

"Análisis de los efectos producidos por la  
variación de soporte en el sistema NiW  
usado en la HDS de DBT"

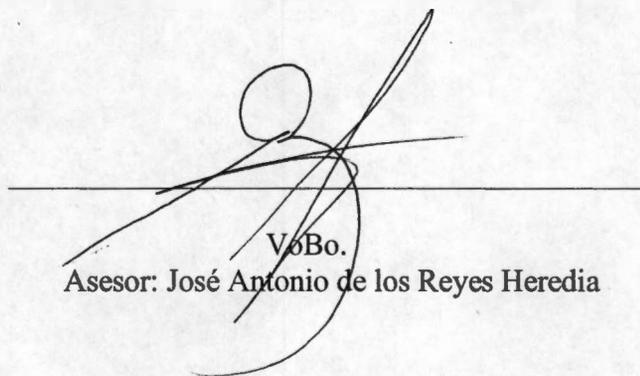
**Presenta:**

**I.Q. Jorge Noé Díaz de León Hernández.**

Para obtener el grado de:

**Maestro en Ciencias**

(Ingeniería Química)



VºBo.  
Asesor: José Antonio de los Reyes Heredia

*I*



**Casa abierta al tiempo**

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

---

---

**Universidad Autónoma Metropolitana  
Iztapalapa**

**“Análisis de los efectos producidos por la  
variación de soporte en el sistema NiW  
usado en la HDS de DBT”**

**Tesis que para obtener el grado de Maestro  
en Ciencias (Ingeniería Química) presenta:**

**I.Q. Jorge Noé Díaz de León Hernández.**

**Asesor: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia**



## **A mi queridísima madre**

**Algunos creen que solamente el intelecto cuenta:**

**El cómo resolver problemas, cómo progresar, cómo identificar una  
oportunidad y aprovecharla.**

**Pero las funciones del intelecto no alcanzan sin el coraje, el amor, la  
compasión, la empatía, y sobre todo la amistad.**

**Dean Koontz**

### **Agradecimientos**

Al Dr. José Antonio de los Reyes H. por su dirección, paciencia y  
facilidades otorgadas

Al CONACyT por la beca otorgada con número de becario 188513

Al fondo SEP-CONACyT por el apoyo a través de los  
proyectos 42204Y y 45160Y

Al M.C. Alejandro Montesinos C. y al I.Q. Oscar Olvera O. por los  
conocimientos aportados al proyecto

Al Dr. Ascensión Montoya por el apoyo para llevar a cabo una buena parte de  
la caracterización de los materiales y por sus observaciones  
para mejorar el contenido de este trabajo.

A la Dra. Nancy C. Martín G. por el tiempo prestado para la revisión  
de la tesis y por sus comentarios

Al Dr. Ascensión Montoya por el apoyo para llevar a cabo una buena parte de  
la caracterización de los materiales.

A todos los miembros del grupo de catálisis de la UAM-Izt por sus acertadas  
contribuciones, así como a mis amigas y  
amigos que estuvieron ahí en momentos clave.

## Resumen

En este trabajo se sintetizaron catalizadores soportados en diversos óxidos individuales y mixtos, se evaluaron en la HDS del dibenzotiofeno (DBT) y se caracterizaron fisicoquímicamente.

Los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (AlTi2) y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  (ZT6040) se prepararon por el método sol-gel, además, se preparó  $\text{SiO}_2$  por el método de ensamblado programado.

Se prepararon dos series de catalizadores por el método de impregnación incipiente, a una concentración nominal de 2.8 átomos de W/nm<sup>2</sup> así como la relación de promotor a fase activa en Ni/Ni+W= 0.41

Los materiales se caracterizaron mediante fisorción de  $\text{N}_2$ , difracción de rayos X (DRX), espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-VIS (DRS) y espectroscopía Raman.

El soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  presentó la mayor área superficial (264 m<sup>2</sup>/g) y el mayor volumen de poro (0.80 cm<sup>3</sup>/g) en comparación con el resto de los soportes preparados por el método sol-gel.

Las fases cristalinas fueron determinadas mediante DRX; se observó la fase gamma para el caso del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , las fases anatasa y rutilo para el  $\text{TiO}_2$  y las estructuras monoclinica y tetragonal para el caso del  $\text{ZrO}_2$ .

En cuanto al material de  $\text{SiO}_2$  este presentó difracción en bajo ángulo confirmando la presencia de una estructura ordenada.

Los resultados de DRS mostraron que sobre los soportes  $\text{SiO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  se formaron partículas de mayor tamaño con respecto a los demás soportes. Asimismo, se pudo observar que sobre  $\text{TiO}_2$  las especies de simetría tetraédrica disminuyen considerablemente en comparación con los otros sistemas. DRS reveló que las interacciones con el metal podrían disminuir al aumentar la cantidad de titania.

En cuanto a la actividad de los catalizadores NiW preparados, se observó que los materiales soportados en los óxidos mixtos eran en general más activos que los soportados en los óxidos puros. De entre ellos sobresale el de

---

NiW/AlTi2 que demostró ser 25% más activo por gramo de catalizador, que el de referencia (NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) y 100% mayor que el de NiW/ZT6040.

Al abordar el efecto de la temperatura de activación para el sistema NiW/AlTi2 se encontró, que tratándolo a 350°C se registraba un óptimo de actividad.

Las pruebas de caracterización realizadas a los diferentes catalizadores muestran que el catalizador soportado en sílice tiene interacciones electrónicas con el W menores que en los otros soportes, como lo confirma la caracterización por micro-raman, DRX y DRS, donde se puso en evidencia la formación de cristales de WO<sub>3</sub>. En general, los materiales que inducen la formación de especies de WO<sub>x</sub> de tipo tetraédrico son más activos por gramo de catalizador

En conclusión, en este trabajo se pusieron en evidencia diferencias en cuanto a interacción electrónica entre la fase WO<sub>x</sub> y soportes diversos en la formación de la fase sulfuro. Se encontró que un catalizador de NiW soportado en un soporte de alúmina modificada por titania condujo a actividades significativamente más altas en la HDS de DBT que un catalizador de referencia. Se confirmó que el sistema NiWS es más complejo que el equivalente de NiMoS, además que existen parámetros sin optimizar tanto en la preparación como en la evaluación catalítica de los materiales por lo que es difícil dissociar los diferentes efectos observados.



## Abreviaturas

HDT	Hidrotratamiento
HDS	Hidrodesulfuración
HP	Hidropurificación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDM	Hidrodesmetalización
NiWS	Fase activa compuesta por níquel, tungsteno y azufre
DBT	Dibenzotiofeno
N <sub>2</sub>	Nitrógeno molecular
UV-VIS	Rayos ultravioleta visibles
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Óxido de aluminio.
TiO <sub>2</sub>	Óxido de titanio
ZrO <sub>2</sub>	Óxido de circonio
AlTi2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub> relación molar Al/Ti=2
ZT6040	ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> relación molar Z/T=1
SiO <sub>2</sub>	Óxido de silicio
h	Horas
DRX	Difracción de rayos X
DRS	Espectroscopia de Reflectancia difusa.
WO <sub>3</sub>	Trióxido de tungsteno
NiW/MO <sub>2</sub>	Sistema catalítico NiW soportado en algún óxido metálico
CoMo	Sistema catalítico altamente hidrodesulfurante
NiMo	Sistema catalítico altamente hidrogenante.
4,6-DMDBT	4,6 dimetil DBT
T	Tiofeno
BT	Benzotiofeno
2,8 DMDBT	2,8 dimetil dibenzotiofeno
THDBT	Tetrahidro-DBT
HHDBT	Hexahidro-DBT
CHB	Ciclohexilbenceno
fN <sub>2</sub>	Fisisorción de nitrógeno
ppm	Partes por millón
k <sub>i</sub>	Constante de velocidad de reacción
S <sub>g</sub>	Área específica
BET	Brunauer Emmet y Teller
V <sub>p</sub>	Volumen de poros
DTP	Distribución de diámetro de poros
N <sub>w</sub>	Próximos vecinos
E <sub>a</sub>	Energía de activación aparente
E <sub>b</sub>	Energía de borde
A <sub>SM</sub>	Área de sección molecular [16.2A <sup>2</sup> para nitrógeno a 77 K]
M	Peso molecular del gas utilizado en fisisorción (14 g/mol)
N	Número de Avogadro 6.023x10 <sup>23</sup> moléculas /mol
P	Presión de operación
P <sub>0</sub>	Presión atmosférica

---

$T_a$	Temperatura ambiente
$V_m$	Volumen molar del absorbato líq. (34.7 cm <sup>3</sup> /mol para N <sub>2</sub> )
$R_m$	Reflectancia difusa del material analizado.
$k$	Coefficiente de absorción molar.
$s$	Coefficiente de dispersión
KM	Kubelka-Munk
$h$	Constante de Plank
$\nu$	Frecuencia s <sup>-1</sup>
$\lambda$	Longitud de onda [nm]
$M_e$	Índice de Mears
$-r_A$	Velocidad de reacción a régimen diferencial
$k_c$	Coefficiente de transferencia de masa
$C_{Ab}$	Concentración de A
Sh	Número de Sherwood
$D_{AB}$	Difusividad
R	Constante de los gases
k	Constante de velocidad de reacción

