embargo, a concentraciones de 0.6 at. de Mo/nm², no hay un efecto de promoción, probablemente debido a una mayor interacción del molibdeno con el soporte. Por tanto, a bajas concentraciones de molibdeno, según la literatura³¹, el níquel no está localizado en los bordes del MoS₂, y por el contrario, a altas concentraciones de molibdeno existe una mayor dispersión de borde lo cual ocasiona que exista una actividad mayor en soportes PILC-Zr.

Por otro lado, con los análisis de UV-vis se puede establecer una correlación con los resultados obtenidos en la HID del naftaleno. El análisis de estos espectros indica que la elevada proporción de especies O_{II}, en catalizadores soportados sobre PILC-Al y Al₂O₃ (fig. 5.11-5.13), al parecer no se encuentra distribuidas de manera homogénea en el catalizador, y según se revisó en el capítulo 1, estas estructuras pueden pertenecer a aluminatos, como el NiAlO₄, el cual no participa catalíticamente en la reacción. En el caso de la PILC-Zr es evidente de la figura 5.13, que la intensidad de la banda correspondiente a especies O_{II}, es menor que la de los otros soportes; por lo tanto, habrá una mejor dispersión en tales catalizadores.

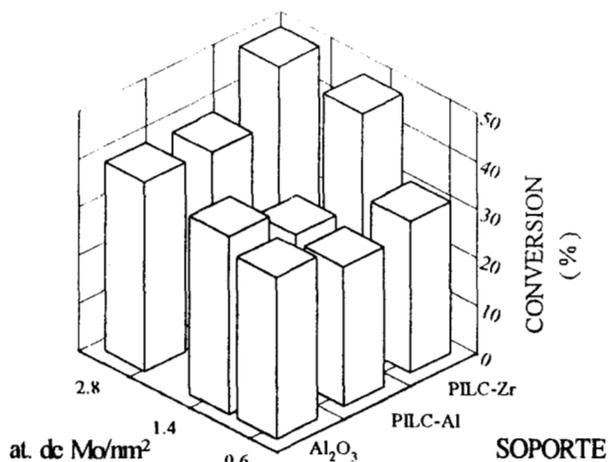


Fig. 5.29 Conversión de HID en sistemas Mo/soporte.

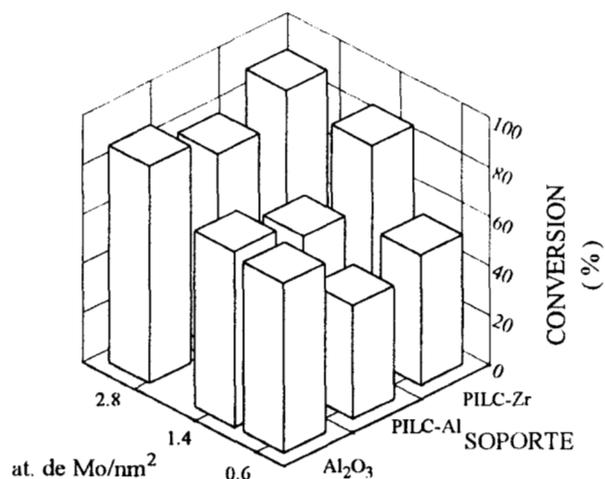


Fig. 5.30 Conversión de HID en sistemas NiMo/soporte.

Las constantes de velocidad nos indican una mayor conversión a productos. Las graficas 5.29 y 5.30, presentan las conversiones de los sistemas Mo y NiMo; es evidente que la conversión es mayor en los soporte PILC-Zr en ambas fases activas.

Finalmente, en el apéndice C se incluyen las gráficas correspondientes a la evolución del reactivo con respecto al tiempo, para cada uno de los sistemas catalíticos Mo/soporte y Ni-Mo/soporte.

5.2.2 HDS de dibenzotiofeno.

Para esta reacción se seleccionaron los catalizadores que mostraron las constantes de velocidad hidrogenante mayor (1.4 y 2.8 at. de molibdeno/nm²), los resultados de velocidad de reacción aparecen en la figura 5.31.

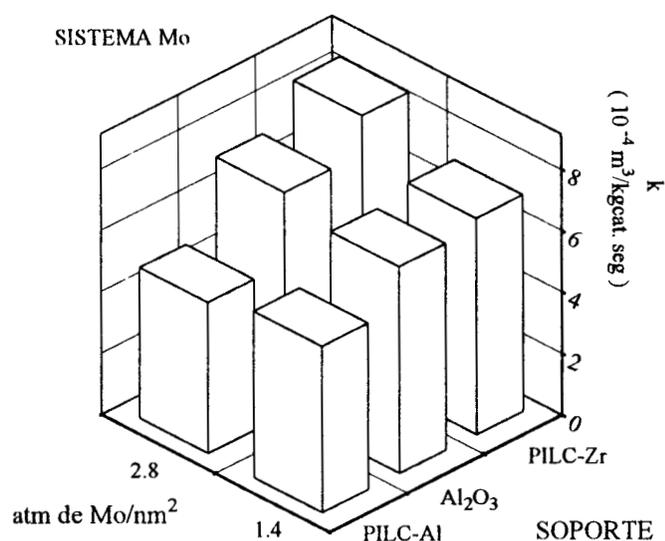


Fig. 5.31 Reacción de HDS en sistemas Mo.

Se observa que en muestras de catalizadores MoS₂/PILC-Zr, la constante cinética es superior frente a catalizadores de MoS₂/Al₂O₃ y PILC-Al a contenidos análogos de molibdeno. Estos últimos catalizadores, despliegan actividades similares al variar el contenido de fase activa.

Comparando las constantes de velocidad de reacción de los catalizadores con soportes de arcilla intercambiada con cationes, los catalizadores soportados en PILC-Zr presentan constantes de reacción dos veces más grandes que catalizadores MoS₂/PILC-Al. De acuerdo con la literatura^[67], como ya se explicó, se puede inferir que en catalizadores MoS₂/PILC-Zr, el óxido de circonio induce a la formación de especies de MoS₂ más reactivas, y por tanto, la actividad es mayor. Se observa entonces que en esta reacción, existe un efecto del pilar en la actividad hidrodesulfurante.

La tabla 5.3 presenta algunos resultados cinéticos de la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

PARAMETROS CINÉTICOS	γ -Al ₂ O ₃		PILC-Al		PILC-Zr	
	1.4	2.8	1.4	2.8	1.4	2.8
k[m ³ /g. de Mo s] 10 ⁴	4.93	2.21	4.30	1.78	9.40	5.40
r[mol/g.s] 10 ¹¹	6.26	6.73	5.08	4.65	6.50	7.72
E _A [kJ/mol K]	87.44	88.41	64.56	64.47	65.40	64.43

Tabla 5.3 Resultados cinéticos de la HDS del DBT

En dicha tabla, se presentan los resultados de la constante de velocidad de reacción por gramo de molibdeno para cada uno de los catalizadores empleados. La finalidad de expresar la constante cinética en términos del contenido másico del molibdeno, es para considerar las diferencias en área específica, donde en un catalizador con un área específica alta la constante por

gramo de catalizador será mayor. A cargas de 2.8 at. de molibdeno/nm², la constante cinética es superior en catalizadores MoS₂/PILC-Zr, que en catalizadores de alúmina o arcillas con cationes de aluminio entre sus laminas. Además, en el caso de arcillas intercambiadas con aluminio se encuentran valores de la constante cinética inferiores incluso a los de alúmina. Por lo tanto, de acuerdo con estos resultados es notoria la diferencia de acuerdo con el tipo de pilar usado.

En reacciones de HDS del tiofeno se ha observado^[63], que la velocidad de reacción de catalizadores MoS₂/PILC-Al es 70 % menor que catalizadores MoS₂/Al₂O₃ a cargas de 2.8 at. de Mo/nm². En reacciones de HDS del DBT, prevalecen también condiciones de baja actividad, por lo cual los catalizadores soportados de arcilla con cationes de aluminio no son adecuados para reacciones de HDS.