---

<b>Resumen</b>	<b>2</b>
<b>Abreviaturas</b>	<b>4</b>
<b>Índice</b>	<b>6</b>
<b>1. Generalidades</b>	<b>10</b>
1.1. Hidrotratamiento	10
1.1.1. Hidrodesulfuración	11
1.1.2. Hidrodesulfuración del DBT	12
1.2. Catalizadores	16
1.2.1. Tungsteno homólogo estructural del Mo	21
1.2.2. Sistema NiW	24
1.3. Materiales utilizados como soportes	27
1.3.1. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29
1.3.2. TiO <sub>2</sub>	32
1.3.3. ZrO <sub>2</sub>	34
1.3.4. Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -TiO <sub>2</sub>	36
1.3.5. ZrO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	38
<b>2. Conclusiones del análisis bibliográfico</b>	<b>41</b>
<b>3. Hipótesis</b>	<b>43</b>
<b>4. Objetivos</b>	<b>43</b>
<b>5. Desarrollo experimental</b>	<b>45</b>
5.1. Síntesis sol-gel	47
5.2. Síntesis por templantes	48
5.3. Preparación de catalizadores	49
5.4. Métodos de Caracterización	50
5.4.1. Fisisorción de nitrógeno (fN <sub>2</sub> )	50
5.4.1.1 Tipos de isotermas	52
5.4.1.2 Tipos de histéresis	53
5.4.2. Difracción de rayos X (DRX)	55
5.4.3. UV-Vis Reflectancia difusa (DRS)	57
5.4.4. Espectrometría Raman	59
5.4.5. Activación de los catalizadores	61



5.4.6.	Evaluación catalítica	61
5.4.7.	Cálculos de efectos de transferencia de masa	62
5.4.7.1	Índice de Mears	62
5.4.7.2	Energía de activación aparente	63
5.4.8	Análisis de reactivos y productos	64
6.	Resultados	65
6.1.	Caracterización de los soportes	66
6.1.1.	Propiedades texturales por Fisisorción de nitrógeno ( $fN_2$ )	66
6.1.1.1.	Isotermas	66
6.1.1.2.	Distribución de tamaños de poro.	70
6.1.1.3.	Áreas superficiales	72
6.1.2.	Difracción de rayos X (DRX)	73
6.1.2.1.	DRX de los óxidos puros	73
6.1.2.2.	DRX de los óxidos mixtos	77
6.1.3.	UV-Vis Reflectancia difusa (DRS)	78
6.2.	Caracterización de los catalizadores	82
6.2.1.	Difracción de rayos X (DRX)	82
6.2.2.	UV-Vis Reflectancia difusa (DRS)	87
6.2.3.	Espectroscopia Raman	96
6.3.	Evaluación catalítica	100
6.3.1.	Calculo del índice de Mears	100
6.3.2.	Calculo de la $E_a$ para $NiMo/\gamma Al_2O_3$ de referencia	100
6.3.3.	Evaluación catalítica de los materiales NiW soportados	102
6.3.3.1.	Rendimientos	104
6.3.3.2.	Velocidades de reacción por $m^2$ de soporte	106
6.3.4.	Optimización de temperatura de sulfuración NiW/AlTi <sub>2</sub>	108
7.	Discusión de resultados	112
8.	Conclusiones y perspectivas	116
9.	Bibliografía	119
10.	Apéndice A	125
Metodología para la estimación de productos y reactivos de la HDS		

---

11. Apéndice B Evaluación de la actividad catalítica	127
12. Apéndice C Temperatura de sulfuración	128
13. Apéndice D Evolución de la velocidad de reacción	132
14. Apéndice E DRS de los catalizadores NiW	136

# Introducción

---

## **1.-Generalidades**

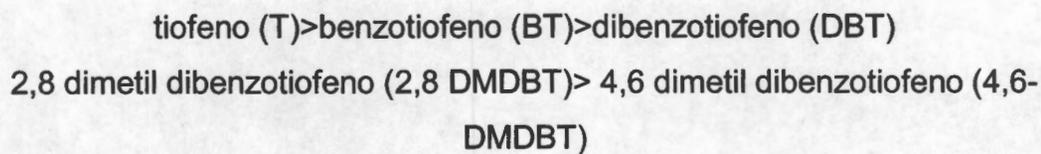
### **1.1.- Hidrotratamiento**

Los procesos de refinación de crudo se han desarrollado con el objetivo primordial de producir combustibles tales como la gasolina, el diesel y la turbosina. Estos procesos han ido modificándose según las necesidades del momento las cuales dependen, entre otras cosas, de la cantidad a producir, la disponibilidad del crudo, las normas ambientales, así como de los costos de producción. En nuestro caso el área de interés se concentra en el hidrotratamiento (HDT) que es un proceso en el cual se aplica un tratamiento con hidrógeno a los distintos cortes petroleros. Los procesos de HDT son variados pero tienen objetivos específicos. Los procesos de hidropurificación (HP) tienen como propósito la eliminación de moléculas indeseables sin alterar el peso molecular promedio de la carga. Entre los procesos de HP se encuentran la hidrodeshidrogenación (HDS), la hidrodeshidrogenación (HDN) y la hidrodeshidrogenación (HDM) donde se eliminan respectivamente azufre, nitrógeno y metales tales como Ni y V, de estos el proceso de HDS se explica a detalle más adelante. Cada proceso requiere en general diferentes condiciones de operación y catalizadores con algunas variantes. Esto los convierte en procesos complejos, ya que se encuentran en los diferentes cortes una gran variedad de heteroátomos, presentes en las moléculas de hidrocarburos tales como el azufre, oxígeno, metales y nitrógeno entre los más importantes. Dado lo anterior se requiere de un análisis previo de los componentes del corte a procesar, para determinar las condiciones de operación así como el mejor catalizador a usar.

En México, tenemos 3 tipos de petróleo, el crudo ligero (Olmeca), intermedio (Istmo) y el pesado (Maya), de los cuales este último es el más abundante en las reservas. Este, llega a tener hasta un 3.6% en peso de compuestos azufrados y hasta 3600 ppm de compuestos nitrogenados. Debido a esta problemática el desarrollo e investigación de los procesos de HDS y HDN posee gran interés ya que las normas actuales se dirigen cada vez más, hacia una menor tolerancia de estos compuestos en los combustibles. Por ejemplo,

para el caso de los compuestos azufrados en el diesel se prevé que para 2006 [1] la norma mexicana pase de 300 a 50 ppm que equivale a disminuir hasta 0.035% en peso la cantidad de azufre en los productos finales, esto sin afectar por supuesto su calidad en cuanto a índice de cetano. Sin embargo, por el momento México produce diesel de muy alta calidad ya que en general este combustible se comercializa con 300 ppm en el área metropolitana del D.F.

La problemática más importante en la HDS reside en que los compuestos azufrados presentes en este diesel comercial son altamente refractarios [1] y aunado a esto, los compuestos nitrogenados inhiben la actividad del catalizador. Se sabe de la literatura [2,3] que los compuestos refractarios en el diesel producto se comportan de la siguiente manera en cuanto a velocidad relativa de hidrodesulfuración:



Secuencia de moléculas representativas de acuerdo a su velocidad relativa de hidrodesulfuración

Los compuestos de la secuencia anterior son algunos de los más estudiados, pero existen otros como el benzonaftotiofeno que no han sido estudiados a profundidad.

### 1.1.1. Hidrodesulfuración (HDS)

Como ya mencionamos la HDS es un proceso catalítico por medio del cual las moléculas azufradas son eliminadas del corte petrolero en presencia de un catalizador heterogéneo. El inicio de este proceso se remonta a la década de los años 60 en la cual el auge petrolero y el uso de diesel se extiende por el pacífico asiático y América [5]. Por lo que la investigación primordial en la búsqueda de mejores catalizadores para una mayor conversión, resistencia al depósito de coque y mejores propiedades ha ido en aumento. Los

catalizadores industriales en HDS contienen cobalto-molibdeno que se usa para HDS convencional y níquel-molibdeno para HDS profunda. La HDS elimina moléculas como el tiofeno, benzotiofeno y DBT entre otras moléculas mucho más fáciles de desulfurar. Estas son bastante más abundantes en los cortes intermedios, sin embargo, las primeras moléculas mencionadas al pasar por un proceso de hidrotratamiento convencional persisten en concentraciones mucho más bajas, a este tipo de moléculas también se le conoce como refractarias. Así T. Kabe y col.[3] encontraron que el crudo ligero árabe posee: 1.46% en peso de azufre y este, está distribuido en 42 tipos de alquilbenzotiofenos (0.294%) y en 29 de alquildibenzotiofenos (0.28%). Asimismo al utilizar un catalizador comercial de CoMo en la HDS encontraron solo compuestos alquidibenzotiofenicos como el 4-metildibenzotiofeno o el 4,6 dimetildibenzotiofeno (4,6 DMDBT) en la corriente de salida, lo cual les indicó que este tipo de compuestos son más difíciles de desulfurar.