Comparando ambas reacciones, HDS (fig. 5.31 y tabla 5.3) e HID (figs. 5.26 y 5.27) en sistemas Mo/soporte únicamente, es notorio que el mejor soporte catalítico es la arcilla pilareada con circonio. Por otro lado, si podemos afirmar que para el caso de la HID las PILC-Zr en sistemas NiMo, están mejor adaptadas para este tipo de reacción. El estudio en HDS de sistemas bimetalicos Ni-Mo o Co-Mo, actualmente se encuentra en curso y podrá aportar información sobre los sistemas con arcillas pilareadas a base de circonio.

5.3 Discusión General.

De los resultados se observa que los catalizadores Ni-MoS₂/PILC-Zr presentan una mayor actividad frente a sistemas Ni-MoS₂/PILC-Al y Ni-MoS₂/Al₂O₃; a diferentes concentraciones de Mo. En esta sección se propone una explicación para relacionar las diferencias de actividad hidrogenante de catalizadores MoS₂ en los soportes estudiados.

En primer lugar, la caracterización por TGA-ATD (fig. 5.7 B) en soportes PILC-Zr, indica que los pilares de la arcilla poseen una estructura similar a óxidos de circonio, en acuerdo con lo señalado ampliamente en la literatura. Este es un resultado importante en cuanto a las posibles interacciones de fase activa y soporte, como se discutirá más adelante.

En cuanto a los catalizadores calcinados en la fase óxido, los resultados de DRX (figs. 5.4 y 5.5), predicen tamaños de partícula muy grandes especialmente para sólidos 2.8 MoO_x/PILC-Zr, frente a los otros soportes. Estos resultados no contradicen a los obtenidos por U.V., si se considera que tal técnica contempla un *promedio* de las especies cristalinas de MoO₃ presentes; mientras que la técnica de DRX, *detecta* exclusivamente a las *partículas de tamaño superior a 5.0 nm*. Así, en U.V. se determinó que al usar soportes de PILC-Zr y de PILC-Al la fase activa presentaría un mayor tamaño a concentraciones de 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm² que sobre Al₂O₃.

Por otro lado, según los cálculos de UVDRS, el catalizador con 2.8 at. de Mo/nm² de PILC-Al presenta un mayor tamaño de partícula que catalizadores MoO_x/PILC-Zr a la misma concentración de fase activa; mientras que por DRX el mayor tamaño de partícula se presenta en catalizadores PILC-Zr. Esto significa que en *promedio*, el soporte PILC-Zr contiene una mayor cantidad de especies de menor tamaño de Mo que podrían encontrarse bien dispersas sobre el soporte. No obstante, de acuerdo con la relación de intensidades de DRX, existen en un menor número especies de MoO₃ de mayor tamaño (ca. 285 nm); mientras que en catalizadores de PILC-Al se presenta una proporción mayor de especies de mayor tamaño, probablemente mal dispersas. En consecuencia, se observa también una disminución en área específica (BET) de catalizadores PILC al aumentar el contenido de fase activa (tabla 5.2), originada por el llenado de poros por la fase activa. Estos resultados junto con los de DRX hacen suponer que no todas las partículas estarían situadas dentro de la estructura ordenada, sino que una fracción de la fase activa se

encontraría en los mesoporos de la zona deslaminada de la arcilla, y otra parte asociada con el circonio, que pudo haber quedado fuera de la estructura pilareada. La figura 5.32 muestra que el óxido de circonio puede ubicarse en los mesoporos o sobre la superficie de la arcilla.

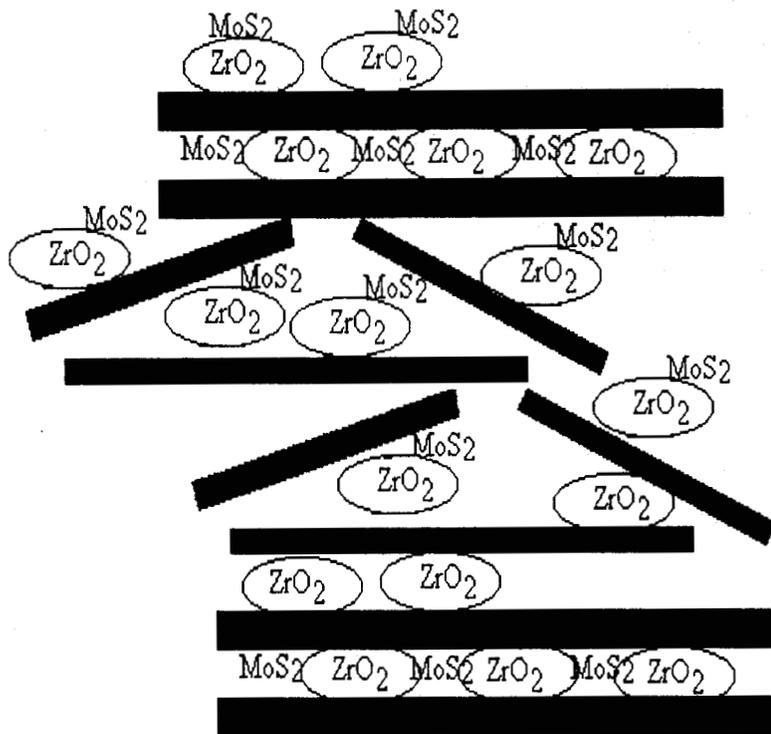


Fig. 5.32 Modelo del catalizador MoS₂/PILC-Zr

Así mismo, los resultados de microscopía electrónica para catalizadores de 2.8 at. de Mo/nm² en PILC-Al muestran la presencia de partículas de Al₂O₃, entre las láminas ordenadas de la arcilla, asociadas éstas con las láminas de MoS₂. También se identificaron partículas de Al₂O₃, probablemente fuera de la estructura PILC ordenada, donde también habría partículas de MoS₂ asociadas.

Por tanto, en ambos soportes de arcilla, a bajas concentraciones de Mo, las partículas de MoO₃ estarían dentro de la estructura PILC. Se puede pensar, según la literatura^[73], que para

MoS_2 , no habría cambios sustanciales con respecto al óxido, que modifiquen la relación de tamaños, y se tendrían partículas pequeñas bien dispersas. Para catalizadores de $\text{MoO}_x/\text{PILC-Al}$ y $\text{MoO}_x/\text{PILC-Zr}$, se observa en el primer caso números de coordinación mayores que en el segundo. Esto sugiere partículas de MoO_3 de mayor tamaño en PILC-Al que en PILC-Zr y probablemente al estado sulfuro se conserva esta proporción. Se podría establecer entonces que las partículas de fase activa de menor tamaño de $\text{MoS}_2/\text{PILC-Zr}$ serían más activas en hidrogenación que $\text{MoS}_2/\text{PILC-Al}$. En este caso se hace patente la presencia de efectos geométricos, sin embargo, los resultados inferidos de la figura 5.33 pueden predecir un efecto más, el cual se expone a continuación.

La figura 5.33 muestra que la actividad intrínseca, por átomo de molibdeno, varía con el contenido de Mo, para un mismo soporte y donde el número de coordinación es casi el mismo. No obstante, números de coordinación pequeños se relacionan con la actividad en soportes PILC, hecho que no sucede en soportes de Al_2O_3 a pesar de poseer números de coordinación pequeños (ca. 2) a diferencia de las arcillas. Este resultado es lo que hace suponer que no sólo el efecto geométrico de la fase activa explicaría las diferencias de reactividad.

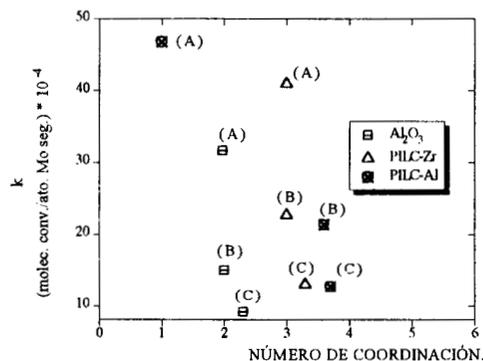


Fig. 5.33 Actividad intrínseca contra número de coordinación.

A) 0.6 B) 1.4 y C) 2.8 at. de Mo/nm².

Diversos autores señalan^[67,70,71] que en catalizadores MoS_2 suelen presentarse enlaces del tipo Mo-O-soporte y en algunos casos este enlace es muy fuerte como por ejemplo en Al_2O_3 , provocando una disminución en la creación de sitios activos, en otras palabras una disminución de vacantes de azufre disponibles generados al reducir el molibdeno. Este fenómeno va de acuerdo con la facilidad de sulfuración de la fase activa sobre el soporte. En el caso de catalizadores de Al_2O_3 , algunos átomos de Mo asociados al soporte no se sulfuran evitando la formación de grupos $-\text{SH}$, los cuales propician la activación del H_2 y a su vez la generación de sitios activos en hidrogenación. Esto no se observa en catalizadores soportados sobre ZrO_2 ya que se considera^[70] que este soporte genera interacciones metal-soporte menos fuertes que Al_2O_3 . Adicionalmente, los átomos de molibdeno podrían estar unidos al soporte por enlaces del tipo Mo-S-Zr en lugar de Mo-O-Zr. Según Hamon^[67], los enlaces con el soporte sería del tipo Mo-S-Zr en lugar de Mo-O-Zr, debido a una sulfuración parcial de la circonia. La fig. 5.34 es similar a la reportada por Hamon, en donde se relaciona la cantidad de molibdeno con la actividad intrínseca por átomo

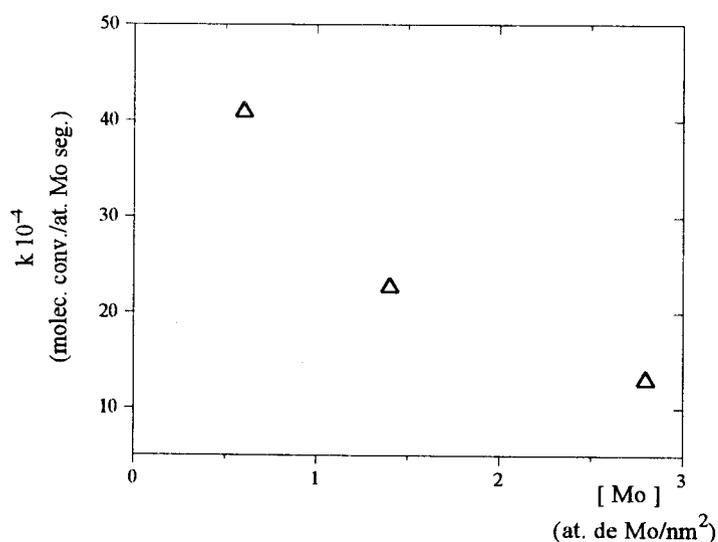


Fig. 5.34 Influencia del contenido de Mo sobre la HID de naftaleno.

de molibdeno (lo más cercano a un *turnover number*). El decremento en actividad al aumentar la concentración de molibdeno se observa también en sistemas catalíticos soportados en PILC-Al y PILC-Zr. Según la figura 5.34 la más alta actividad intrínseca en catalizadores soportados PILC-Zr se alcanza a una concentración de 0.6 at. de Mo/nm². Esto explica el efecto del fenómeno geométrico. Sin embargo, junto con los resultados de actividad específica (fig. 5.26) se infiere que adicionalmente a los efectos geométricos se presentan también efectos electrónicos.

Por otro lado, es razonable que debido a efectos geométricos o en otras palabras que debido al tamaño pequeño de partícula del cristal MoO₃, éste se distribuya mejor sobre la superficie del soporte, si esto es así existirá un número mayor de sitios activos, provocando la alta actividad a esta concentración. No obstante, este comportamiento de alta dispersión es observado principalmente en catalizadores metálicos no soportados^[74], y se establece que para una buena dispersión la actividad intrínseca debe permanecer invariable al aumentar el contenido de Mo y que la actividad específica es directamente proporcional al contenido de Mo. Para catalizadores soportados de arcillas intercambiadas esto parece no ser válido. Según se ve en la fig. 5.26, la actividad específica aumenta al aumentar el contenido de Mo; sin embargo el comportamiento de la actividad intrínseca es totalmente inverso. Aparentemente parece que hay una contradicción en ambas gráficas, pero si consideramos que los sitios activos son las moléculas de Mo-S enlazadas al Zr resulta razonable inferir que a un mayor contenido de Mo exista un mayor número de sitios activos. Así, la actividad intrínseca contempla a todos los átomos presentes más no los átomos activos de Mo. Los resultados de la figura 5.33, querrían decir que no es el número de átomos de Mo los que provocan la actividad, sino más bien el número de enlaces Mo-S con el circonio.

6. CONCLUSIONES.

Se determinó que la actividad hidrogenante en sistemas MoS₂ con soportes de arcilla intercambiada con cationes de circonio a concentraciones de 2.8 at de Mo/nm², es superior que la de MoS₂ con soportes de arcilla pilareada con aluminio y soportes de alúmina. En la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, los sistemas MoS₂ sobre arcilla-circonio presentaron también una mejor actividad que MoS₂ soportados en arcilla pilareada con aluminio y soportes de alúmina a concentraciones de molibdeno de 2.8 at/nm². El comportamiento de estos catalizadores, con base en las diversas caracterizaciones fisicoquímicas, no obedece directamente al tamaño de partícula de molibdeno depositada, como se ha reportado en otros sistemas, sino que se relaciona con la presencia del pilar. En particular, en los catalizadores de MoS₂ soportados en arcillas intercambiadas con circonio a 2.8 at de Mo/nm², de acuerdo a la literatura existiría una interacción electrónica con el pilar de óxido de circonio; de tal forma que se produce un número mayor de sitios activos para la hidrogenación de naftaleno y para la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

En los catalizadores NiMo/arcilla pilareadas con circonio y aluminio se observó que el efecto de promoción $k_{HID}NiMo/k_{HID}Mo$ depende de la concentración de molibdeno, efecto no observado

en el catalizador NiMo/Al₂O₃. La interacción con la fase activa es diferente en cada caso como ya se mencionó antes. Además en el caso de bajas concentraciones (0.6 at de Mo/nm²) de molibdeno/arcillas, el níquel no alcanzaría a promover los sitios de molibdeno.

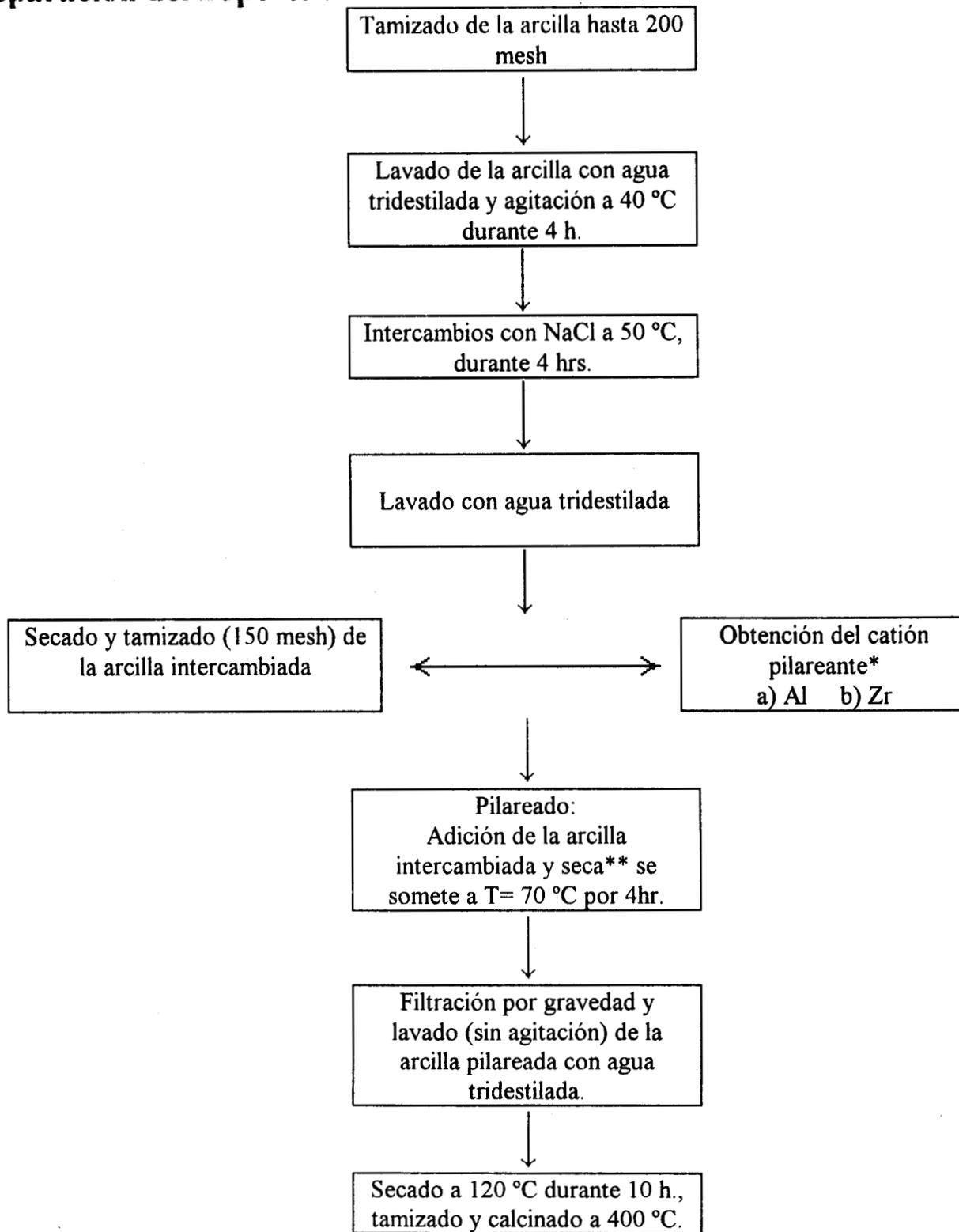
Para concentraciones de 2.8, el efecto de promoción en NiMo/PILC-Zr es 12% mayor que en NiMo/Al₂O₃, lo que explica en parte la constante de velocidad de hidrogenación superior obtenida. Habría en el caso de NiMo/PILC-Zr un mayor número de sitios promovidos (por gramo de catalizador) que en NiMo/Al₂O₃.