Las pruebas en laboratorio generalmente se enfocan a moléculas refractarias, utilizando las condiciones típicas de HDS industrial así, los investigadores han dedicado buena parte de sus esfuerzos en dilucidar el comportamiento en reacción de unas cuantas moléculas muy específicas, en primer lugar por ser fácil conseguirlas (ya sea por adquisición o síntesis) y segundo, por que son moléculas representativas de los diferentes pasos de los combustibles en la HDS. Por ejemplo, el tiofeno, es fácilmente removido en la primera unidad de HDS (HDS normal), en tanto que el DBT y el 4,6 DMDBT entre otros, subsisten después de la HDS convencional, por lo que el estudio que se ha llevado a cabo para estos dos compuestos se mencionara en las siguientes secciones.

### **1.1.2.-HDS del DBT**

Para comprender el proceso de HDS se han realizado numerosos experimentos para determinar los mecanismos de reacción, así como las velocidades de moléculas modelo tales como el tiofeno y el DBT. Diferentes autores han planteado un esquema reaccional para el DBT bajo condiciones de HDS normal (catalizadores CoMo y NiMo, 280°C a 380°C y presiones de

operación de hasta 50 atmósferas) con el objetivo de establecer cuales son los productos que se obtienen y así mejorar los catalizadores, buscando que sean más activos y/o selectivos.

Por ejemplo, en 1978 Houalla y col [6] hicieron una de las primeras propuestas en cuanto a mecanismos de reacción para el DBT (figura 1). Encontraron que la ruta de desulfuración directa era la más importante para este compuesto.

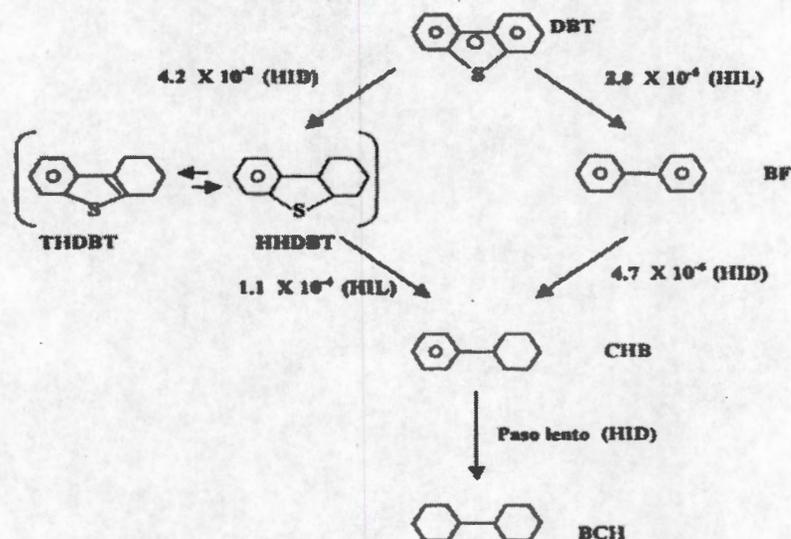


Figura 1.1 Esquema reaccional para el DBT [6].

En el esquema reaccional de la figura 1.1 podemos apreciar que existen dos rutas de productos. En la ruta de hidrogenación el DBT pasa por tetrahydro-DBT y hexahydro-DBT como intermediarios para llegar al ciclohexilbenceno (CHB) que es el producto final de esta ruta con una constante aproximadamente 3 órdenes de magnitud más pequeña ( $k=4.2 \times 10^{-8}$ ) que la de desulfuración directa ( $k=2.8 \times 10^{-5}$ ). La ruta de hidrogenación logra una selectividad aproximadamente del 30%. Por otra parte en la ruta de desulfuración directa (DSD) el producto principal es bifenil (BF) con casi el 70% de selectividad [10], demostrando lo señalado por Houalla y colaboradores.

Existen controversias sobre el BF que se hidrogena para producir CHB y a su vez BCH, ya que se ha comprobado que la primera hidrogenación del BF es muy lenta, por lo que este paso se desprecia y se considera que la

hidrogenación no ocurre. Esto puede ser explicado con la gráfica de selectividad de la figura 1.2 en donde se puede observar que el producto mayoritario es BF además, de que se mantiene aproximadamente constante con respecto al tiempo.

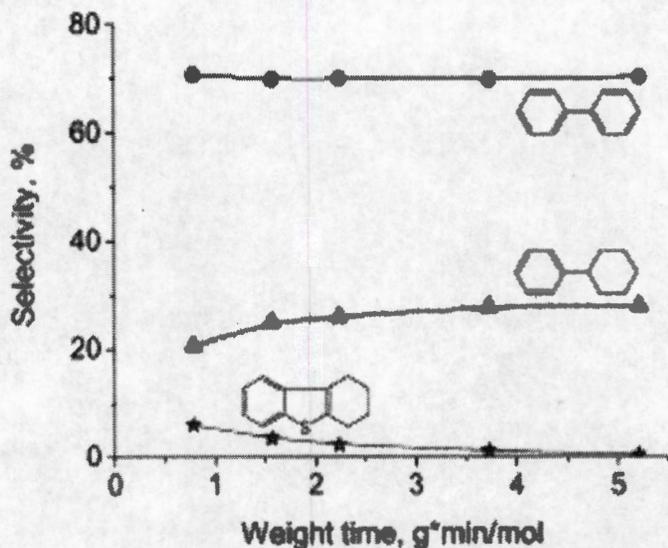


Figura 1.2 Selectividad de la HDS del DBT a 340°C 35 kPa con catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>[11]

También se sabe que al hacer reaccionar el DBT con un catalizador NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> disminuye su selectividad hacia BF y aumenta la cantidad de productos de hidrogenación entre un 10 y 15% comparado con la selectividad de la reacción con catalizador CoMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 34% de conversión [11]. En cuanto a la velocidad de reacción Broderick y Gates [8] proponen que esta se modele por medio de dos expresiones, una para cada vía de reacción:

A) Hidrogenólisis del dibenzotiofeno:

$$r_{HL} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2}C_{H_2})^2} \left( \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}} \right)$$

B) Hidrogenación del dibenzotiofeno:

$$r_{HD} = \frac{k'K'_{DBT}K'_{H_2}C_{DBT}C_{H_2}}{1 + K'_{DBT}C_{DBT}}$$

Ec. 1A y 1B

Al ajustar por separado se complica el modelado, ya que tendrían que calcularse las constantes así como las concentraciones de todos los reactivos. Por lo que este modelo no es muy aceptado dentro de la academia por lo que se ha seguido investigando al respecto. Vrinat y col.[9], encuentran que la velocidad de reacción del DBT se ajusta al modelo de Langmuir-Hinshelwood teniendo esta una dependencia de la presión de hidrógeno así como de la presencia de H<sub>2</sub>S, según la ecuación 2:

$$r_{HDS} = \frac{k_{HDS}K_{DBT}C_{DBT}}{(1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S})} \left( \frac{K_{H_2} C_{H_2}}{1 + K_{H_2} C_{H_2}} \right)$$

Ec. 2

Generalmente, a esta última expresión se le pueden hacer algunas simplificaciones, logrando obtener una expresión de pseudo primer orden si se trabaja en condiciones de presión y temperatura apropiadas [11].

$$r_{HDS} = kC_{\text{molécula.azufrada}}$$

Ec. 3

Gracias a los estudios realizados con moléculas modelo como el DBT, es posible prever las características que debiera tener un catalizador, así como las mejoras que podrían llevarse a cabo en los ya existentes. Estas modificaciones y/o cambios pueden ser ya sea en el soporte, ó cambiar la forma de preparación. Asimismo puede buscarse una mejora agregando un agente promotor. El estudio de la HDS del DBT proporciona un parámetro para poder decidir si un catalizador nuevo o modificado podría servir en la HDS profunda, esto es, que la molécula del DBT generalmente se utiliza como prueba inicial para luego continuar con la HDS de una molécula más refractaria como el 4,6-DMDBT.