Por tanto, se sintetizaron catalizadores sulfuros soportados sobre arcillas pilareadas con cationes de aluminio y circonio, con características texturales adaptadas a reacciones de hidrotratamiento. Por difracción de rayos X se confirmó que la distancia interlamina (ca. 18 Å) no cambia significativamente y los valores de áreas evaluadas por fisisorción se mantienen superiores a los 150 m²/g, en cada una de las etapas de preparación: impregnación, calcinación y activación por sulfuración. Además, por microscopía electrónica de transmisión se identificaron partículas análogas a las de la alúmina entre las láminas características de las arcillas. En el caso de arcillas con pilares de circonio no se distinguió claramente ninguna partícula semejante al ZrO₂.

Los estudios anteriores revelan que las arcillas pilareadas están adaptadas para el hidrotratamiento. No obstante, se deberá continuar con el estudio pero con cargas reales de las fracciones pesadas del petróleo, que actualmente se tratan en las refinerías.

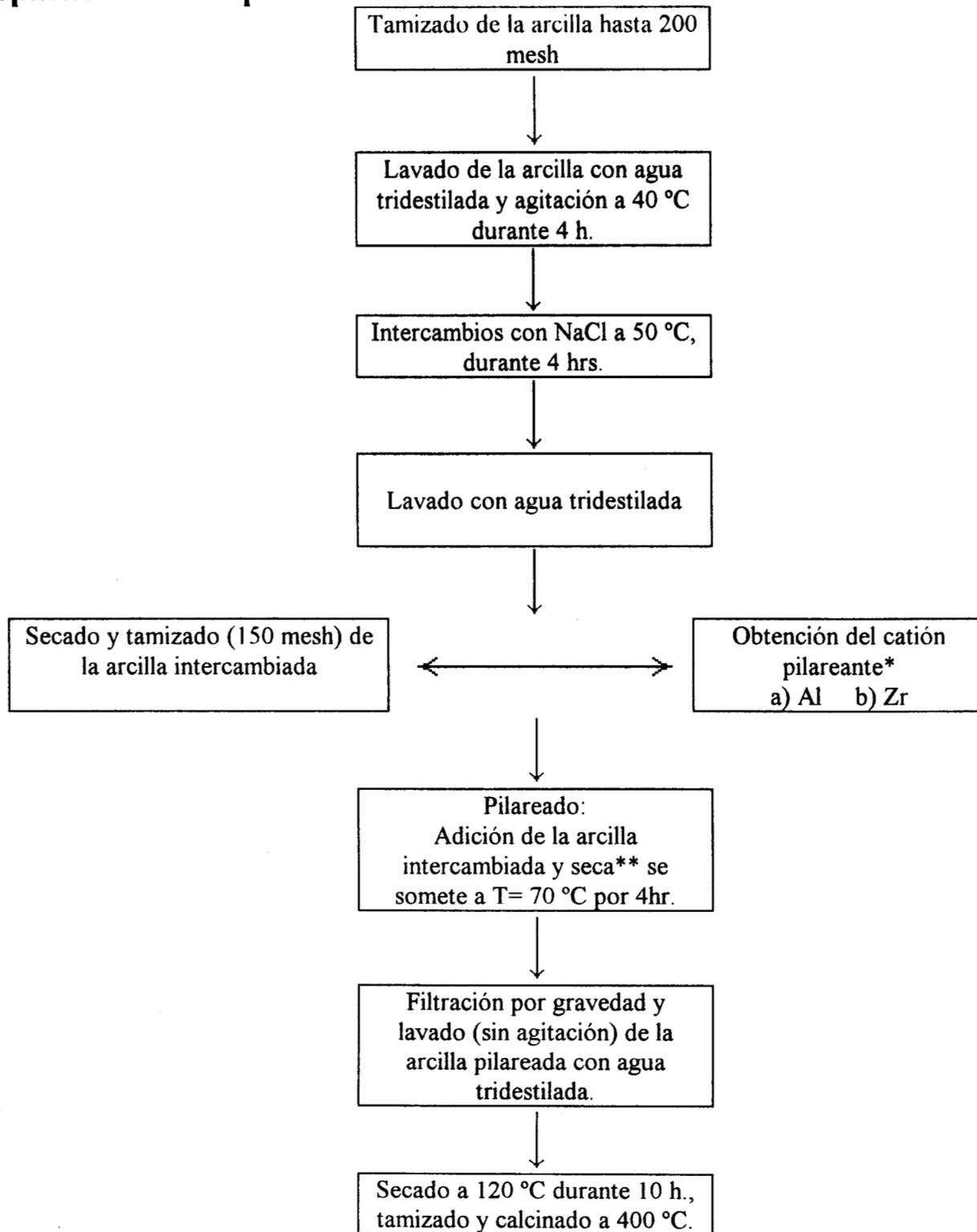
APENDICE A.

Preparación del Soporte :