### 1.1.2.-Catalizadores

Como ya se mencionó, los catalizadores utilizados en los procesos de HDS son los de CoMo, NiMo y en menor escala el NiW, todos soportados en  $\gamma$ -alúmina. Los catalizadores de CoMo son altamente efectivos en la HDS normal, ya que sus productos provienen preferentemente de la ruta de DSD, la cual es promovida por el efecto del Co sobre la fase MoS. Esto sin embargo, como ha sido probado, no ocurre para llevar a cabo la HDS profunda, ya que la mayoría de los compuestos presentes en los combustibles después de la desulfuración normal son altamente refractarios. Se sabe que el DBT es una molécula refractaria que representa bien al 60% de los compuestos azufrados sin embargo, algunos autores [9,10] coinciden en señalar que el 4,6 DMBDT representa adecuadamente la hidrodesulfuración denominada "profunda". En estas reacciones se debe eliminar el azufre de las moléculas dialquil disustituidas del DBT, en donde se ha encontrado que los radicales dialquilo en las posiciones 4,6 presentan un efecto estérico que impide la hidrogenólisis del enlace C-S. Por esta razón, se tiene que modificar el promotor; el efecto de impregnar Ni es llevar a estos compuestos por la ruta de DSD. Esto permite llegar a conversiones más altas, eliminando en su mayoría los compuestos con este tipo de impedimento. Lo anterior a su vez provoca que la red reaccional típica de la HDS del DBT sea alterada. Los estudios realizados por la mayoría de los investigadores se enfocan primordialmente en el sistema NiMo [10-13] ya que a diferencia del sistema NiW, el molibdeno presenta menores interacciones con el soporte, lo que permite tener una mejor dispersión de la fase activa así como una mayor sulfurabilidad. La formación de las fases NiMoS, CoMoS y NiWS que son las responsables de la actividad catalítica ha sido ampliamente estudiada, incluso, se ha llegado a presentar modelos de las interacciones con el soporte, por ejemplo en la figura 1.3 se puede apreciar un modelo propuesto por H. Topsøe [13]:

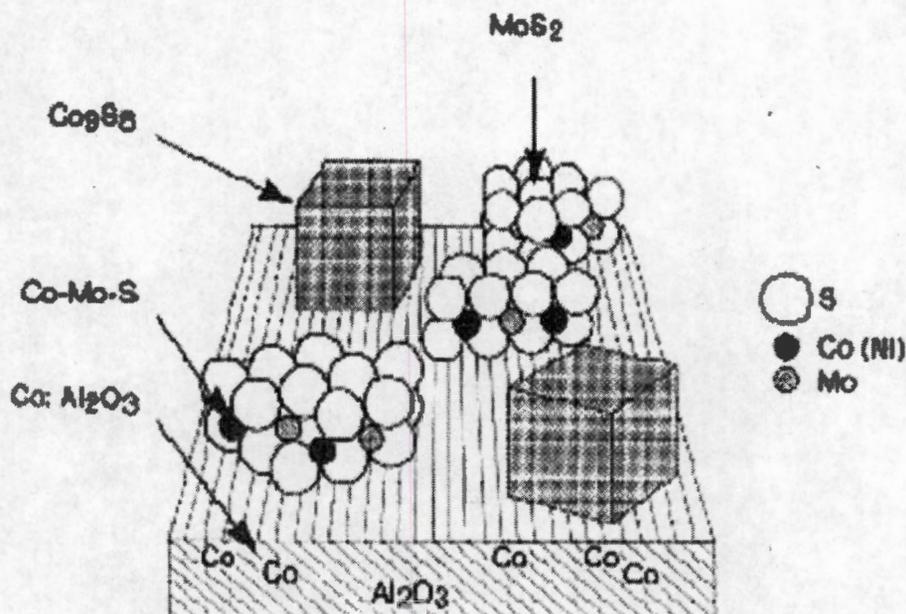


Figura 1.3 Esquema representativo de la fase sulfuro CoMoS soportada en  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  [13]

Podemos apreciar en la figura 1.3 un esquema en el cual se presentan 4 tipos posibles de interacciones para un catalizador  $\text{CoMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La primera, es la interacción del Mo con el soporte y el azufre formando la fase activa  $\text{MoS}_2$  sin decoración del promotor Co (extremo superior derecho). En segundo lugar, vemos la interacción del promotor con el azufre formando pequeños clusters de  $\text{Co}_9\text{S}_8$ , que se formaron debido probablemente a una mala dispersión del Co y a su fácil sulfuración a bajas temperaturas (extremo superior izquierdo). En tercer lugar, vemos la fase  $\text{CoMoS}$  responsable de la actividad catalítica la cual puede tener distintos tipos de morfologías, para las cuales se han intentado establecer modelos de apilamiento, entre estos, el propuesto por Topsoe [13] es uno de los más aceptados, la fase sulfuro puede tener dos morfologías a las que se ha dado en llamar de Tipo I y de Tipo II. Estos dos tipos están compuestos por laminillas de  $\text{MoS}_2$  que tienen un grado de apilamiento distinto. La estructura de Tipo I se compone de las laminillas correspondientes a un cluster de sulfuro y se piensa que esta fuertemente enlazada con el soporte por el plano basal. Por lo tanto estas estructuras tendrán una menor cantidad de bordes disponibles y los sitios activos, que se

piensa se encuentran solo en los bordes de esta fase, también se verán disminuidos.

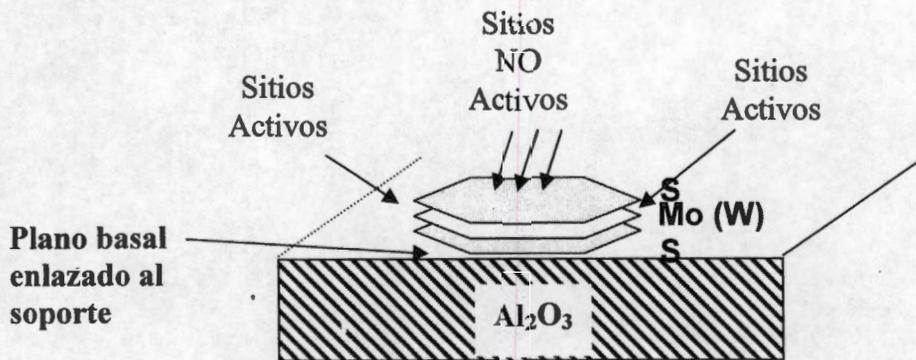


Figura 1.4 Esquema representativo de la estructura Tipo I de los sulfuros.

La estructura Tipo II, presenta un mayor grado de apilamiento y se considera que es la responsable de la alta actividad de los catalizadores de Ni(Co)Mo soportados en  $\gamma-Al_2O_3$ . El grado de apilamiento en esta estructura puede variar pudiendo ser solo un par de clusters. Asimismo la composición másica puede ir desde el sulfuro puro, hasta tener completamente rodeados sus bordes por el metal promotor.

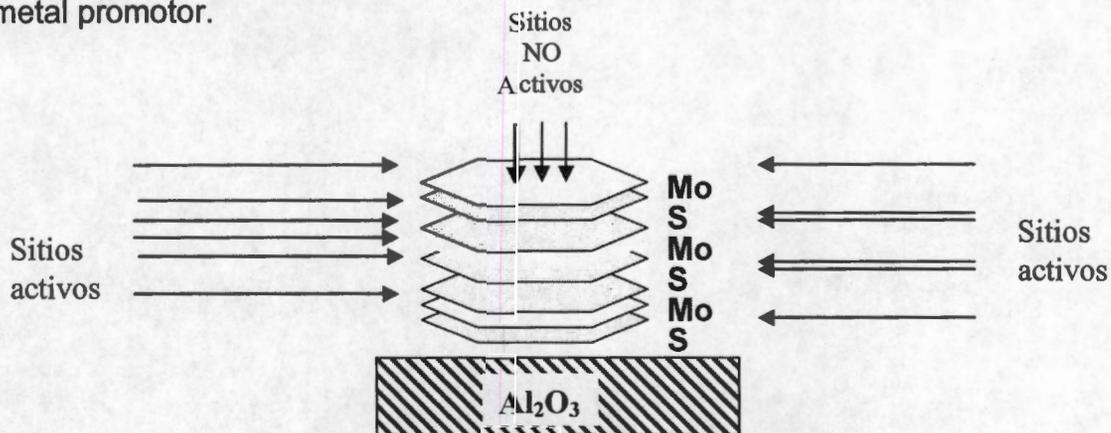


Figura 1.5 Esquema representativo de la estructura Tipo II

Más recientemente, se ha tratado de explicar las razones de la alta actividad de los materiales soportados en óxido de titanio. Shimada [14] ha sugerido, que esta pudiera deberse a un tercer tipo de estructura o quizá a una orientación distinta, según el autor, en esta orientación las laminillas podrían estar

enlazadas con el soporte tan solo por uno de los bordes. La figura 1.6 ilustra la propuesta anterior, en ella se puede apreciar que a diferencia de los dos tipos de estructuras anteriores, con esta orientación (Tipo III), la cantidad de sitios no activos sería mucho menor.

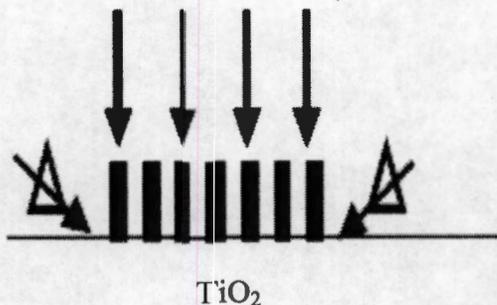


Figura 1.6 Representación esquemática de una diferente orientación de las laminillas de la fase activa MoS<sub>2</sub>. H. Shimada y col [14]

Por último, en el esquema de la figura 1.3 vemos átomos de Co alojados en la red del soporte, probablemente en sitios tetraédricos deficientes del catión Al<sup>2+</sup>, esto provoca que el promotor disminuya su participación en la decoración de las laminillas de MoS<sub>2</sub> o WS<sub>2</sub> provocando una disminución en la actividad.