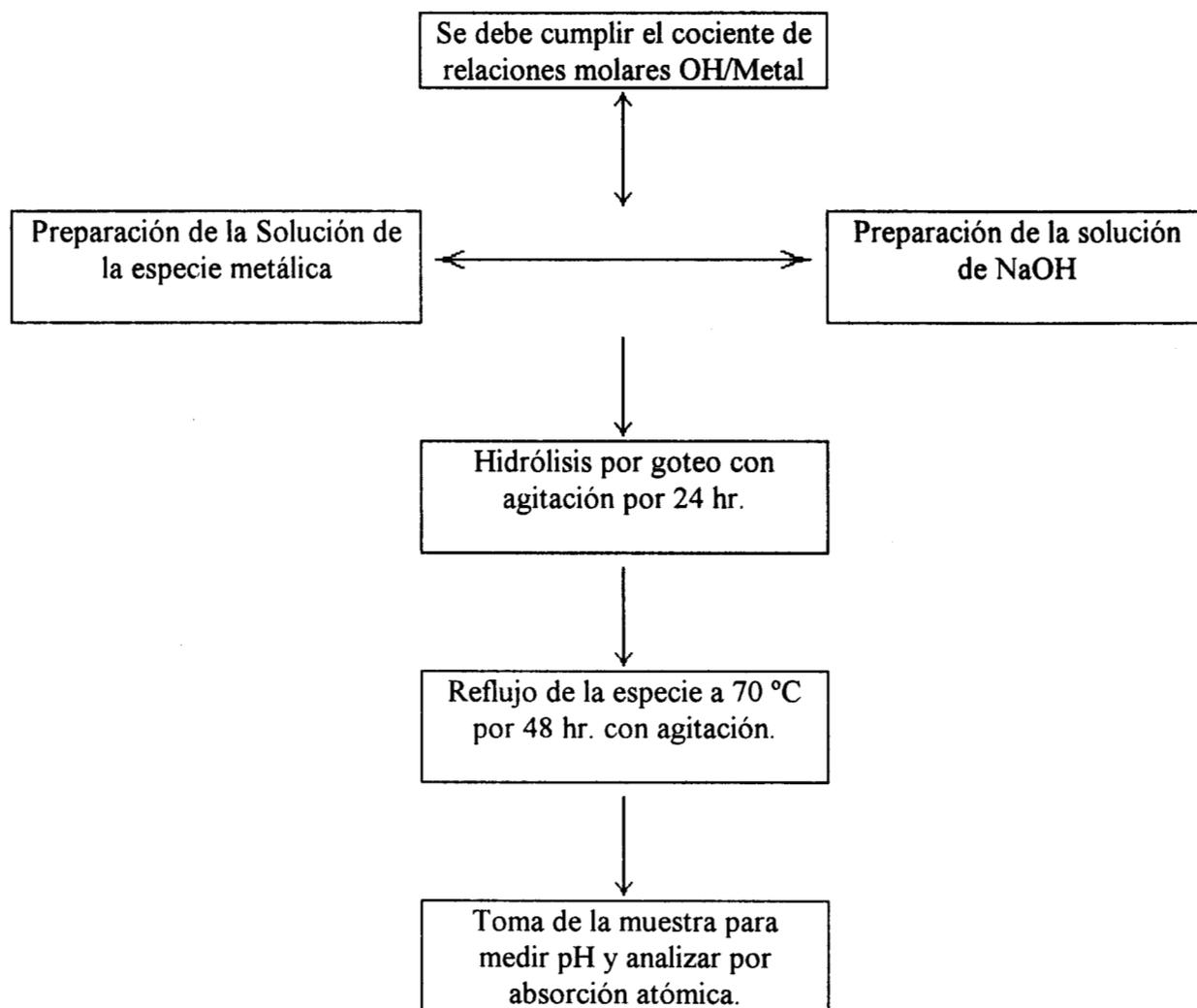
APENDICE A.

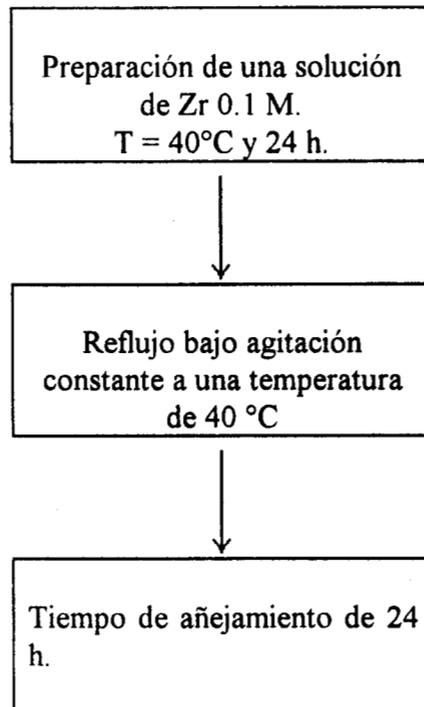
Preparación del Soporte :



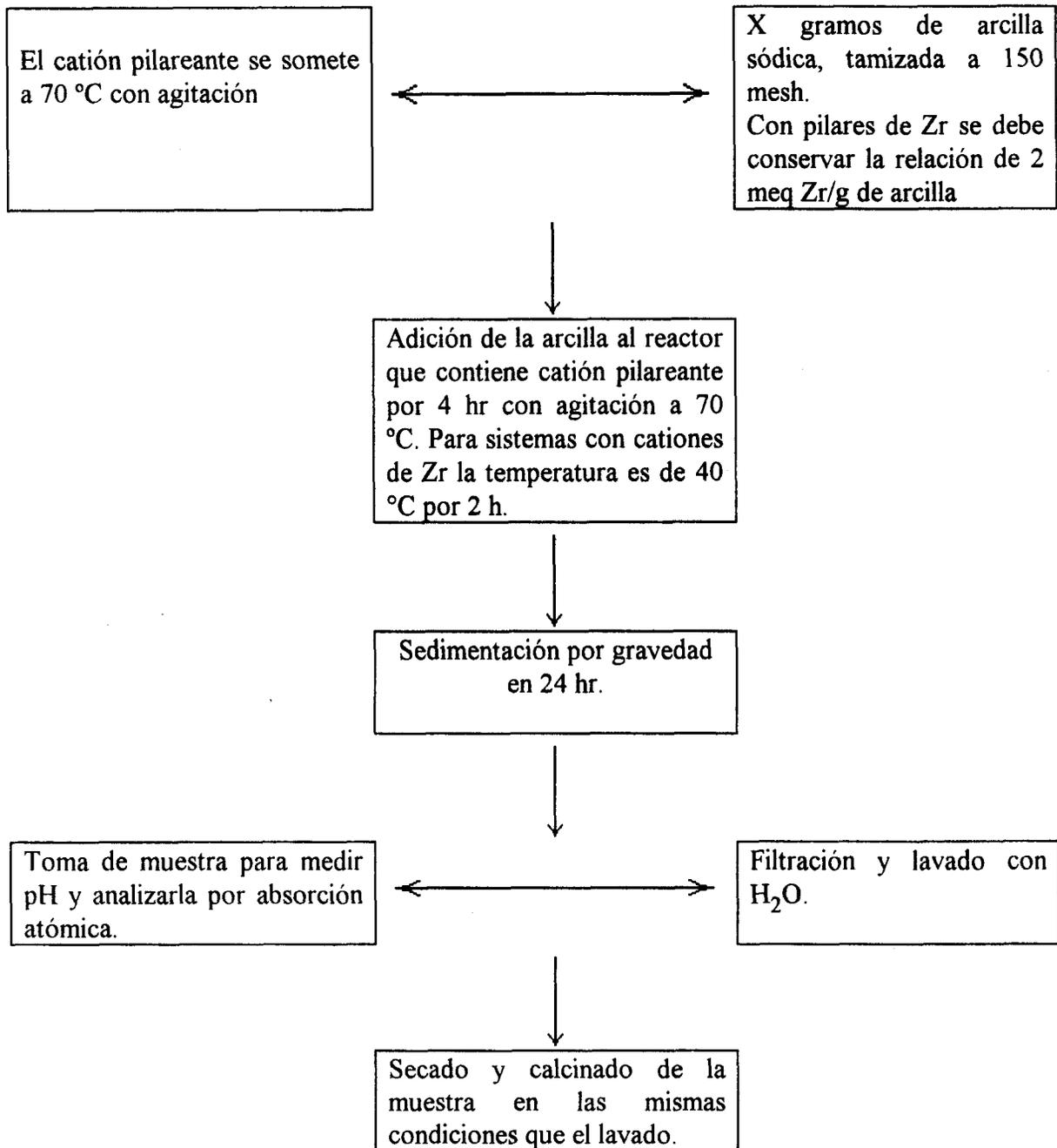
*** Preparación del Catión Pilareante :**

a) Oligómero de aluminio.