Por otro lado, la formación de la fase NiWS depende fuertemente de otros factores tales como la temperatura a la que se lleve a cabo el proceso. Por ejemplo, en un estudio de P. J. Magnus y col [15], encontraron que el porcentaje de sulfuración de un catalizador NiW aumenta proporcionalmente con la temperatura, como se puede ver en la tabla 1.1:

T <sub>s</sub> [K]	% sulf
573	24
673	67
773	83
873	95

Tabla 1.1 Variación del porcentaje de sulfuración de un catalizador NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Asimismo en el estudio de Y. Saito y col [16] realizado con el sistema NiMo encuentran que el grado de sulfuración de metal activo depende tanto de la temperatura de sulfuración como del material en que este soportado.

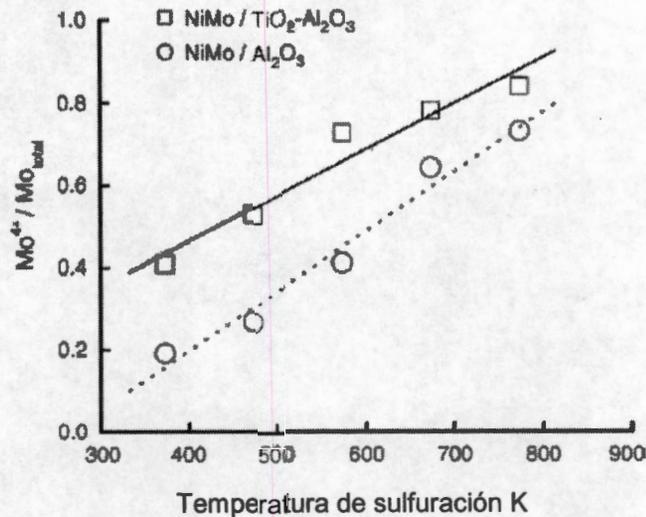


Figura 1.7 Grado de sulfuración del Mo para NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiMo/TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como función de la temperatura.

En la figura 1.7 se puede observar que al aumentar sistemáticamente la temperatura de sulfuración, la cantidad de molibdeno coordinado se incrementa proporcionalmente. Además, muestran como es más fácil sulfurar una mayor cantidad de molibdeno cuando el soporte es un material híbrido TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El sistema NiW se ha estudiado de una manera no sistemática, por lo que existen aún muchas incógnitas en cuanto a sus interacciones con los soportes, su dispersión y la baja formación de la fase NiWS. Sería conveniente explorar el efecto de utilizar W como fase activa en los catalizadores de HDS, por lo que en la siguiente sección presentaremos las principales propiedades y cualidades del W comparadas con el molibdeno, ya que este metal se utiliza con éxito en los reactores de HDT.

### 1.2.1.- Tungsteno, homólogo estructural del Molibdeno.

Los sistemas catalíticos contienen como fase activa al Mo, ya que éste presenta características que lo hacen efectivo en las reacciones de HDT. Para poder explicar el por qué se ha intentado utilizar el W en estos procesos, tendríamos que decir que estos dos elementos (Mo y W) son metales de transición que pertenecen al mismo grupo (VIA), los dos presentan un color gris plateado y están presentes en la corteza terrestre en la misma proporción ( $10^{-4}$  %), en principio son muy parecidos y si vemos sus propiedades químicas [17] enunciadas en la tabla 1.2, podremos encontrar más cosas en común:

Nombre	Molibdeno	Tungsteno
Número atómico	42	74
Valencia	2,3,4,5,6	2,3,4,5,6
Estado de oxidación	6	4
Electronegatividad	1,8	1,7
Radio covalente (Å)	1,45	1,46
Radio iónico (Å)	0,62	0,64
Radio atómico (Å)	1,39	1,39
Configuración electrónica	[Kr]4d <sup>5</sup> 5s <sup>1</sup>	[Xe]4f <sup>14</sup> 5d <sup>4</sup> 6s <sup>2</sup>
Masa atómica (g/mol)	95,94	183,85
Densidad (g/ml)	10,2	19,3
Punto de ebullición (°C)	5560	5930
Punto de fusión (°C)	2610	3410

Tabla 1.2 Comparación de las propiedades químicas de los elementos Mo y W.

Podemos observar que tienen muchas propiedades químicas similares, presentan las mismas valencias, misma electronegatividad, mismo radio atómico, y radio iónico y covalente aproximadamente iguales. Generalmente tienen la misma simetría de acuerdo al número de coordinación del que se esté hablando, por ejemplo: para el estado de oxidación IV ( $d^2$ ), con número de coordinación 4, los dos presentan simetría tetraédrica y con una coordinación 6 los dos presentan simetría octaédrica [18]. Aunque el W es mayor en peso generalmente se les estudia de manera conjunta, además, la mayoría de los compuestos que forma uno también puede formarlos el otro, por ejemplo en cuanto a los óxidos, los más simples son el MoO<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>, MoO<sub>2</sub> y WO<sub>2</sub> pero la



cantidad de isopolimolibdatos o isopolitungstatos es muy amplia. En la figura 1.8 se pueden observar algunas de estas estructuras conocidas:

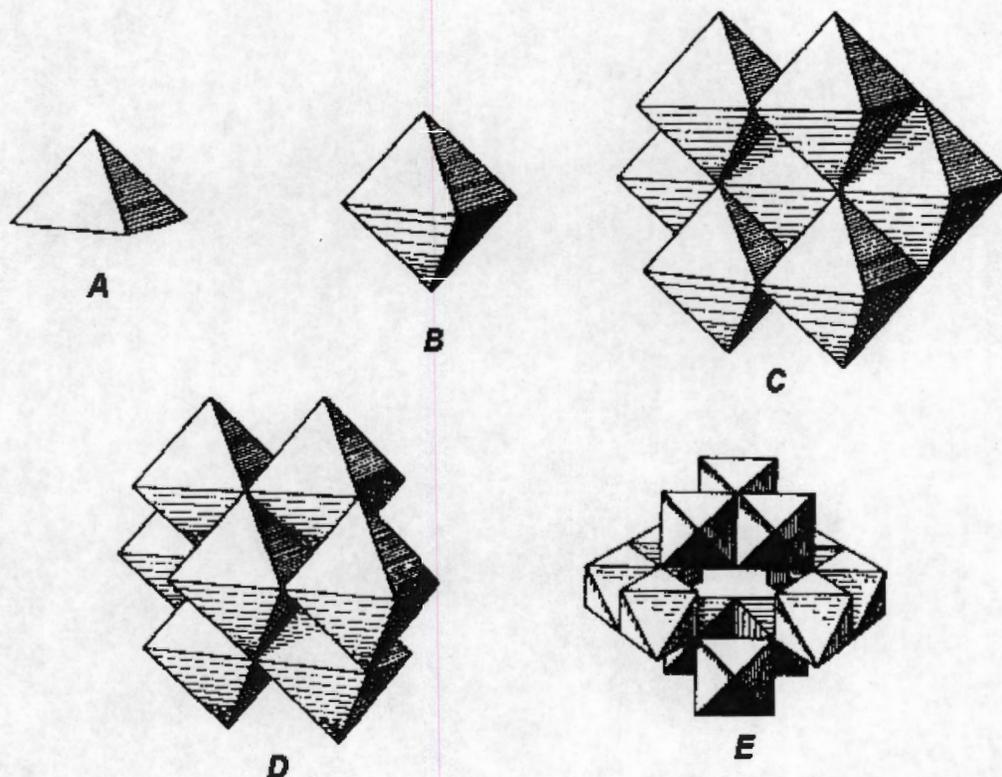


Figura 1.8 Representación esquemática de las posibles estructuras de algunos isopolio y heteropolianiones del W y del Mo. A) Estructura tetraédrica del  $WO_6$ , B) Estructura octaédrica del  $WO_6$ , C) Estructura del anión paratungstato  $[W_7O_{24}]^{6-}$ , D) Estructura del anión octatungstato  $[W_8O_{28}]^{4-}$ , E) Estructura de la unidad  $W_{12}O_{46}$  en el ión decatungstato.

Es evidente que las posibilidades son muy amplias en cuanto a qué compuestos pueden formar ambos. Por otra parte, existen también otra clase de óxidos obtenidos por reducción suave de molibdatos o tungstatos así como a partir de suspensiones de  $MoO_3$  y de  $WO_3$ , llamados azul de molibdeno y azul de tungsteno que tienen el mismo comportamiento: al exponerlos a luz ultravioleta adquieren su color azul característico.

Sin embargo, la cualidad más importante en cuanto a HDS se refiere es que forman la misma clase de sulfuros, se conocen del molibdeno 5 especies  $Mo_2S_3$ ,  $MoS_4$ ,  $Mo_2S_5$ ,  $MoS_2$  y  $MoS_3$ , por otra parte, del W, se conocen solo dos

WS<sub>2</sub> y WS<sub>3</sub>, las cuales son similares estructuralmente a sus análogos de molibdeno. Estos se pueden preparar calentando óxido de molibdeno (VI) o tungsteno (VI) en presencia de sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S), de ahí la razón por la que se ha estado estudiando el W como posible fase activa en HDS, pues se sabe que estos sulfuros son los responsables directos de la actividad en el sistema NiMo.

No obstante, el sistema NiW presenta interacciones con el soporte más fuertes, lo que impide en la mayoría de los casos que se forme una cantidad suficiente de sulfuro de tungsteno. La formación adecuada de este compuesto ha generado interés sobre todo cuando el soporte es alúmina, ya que el sistema NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se conoce ampliamente y se sabe que éste se sulfura con facilidad. En el estudio de Reinhoudt y col. [19], proponen un esquema en el que se puede ver como se da progresivamente la formación de las especies sulfuro, así como, el cambio paulatino de coordinación en un amplio intervalo de temperaturas (fig. 1.9).

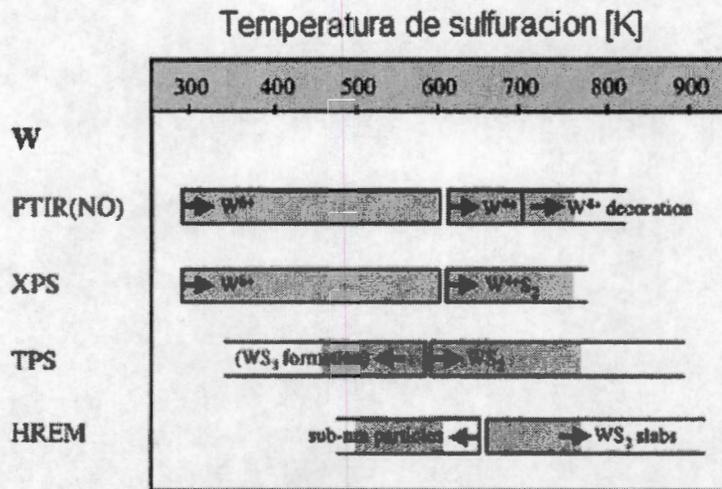


Figura 1.9 Caracterización de la fase activa WS en función de la temperatura de sulfuración [19]

### 1.2.2. Sistema NiW.

Para conocer el estado actual de las investigaciones sobre el sistema NiW se realizó una búsqueda bibliográfica sistemática mediante el programa SciFinder y la base de datos de revistas electrónicas de la UAM-I. Los estudios realizados con catalizadores NiW, son menos numerosos de lo que podría llegarse a pensar; de entre ellos destacan los artículos en donde se mencionan las optimizaciones de la densidad de impregnación, la relación carga de promotor-fase activa, así como algunos de actividad sobre distintos soportes.

En el estudio realizado por Barton y col [20] se lleva a cabo un análisis extensivo de las propiedades electrónicas de las nanoestructuras del óxido de tungsteno. Ellos encuentran que al impregnar un soporte de  $ZrO_2$  con distintas densidades superficiales (átomos de  $W/nm^2$ ) se promueve la formación de distintas especies de  $WO_x$  cubriendo la superficie del soporte. Identifican 3 casos: a densidades superficiales de impregnación, menores a 4 átomos de  $W/nm^2$  se presentan solo especies en una submonocapa, en la cual, estas especies presentan simetría octaédrica y se encuentran bien dispersas en la superficie. El segundo caso se da al impregnar entre 4 y 8 átomos de  $W/nm^2$ , en esta región se presentan especies de politungstatos en claro crecimiento y por último, una región por arriba de los 8 átomos de  $W/nm^2$ , en la que coexisten los politungstatos y la especie cristalina de  $WO_3$  la cual es totalmente inactiva. Ellos reportan que la primera región de impregnación es la que mejores resultados de actividad produce, ya que hay mayor accesibilidad de los reactantes a las moléculas de  $WO_x$ . En la figura 1.10 se puede apreciar la interpretación gráfica de este fenómeno:

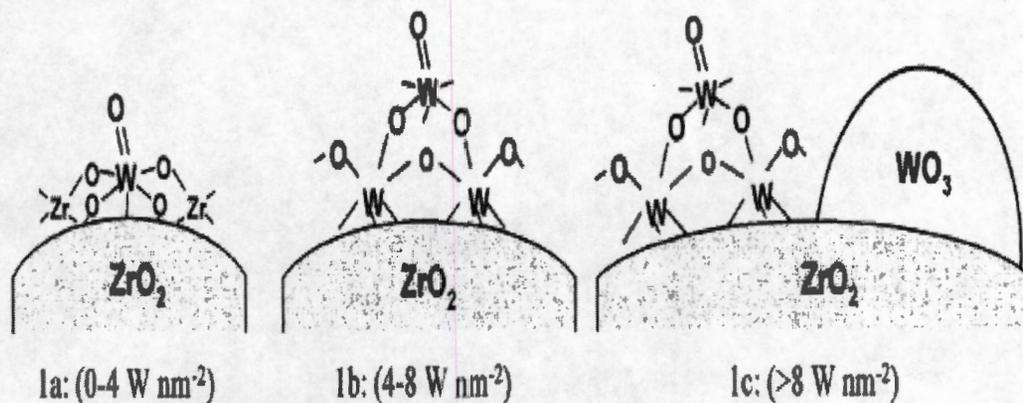


Figura 1.10 Evolución de las especies octaédricas sobre la superficie de ZrO<sub>2</sub> al incrementar la densidad superficial de impregnación.

En otro estudio llevado a cabo por Vrinat y col. [21], encuentran que para el sistema NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la mejor relación atómica entre los metales depositados (W y Ni) es  $r = \text{Ni}/\text{Ni} + \text{W} = 0.41$  como se puede apreciar en la figura 1.11:

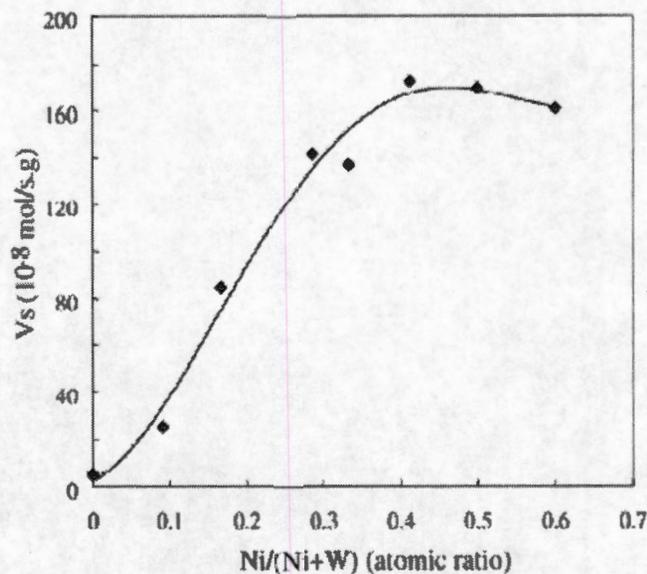


Figura 1.11 Barrido de la relación entre los metales contra Actividad, efecto del promotor.

Además encuentran que el adicionar el Ni, este proporciona un ligero incremento en el apilamiento y una disminución de la longitud de las laminillas de WS<sub>2</sub> formadas al sulfurarse el W, lo cual induce un incremento en la sulfurabilidad de este sistema de hasta 20% aproximadamente.

En otro estudio relacionado con la temperatura de sulfuración publicado por Vissenberg y col. [22], llevan a cabo pruebas de actividad de catalizadores NiW soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{TiO}_2$  modificando la temperatura de sulfuración. Ellos encuentran que los catalizadores tienen puntos críticos de mayor actividad a diferentes temperaturas de sulfuración, en la tabla 1.3 se encuentran algunos de sus resultados:

Catalizadores Calcinados a 400°C	Tsul 400°C	Tsul 550°C	Tsul 650°C
NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	7,4	8,8	8,1
NiW/ $\text{TiO}_2$	18	8,2	2,3

Tabla 1.3 Resultados experimentales del efecto producido por la temperatura de sulfuración, k de actividad inicial en  $\text{lt/mol de W}^* \text{ seg}$

Lo anterior evidencia que la temperatura de sulfuración tiene un efecto muy importante en la actividad de estos catalizadores. Además vemos que sus óptimos no se encuentran en los mismos valores de temperatura por lo que podemos suponer que para otros soportes este comportamiento se repetirá. Por lo que el optimizar la temperatura de sulfuración en otros sistemas debería de ser objeto de estudio. En adición, el estudio mencionado demuestra que el sistema NiW soportado sobre  $\text{TiO}_2$  es 2.5 veces más activo que soportado en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo cual confirma lo reportado por otros autores [14], sin embargo el problema de un rápido sinterizado y la pérdida de las propiedades mecánicas a altas temperaturas por parte de la titania sigue resultando en la imposibilidad de utilizarlo como soporte industrial.

En otros artículos se ha explorado la composición del soporte como medio de conseguir una mayor actividad o aumentar el porcentaje de sulfuración de la fase activa. Por ejemplo, en el trabajo de J. Ramírez y Gutiérrez-Alejandre [23], estudian las interacciones con el soporte provocadas por su composición, encontrando que esta interfiere con la formación de las especies de óxido de

tungsteno. Asimismo encontraron que sobre alúmina las especies que se forman tienen simetría tetraédrica en su mayoría y que sobre titania las especies preferentemente son octaédricas lo que muestra que efectivamente las interacciones del tungsteno con los diferentes óxidos se modifican por la composición del soporte. Encontraron también que la presencia del óxido de titanio facilita la reducción así como la sulfuración de la fase Ni-W y que disminuye las interacciones de los precursores del trióxido de tungsteno con el soporte. Los resultados experimentales de los diversos autores nos indican que si se busca una mejor actividad en el sistema NiW se deben considerar dos cosas, la primera que debe impregnarse por debajo de 4 átomos /nm<sup>2</sup>, que la relación promotor/fase activa debería de ser Ni/Ni+W=0.41 y que la temperatura óptima de sulfuración esta entre 350 y 450°C.