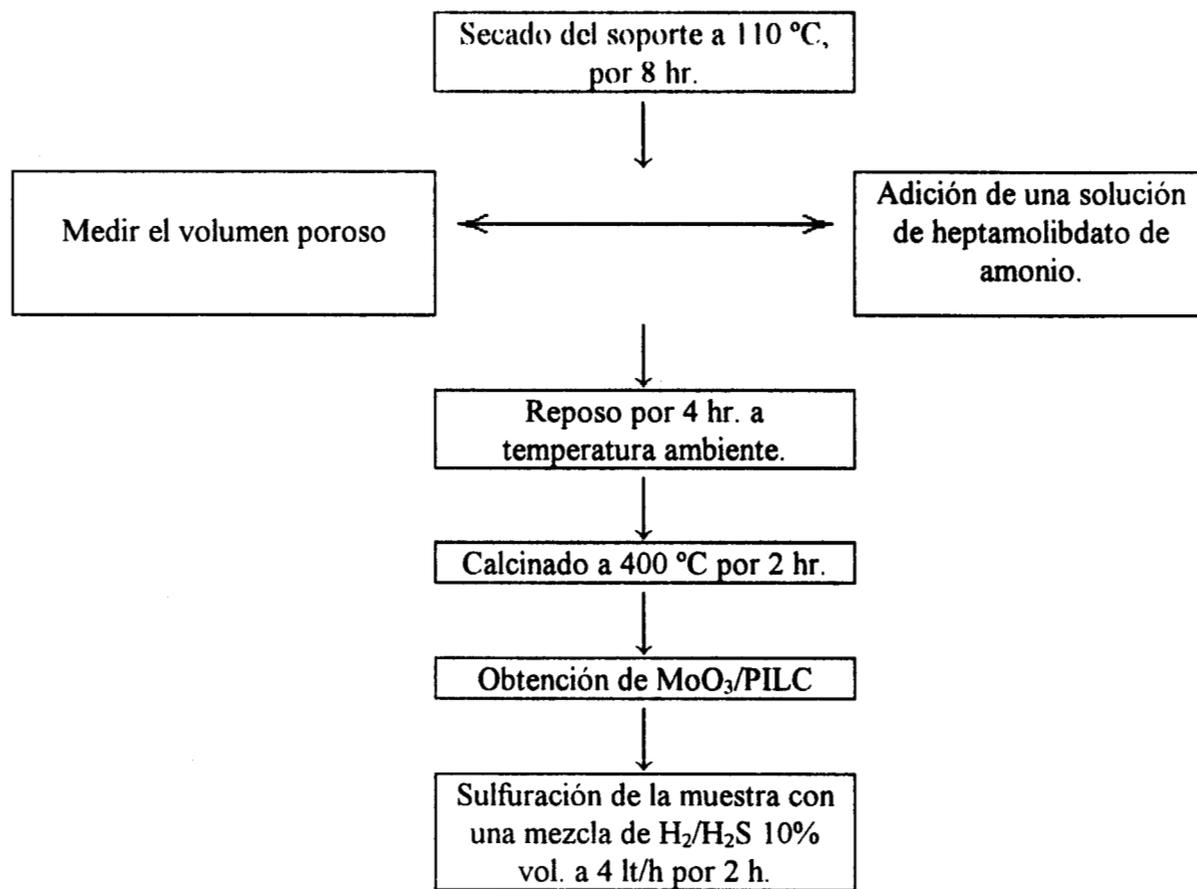


b) Oligómero de circonio.

**** Pilareo de Arcillas :**



Síntesis del catalizador y Activación del componente activo



APENDICE B

Area específica de catalizadores Mo/PILC.

SOPORTE	S (BET) (m ² /g)			
	IMPREGNACION (at. de Mo/nm ²)		SULFURACION	
	0.6	1.4	0.6	1.4
PILC-Al	181.7	163.1	150.2	141.4
PILC-Zr	210.6	201.2	175.3	164.2

Area específica de catalizadores NiMo/PILC.

Relación molar: $\frac{Ni}{Ni + Mo} = 0.3$

SOPORTE	S (BET) (m ² /g)					
	IMPREGNACION (at. de Mo/nm ²)			SULFURACION		
	0.6	1.4	2.8	0.6	1.4	2.8
PILC-Al	140.5	126.1	116.0	127.0	114.0	104.8
PILC-Zr	171.1	163.4	145.0	136.5	130.4	115.7

APENDICE C

C.1 Reactor Batch Agitado.

Los reactores batch se usan generalmente para reacciones en fase líquida. En este tipo de reactores, los reactantes junto con el catalizador se alimentan dentro del reactor y se descargan después de cierto tiempo. Cuando un sólido catalítico tiene que mantenerse en suspensión o cuando hay dos fases líquidas, se requiere de agitación para asegurar el contacto de las diferentes fases. La agitación también es necesaria para equilibrar la temperatura en el reactor y mantenerlo al nivel deseado para un eficiente intercambio de calor. En consecuencia un reactor batch se considera espacialmente uniforme en composición y temperatura. En estos reactores, la composición cambia con el tiempo debido al avance de la reacción^[69].

a) Evaluación de la constante cinética HID.

La constante cinética se calculó por medio del *método integral de análisis*, realizando un ajuste lineal de los datos de *velocidad de reacción versus tiempo*. Se determinó, en primer lugar, la conversión a productos, con base en las áreas de los picos correspondientes de reactivo y

producto, obtenidos mediante análisis cromatográfico. La reacción se realizó a 350 °C y 7000 kPa y después de 8 h de reacción la tabla C.1 muestra el siguiente resultado para un catalizador de 2.8NiMoS/PILC-Al.

Producto	T. R. (min)	Área u.a.
Ciclohexano	1.728	1132801
Tetralina	7.758	3174
Naftaleno	11.550	841

Tabla C.1 Resultados cromatográficos de la reacción de naftaleno con un catalizador 2.8NiMoS/PILC-Al

Por tanto, la conversión se evalúa por medio de la siguiente relación:

$$X_A = \frac{\text{moles reaccionados}}{\text{moles iniciales totales}} = \frac{A_p}{A_r + A_p} \dots\dots\dots (C.1)$$

Donde:

X_A : es la conversión de naftaleno.

A_p : es el área correspondiente a productos.

A_r : es el área correspondiente a reactivos.

A partir de la conversión y considerando que la reacción es de pseudo primer orden la constante cinética se evalúa por medio de la ecuación C.2:

$$k = \frac{\ln(1 - X_A)}{t} \dots\dots\dots (C.2)$$

Donde:

k : es la constante de velocidad de reacción.

t : es el tiempo

b) *Velocidad de desaparición de naftaleno.*

La velocidad de desaparición de naftaleno se evalúa a partir de la siguiente expresión:

$$C_A = C_{A_0} (1 - X_A) \dots \dots \dots (C.3)$$

Donde:

C_A : es la concentración en moles/lit. de naftaleno para cualquier tiempo t .

C_{A_0} : es la concentración en moles/lit. de naftaleno iniciales.

La evolución del consumo de reactivo en el tiempo lo muestran las siguientes figuras C.1 a C.6. En las figuras C.2 y C.3, se pueden observar velocidades de reacción altas comparadas con las de la figura C.1.

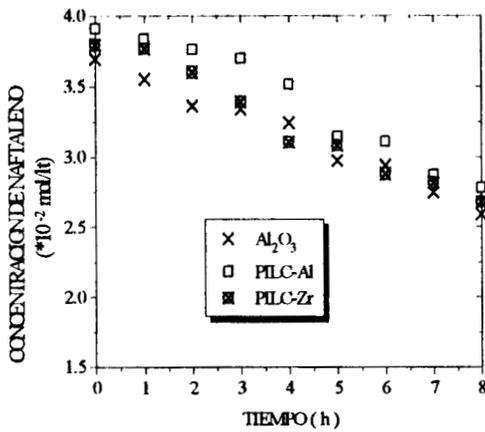


Fig. C.1 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 0.6 at. de Mo/nm².

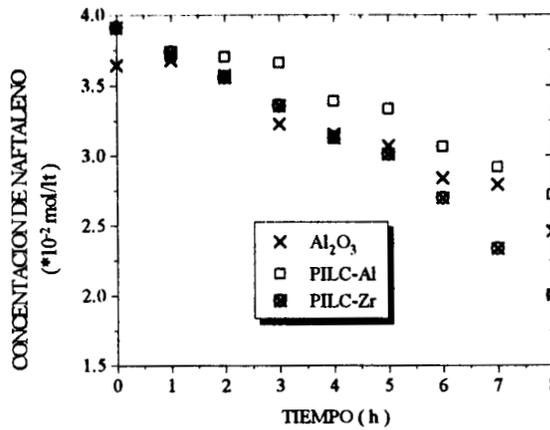


Fig. C.2 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 1.4 at. de Mo/nm².

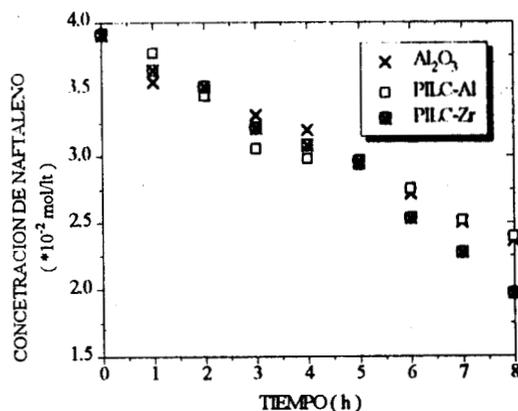


Fig. C.3 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 2.8 at. de Mo/nm².

Se observó un aumento con el uso del promotor Ni bajo impregnación secuencial. Las figuras C.4-C.6, muestran tal efecto:

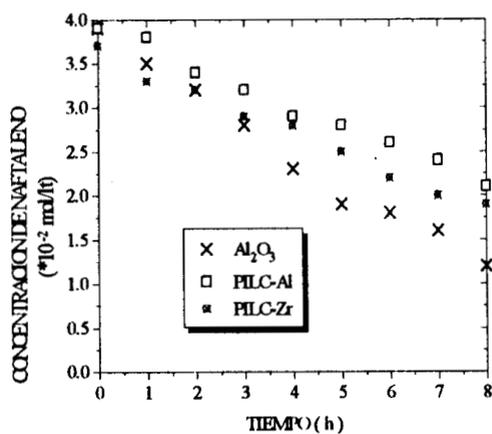


Fig. C.4 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 0.6 at. de Mo/nm².

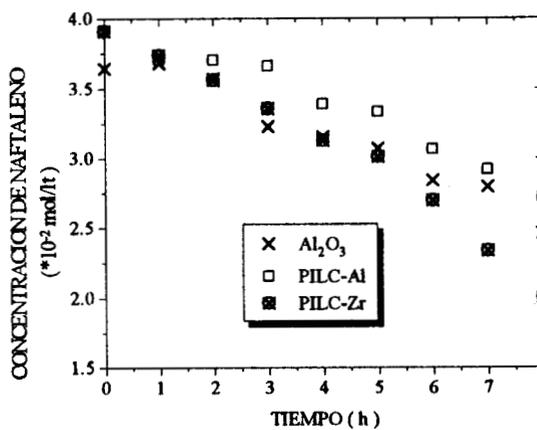


Fig. C.5 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 1.4 at. de Mo/nm².

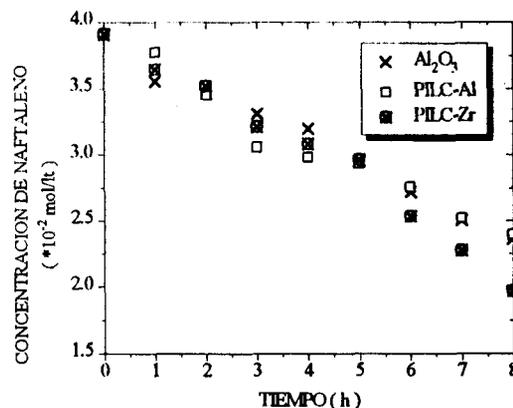


Fig. C.6 Evolución de la concentración con respecto al tiempo para 2.8 at. de Mo/nm².

En estas gráficas, la rapidez con la que se consume el naftaleno es mayor a concentraciones de 1.4 y 2.8 at. de Mo/nm² en catalizadores Ni-Mo-S/PILC-Zr, que en catalizadores Ni-Mo-S/PILC-Al o Ni-Mo-S/Al₂O₃.

C.2 Reactor de Flujo Pistón.

El reactor de flujo pistón, es cualquier reactor de operación continua en el que hay movimiento constante de uno o de todos los reactivos en una dirección espacial seleccionada y en el cual no se hace intento alguno por inducir el mezclado entre los elementos del fluido en ningún punto a lo largo de la dirección de flujo. Existen dos suposiciones importantes:

1) En cualquier sección transversal normal al movimiento del fluido son uniformes el gasto en masa y las propiedades del fluido (presión, temperatura y composición). En otras palabras, todos los elementos del fluido pasan el mismo tiempo dentro del reactor y siguen la misma secuencia de cambios de presión, temperatura y concentración.

2) La difusión relativa al flujo del fluido es insignificante. Es decir, las moléculas de los reactivos y los productos no se difunden de un elemento de fluido a otro durante el paso de estos elementos por el reactor^[69].

a) Evaluación de la constante cinética para el HDS.

La constante cinética se calculó a partir de los datos de conversión mediante la ecuación C.4 obtenida a partir de un balance diferencial en el reactor sobre un elemento de volumen, tomando en cuenta las siguientes consideraciones: el reactivo limitante es el dibenzotiofeno, existe un exceso de hidrógeno en el sistema y la reacción se puede considerar de pseudo primer orden.

$$k = \frac{F_0}{C_0} \frac{1}{m} [-\ln(1 - X_A)] \dots\dots\dots (C.4)$$

Donde:

- k : es la constante de velocidad de reacción.
- F_0 : es el flujo de reactivos a través del reactor mol/h.
- C_0 : la concentración inicial de DBT mol/lit.
- m : la masa de catalizador g.
- X_A : conversión a productos.

Por último, de acuerdo a la tabla 4.2 los valores de energía de activación, indican que durante la reacción los problemas difusivos en el catalizador se pueden considerar despreciables.

BIBLIOGRAFÍA.

1. J.-F. Le Page, J. Cosyns, P. Courty, E. Freund, J. -P. Franck, Y. Jacquin, B. Juguin, C. Marcilly, G. Martino, J. Miquel, R. Montarnal, A. Sugier, H. Van Landehem, *Applied Heterogeneous Catalysis. Design, Manufacture Use of Solid Catalysts*, Ediciones Technip, Paris, (1978)
2. B. Delmon, Acta del XIII Simp. Iberoam. de Catálisis, Segovia, (1992) 1
3. H. Töpsoe, B. S. Clausen, **Appl. Catal.**, 25 (1983) 273
4. G. C. Stevens, T. Edmonds, en *Preparation of Catalysis II*, (B. Delmon, P. Grange, P. Jacobs and G. Poncelet, Eds.), Elsevier, Amsterdam, (1979) 1979
5. D. E. W. Vaughan, **Catal. Today**, 2 (1988) 187
6. I. Shifter, J.M. Dominguez, *Las Arcillas: El Barro Noble*, Fondo de Cultura Económica Serie la Ciencia desde México No. 109, México, (1992) 14
7. G. W. Brindley y R. E. Sempels, **Clay Miner.**, 229 (1977) 12
8. J. Shabtai, **Chim. Ind. (Paris)**, 734 (1979) 61

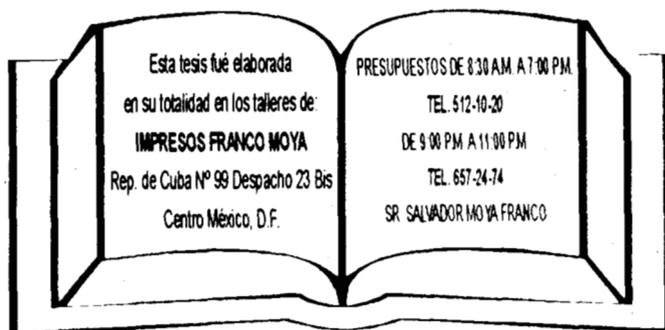
9. R.J. Lussier, J.S. Magee, D. E. W. Vaughan, *Preprints 7th Canadian Symposium on Catalysis*, Edmonton, Alberta, 19 al 22 de Octubre (1980)
10. D. Tichit, F. Fajula, F. Figueras, J. Bousquet, C. Gueguen, *Catalysis by Acids and Bases (Imelik, B. et al., eds.)*, Elsevier, Amsterdam, (1985) 351
11. M. L. Occelli, **Ind. Chem. Prod. Res. Dev.**, 553 (1983) 22
12. J. Shabtai, F. E. Massoth, M. Torkars, G. M. Tsai, J. McCauley, *Proc. 8th Inter. Congr. Catal.*, Berlin, (1984) Verlag Chemie, 4 (1984) 735
13. D. Plee, A. Schutz, G. Poncelet, J. J. Fripiat, en *Catalysis By Acids and Bases*(Imelik, B. et al., eds), Elsevier, Amsterdam, (1985) 343
14. J. D. Russell, A. R. Frazer, **Clays Clay Miner.**, 55 (1971) 13
15. S. Yariv, Heller-Kallai, **Clays Clay Miner.**, 199 (1973) 21
16. F. Figueras, **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, 30 (1989) 457
17. E. Kikuchi, T. Matsuda, J. Ueda, Y. Morita, **Appl. Catal.**, 16 (1985) 401
18. S. Chevalier, R. Franck, J. F. Lambert, D. Bathomeuf, H. Suquet, **Appl. Catal.**, 110 (1994) 153
19. J. Sterte, **Catal. Today**, 2 (1988) 219
20. G. Fetter, D. Tichit, L. C. De Menorval, F. Figueras, **Appl. Catal A: General**, 126 (1995) 165.
21. R. Mokaya, W. Jones, **J. Catal.**, 153 (1995) 153
22. J. T. Kloprogge, E. Booy, J. B. H. Jansen, J.W. Geus, **Catal. Lett.**, 29 (1994) 293
23. W. V. Rausch, H. D. Ball, **J. Chem. Phys.**, 40 (1964) 3391
24. G. A. Fuentes, S. Gomez, J. Espinosa, A. Perez, G. Vazquez, *Avances en Ingeniería Química*, (1990) 70