### 1.3.- Materiales utilizados como soportes.

La búsqueda de nuevos materiales para una gran gamma de actividades tales como la catálisis, la separación, la industria del plástico, la medicina, etc. ha llevado a desarrollar técnicas alternas de síntesis, con las cuales se pueda lograr un control más estricto de las propiedades físicas, químicas y mecánicas de los nuevos materiales.

Breyse y col [24], llevaron a cabo una revisión en la cual mencionan algunas de las mejoras que se han realizado a los soportes para HDT. En la búsqueda de mejores propiedades texturales, se ha probado hacer mezclas de óxidos metálicos como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que ha sido el sistema más estudiado) [25-27] TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> y con metales puros como La-TiO<sub>2</sub> y Ce-TiO<sub>2</sub>. Para el caso de la zirconia, las mezclas estudiadas van desde ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> hasta Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>.

Se ha probado el efecto de soportes ácidos y básicos entre los cuales destacan las Zeolitas, por su alta capacidad hidrogenante, producida por su acidez. Las zeolitas son capaces de convertir el 4,6 DMDBT mucho más eficientemente que la alúmina. Pero, tienen una pequeña desventaja ya que se llevan a cabo reacciones no deseadas a las temperaturas de operación industriales. Estas

reacciones nos llevan a productos como tolueno, metil ciclohexano y depósito de coque en el catalizador, lo cual, tiene un efecto negativo en los catalizadores para la HDS. En la figura 1.12 se muestra la red reaccional típica para catalizadores CoMo soportados en zeolitas:

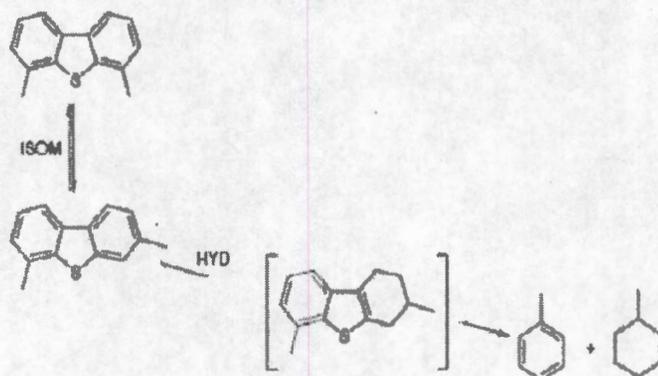


Figura 1.12 Red reaccional del 4,6 DMDBT en presencia de CoMo soportado en zeolita Breysee y col [24]

Resumiendo, algunos de los logros que destacan son los siguientes:

- Gran aumento en el área superficial logrado para el soporte de óxido de circonio que paso de  $100 \text{ m}^2/\text{g}$  a  $300 \text{ m}^2/\text{g}$  en 10 años.
- El soporte de titania se logró obtener con áreas cercanas a los  $150 \text{ m}^2/\text{g}$ , por empresas productoras de soportes como Chiyoda y Norton Inc. Estas lograron mejorar el método de doble gelación desarrollado por Sinichi y col [28]. El gran aumento del área superficial obtenido en los dos soportes anteriores ha permitido impregnar cantidades de molibdeno parecidas a la que se pone en la alúmina sin afectar la porosidad de estos.
- Se encontró que las mezclas de titania con 5% mol de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  incrementan la actividad de los catalizadores NiMo en un 70% en comparación con los soportados en titania pura y un 35% con relación al de alúmina pura.

Cada uno de los soportes antes mencionados ha sido estudiado lográndose en muchos casos muy buenas propiedades mecánicas y texturales. En las siguientes secciones haremos una reseña de sus propiedades más importantes y algunos aspectos acerca de su comportamiento ante la HDS.

### 1.3.1.-Óxido de Aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

El soporte de gamma Alúmina, es el que se utiliza actualmente en la preparación de los catalizadores de HDS ya que posee propiedades texturales, superficiales y mecánicas que son requeridas por este proceso. Tales propiedades van desde: moderada acidez Lewis, alta área superficial ( $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y volúmenes de poro cercanos a  $1 \text{ cm}^3/\text{g}$ . El hecho de que se obtengan áreas distintas con sólo cambiar la temperatura a la cual se lleva a cabo la síntesis [29] es demostrativo de la sensibilidad que este soporte puede llegar a presentar en el desarrollo experimental, sin embargo, no solo el área cambia si no que por ejemplo, el volumen de poro y la acidez Lewis se incrementan de manera directamente proporcional a la temperatura de síntesis. La fase gamma del óxido de aluminio tiene un arreglo cristalino en el que se llegan a observar tres ligeras reflexiones. No obstante dado que son de muy corto alcance por lo general se dice que es amorfa. Este soporte es preparado por precipitación de soluciones acuosas que contienen iones  $\text{Al}^{3+}$  y su maduración puede llevarse a cabo a temperaturas entre  $40^\circ$  y  $80^\circ\text{C}$  las cuales son determinantes en las propiedades del producto final.

Se han optimizado los métodos de secado y calcinado para obtener fases específicas por ejemplo al manejar una temperatura de calcinación de hasta  $600^\circ\text{C}$  la síntesis nos lleva, a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ó a  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , dependiendo de los precursores y la temperatura de maduración. Estas estructuras se utilizan en catalizadores de HDS y reformación del petróleo.

En la figura 1.3 se pueden apreciar las fases del óxido de aluminio a diferentes temperaturas, así como el tipo de empaquetamiento de las estructuras correspondientes.

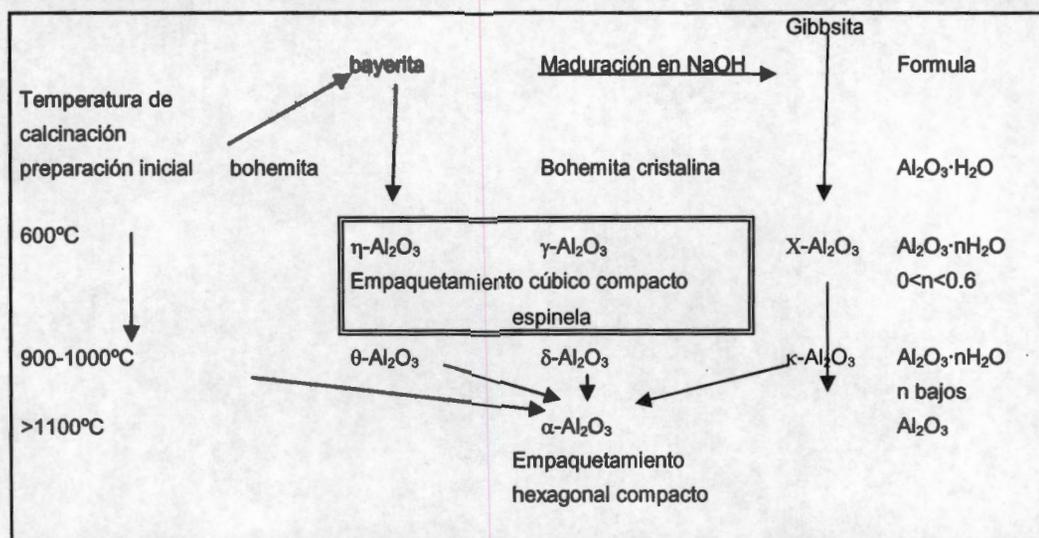


Figura 1.13 Representación esquemática de la formación de varias estructuras del  $Al_2O_3$  [30]

Se puede ver que durante el proceso de fabricación, el empaquetamiento puede variar de hexagonal a cúbico compacto con simetría trigonal, lo cual se debe a la deshidratación de la mezcla precursora.

Los cationes  $Al^{3+}$  son localizados en los huecos que se forman en el empaquetamiento compacto de los aniones  $O^{2-}$  y forman dos tipos de sitios: tetraédricos y octaédricos.

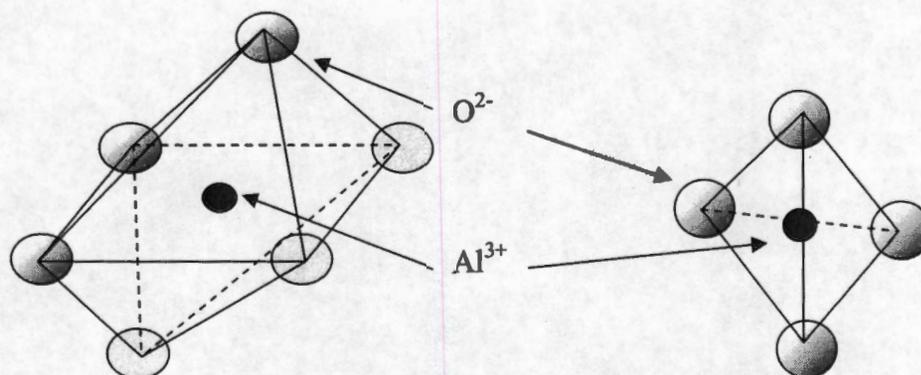


Figura 1.14 Sitios tetraédricos y octaédricos formados por el empaquetamiento de los aniones  $O^{2-}$  en la Alúmina.