-
25. T. J. Pinnavia, S. L. Jones, **Catal. Today**, 2 (1988) 209
 26. G. J. J. Bartley, **Catal. Today**, 2 (1988) 233
 27. M. L. Occelli, D. H. Finseth, **J. Catal.**, 99 (1986) 316
 28. F. Figueras, A. Mattrod-Bashi, G. Fetter, A. Thrierr y J. V. Zanchetta, **J. Catal.**, 119 (1989) 91
 29. R. Burch, C. I. Warburton, **J. Catal.**, 97 (1986) 503
 30. C. I. Warburton, **Catal. Today**, 2 (1988) 271
 31. E. M. Farfán-Torres, E. Sham, P. Grange, **Catal. Today**, 15 (1992) 515
 32. S. L. Jones, **Catal. Today**, 2 (1988) 209
 33. K. Ohtsuka, Y. Hayashi, M. Suda, **Chem. Mater.**, 5 (1993) 1823
 34. G. J. J. Bartley, R. Burch, **Appl. Catal.**, 28 (1986) 209
 35. A. Gil, A. Massinon, P. Grange, **Microporous Mater.**, 4 (1995) 369
 36. R. T. Yang, M. S. A. Baksh, **AIChE J.**, 37 (1991) 679
 37. T. J. Pinnavia, M. S. Tzou, S. D. Landau, y R. H. Raythatha, **J. Mol. Catal.**, 27 (1984) 195
 38. J. G. Pacheco, J. A. Colín, J. A. De los Reyes, S. A. Gómez, G. A. Fuentes, *IV Int. Conf. on Advanced Material., Environmental Catalysis.*, Cancún, (1995) S1. P2.11
 39. A. Guevara L., J. A. Colín L., J. A. De Los Reyes., *IX Simposio de Estudiantes de Posgrado en Química "Fernando Romo"*, (1995) 278.
 40. M. L. Occelli, R.J. Rennard, **Catal. Today**, 2 (1988) 309
 41. Mosqueira Mondragón, L. Gómez S. A., Sánchez Alcantará, *Avances en Ingeniería Química*, (1992) 81

-
42. J. T. Kloprogge, W. J. J. Welter, E. Booy, V. H. J. De Beer, R. A. van Santen, J. W. Geus, J. B. H. Jansen, **Appl. Catal. A: General**, 97 (1993) 77
43. M. F. Wilson, J. P. Charland, E. Yamaguchi, T. Suzuki, *Symposium on Advances in Hydrotreating Catalysts*, Washington, D. C., (1994) 606
44. M. L. Occelli, **Catal. Today**, 2 (1988) 339
45. M. T. Micarelli, M. Rosa-Brusin, *Actas del XIII Simp. Iberoam. de Cat. Segovia, España*, 1 (1992) 97
46. M. Rosa-Brusin, M. T. Micarelli, M. M. Ramírez de Agudelo, C. Galarraga, *XI Simp. Iberoam. Cat. Guanajuato, México*, (1988) 775
47. Marcos F. Rosa-Brusin D., **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, 37 (1995) 1
48. Michael J. Girgis, Bruce C. Gates, **Ind. Eng. Chem. Res.**, 30 (1991) 2021
49. Chia-I Chu, Ikal Wang, **Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.**, 21 (1982) 338
50. Ajit V. Sapre y Bruce C. Gates, **Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.**, 20 (1981) 68
51. Jorge Ramirez, Sergio Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, M. Lacroix, **Appl. Catal.**, 52 (1989) 211
52. R. Prins, V. H. J. De Beer, G. A. Somorjai, **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, 31 (1989) 1
53. J. Leglise, J. M. Manoli, C. Potvin, G. Djega-Mariadassou, D. Cornet, **J. Catal.**, 152 (1995) 275
54. A. Castillo, M. Vrinat, G. Robles, S. Robles, M. Tzab, *Avances en Ingeniería Química*, (1993) 51
55. J.A. Colín L., J.A. De los Reyes, J.G. Pacheco, G. A. Fuentes, *Actas del XV Simp. Iberoam. de Catálisis*, Córdoba, Argentina, 2 (1996) 961.
56. H. Jeziorowski, H. Knözinger, **J. Phys. Chem.**, 83 (1979) 1166

-
57. Clark C. Williams, John G. Eckerdt, Jih-Mirn Jehng, Franklin D. Hardcastle, Israel E. Wachs, **J. Phys. Chem.**, 95 (1991) 8791
58. R. Badilla-Ohlbaum, D. Chadwick, *Proc. of The VIII International Congress on Catal.*, Londres, (1980) 1126
59. D. Kim, I. E. Wachs, K. Segawa, **J. Catal.**, 146 (1994) 268
60. R. S. Weber, **J. Catal.**, 151 (1995) 470
61. M. L. Vrinat, **Appl. Catal.**, 6 (1983) 137
62. M. Houalla, D. H. Broderick, A. V. Sapre, H. K. Nag, V. H. J. de Beer, B. C. Gates, H. Kewart, **J. Catal.**, 61 (1980) 523
63. J. G. Pacheco, "*Síntesis, Caracterización y Propiedades en Hidrotratamiento de MoS₂ Soportado en Arcillas Pilareadas*", Tesis de Maestría, México, UAM-I, (1996).
64. R. Burch, C. I. Warburton, **J. Catal.**, 97 (1986) 503
65. I. A. Van parijs, G. F. Froment, **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, 25 (1986) 431
66. S. A. Gómez, "*Preparación y Caracterización de Arcillas Pilareadas*", Tesis de Maestría, México, UAM-I, (1991)
67. D. Hamon, "*Preparation par la Methode des Sels Fondus de Supports a base de Zircon*", Tesis de Doctorado, Francia, Universite Claude Bernard-Lyon I, (1989)
68. C. N. Saterffield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, Mc Graw-Hill, U.S.A., (1980) 102
69. G. F. Froment, K. B. Bischoff, *Chemical Reactor Analysis and Deseign*, John Wiley & Sons, Singapore, (1990) 305 y 334
70. J. C. Duchet, M. J. Tilliette, D. Cornet, L. Vivier, G. Pérot, L. Bekakra, C. Moreau, G. Szabo, **Catal. Today**, 10 (1991) 579

71. R. Prins, V. H. J. De Beer, G. A. Somorjai, **Catal. Rev.-Sci. Eng.**, 31 (1989) 1
72. F. Luck, **Bull. Soc. Chim. Belg.**, 100 (1991) 781
73. S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, **Appl. Catal.**, 13 (1984) 127
74. I. E. Wachs, *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, U.S., (1992) 17



Esta tesis fue elaborada
en su totalidad en los talleres de:
IMPRESOS FRANCO MOYA
Rep. de Cuba N° 99 Despacho 23 Bis
Centro México, D.F.

PRESUPUESTOS DE 8:30 A.M. A 7:00 P.M.
TEL. 512-10-20
DE 9:00 P.M. A 11:00 P.M.
TEL. 657-24-74
SR. SALVADOR MOYA FRANCO