La posición del aluminio en el centro de la estructura, ha permitido saber como se presentan las interacciones entre el soporte y los metales de la fase activa así como de los promotores. La cantidad de coordinaciones tetraédricas del

cación  $\text{Al}^{3+}$  en general es mayor en la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , lo que les confiere a estos soportes un carácter más ácido, por lo que son ideales para procesos de reforming. En contraparte, en la fase  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se pueden encontrar ligeramente disminuidas estas coordinaciones tetraédricas, lo cual le brinda una menor acidez que, ya solo depende del grado de hidratación de la superficie, cabe resaltar que existen en estos materiales tanto acidez Lewis como Bronsted y que en especial en la alúmina gamma, estos dos tipos son aproximadamente iguales en cantidad por lo que se le considera un material anfótero.

Los sitios de la estructura que no fueron ocupados por un catión aluminio están disponibles y tienden a ser ocupados por otros cationes como los de los promotores  $\text{Ni}^{3+}$  o  $\text{Co}^{3+}$  que al introducirse en la estructura de la alúmina forman aluminatos que son altamente estables e inertes, sin embargo se ha demostrado que si se evita que estos sitios probablemente tetraédricos de la alúmina sean ocupados por el promotor, la sulfurabilidad se incrementa y por lo tanto la actividad de los catalizadores es mayor [31].

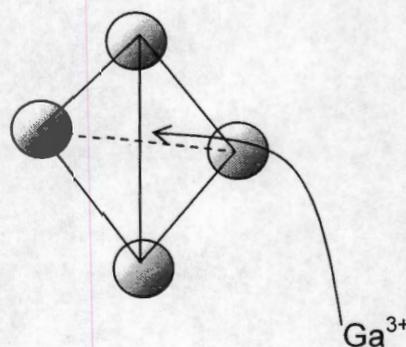


Figura 1.15 Sitio tetraédrico deficiente disponible formado por el empaquetamiento de los aniones  $\text{O}^{2-}$  en la Alúmina al cual se incorpora un cation  $\text{Ga}^{3+}$  para evitar que migre el promotor.

Las propiedades de una alúmina industrial para procesos de HDS son bien conocidas, sin embargo, aunque las alúminas han sido estudiadas desde el inicio de los procesos de hidrotratamiento, aún se hacen esfuerzos por mejorar sus propiedades, por ejemplo, se ha intentado recientemente formar una estructura mesoporosa ordenada [32], y aunque se obtienen aumentos

importantes en las áreas de estas alúminas ( $445 \text{ m}^2/\text{g}$ ), no se han probado en HDS por su baja resistencia hidrotérmica.

Las propiedades de la alúmina la hacen un excelente soporte, lo cual ha provocado que se busque mejorar las propiedades de otros óxidos agregándola durante la gestación de estos, tal es el caso de los óxidos de titanio y circonio. Haciendo mezclas de los óxidos antes mencionados, se ha logrado en algunos casos, buenos resultados en cuanto a sulfurabilidad, selectividad, reactividad y/o resistencia, aún cuando el estudio de estos sistemas aún conserva incógnitas por resolver, como el caso de las interacciones con los diferentes materiales o por qué un mismo sistema catalítico tiene actividades tan distintas.

### 1.3.2.-Óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )

Este óxido ha sido usado en la industria principalmente como adsorbente y en menor escala como pigmento. Sus propiedades superficiales provistas por los cationes  $\text{Ti}^{+3}$  y  $\text{Ti}^{+4}$  hacen que se comporte como un material dieléctrico. Sin embargo, al alterar la relación atómica con el oxígeno, este óxido se transforma en un material semiconductor. También la presencia del catión  $\text{Ti}^{+4}$  en la superficie, coordinado tetraedricamente, provoca que la superficie sea más homogénea, lo que a su vez, es la causa de que los aniones de los metales de la fase activa (Mo ó W) no formen trióxidos ( $\text{MoO}_3$  y  $\text{WO}_3$ ). El uso del óxido de titanio como soporte también influye sobre la reducibilidad de las especies soportadas, siendo ésta, mayor que en el óxido de aluminio. El óxido de titanio ha sido ampliamente estudiado en las reacciones de HDS por sus propiedades catalíticas, se sabe que los catalizadores soportados en este óxido llegan a tener hasta 5 veces más actividad que los soportados en  $\gamma$ -alúmina, con una cantidad equivalente de carga de molibdeno por  $\text{nm}^2$ , no obstante, debido a su muy baja área superficial se ha descartado como catalizador industrial a pesar de contar con una alta resistencia mecánica.

Los estudios realizados han logrado identificar sus fases cristalinas: anatasa, rutilo y brokita, en el rutilo que es la fase más común, el titanio está coordinado octaédricamente. En la anatasa y la brokita, se encuentran octaedros muy

distorsionados de átomos de oxígeno alrededor de cada titanio acomodados muy cerca. Aunque se supone que el rutilo es la fase más estable debido a su abundancia, los datos termodinámicos indican que la anatasa es de 8 a 12 kJ/mol más estable que el rutilo [18], estas fases se han logrado identificar por medio de diversas técnicas espectroscópicas, tales como espectroscopia de difracción de rayos X (DRX) donde se identifican fácilmente.

La figura 1.16 nos muestra los picos característicos las fases anatasa y el rutilo.

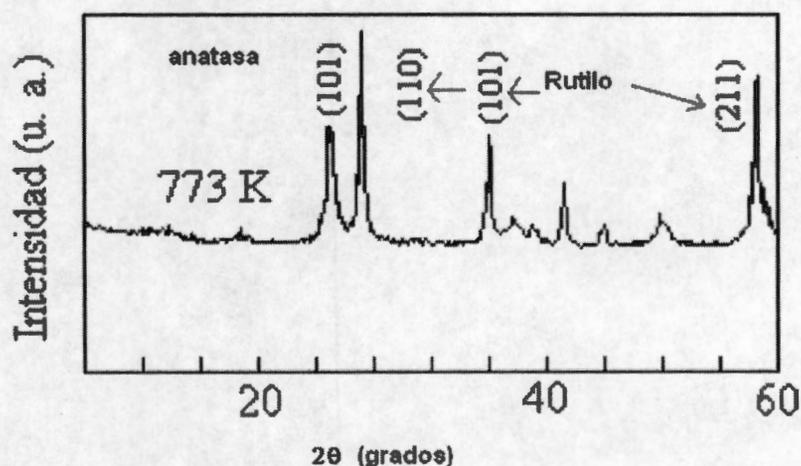


Figura 1.16 DRX de óxido de titanio calcinado a 500°C y las fases anatasa y el rutilo.[26]

Este óxido es generalmente inerte si se lleva a altas temperaturas, y se sabe que llega a formar además de los cationes  $Ti^{+4}$  iones de  $Ti^{+3}$ . Se sabe también que el área característica de este óxido está entre 40 y 60  $m^2/g$ , sin embargo la temperatura de síntesis así como del tiempo que se deje añejar son parámetros importantes que determinan las propiedades finales del sólido [33]. Estudiar este óxido en las reacciones de HDS no solo se debe a su alta actividad por  $m^2$  de catalizador o sus propiedades óxido-reductoras; el hecho de que tenga una alta resistencia mecánica lo convierte en una muy buena opción ya que esta propiedad permite tener un catalizador resistente a las altas presiones y temperaturas a las que se opera en las unidades industriales.

### 1.3.3 Óxido de circonio ( $ZrO_2$ )

El circonio es un elemento metálico de transición y está distribuido en la corteza terrestre, principalmente como badeleyita una forma de  $ZrO_2$ . En el laboratorio se prepara por adición de un hidróxido a una solución de Zr(IV) y al llevarlo a altas temperaturas se produce el  $ZrO_2$  que es blanco e insoluble. Tiene un punto de fusión extremadamente alto ( $2700^\circ C$ ), resiste el ataque de ácidos y tiene muy buenas propiedades mecánicas. Este óxido tiene una estructura monoclinica con sus átomos heptacoordinados [18]:

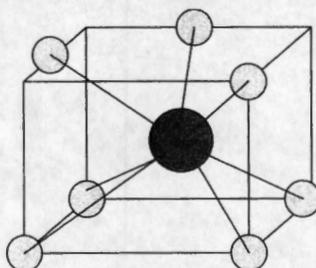


Figura 1.17 Forma aproximada de la estructura de la badeleyita ( $ZrO_2$  monoclinico). La distancia entre el Zr y los oxígenos más próximos es de  $3.77\text{Å}$ .

En la década de los años 90 se probó este soporte en reacciones de HDS y se obtuvo una actividad 2 veces mayor que la alúmina, pero su baja área superficial, al igual que la de la titania, hacen que el interés en ellos sea muy limitado ya que la cantidad de fase activa no puede ser ni siquiera cercana a la que se deposita en la alúmina. Dado lo anterior se inician estudios en los que se logró llevar el área superficial del óxido de zirconia de  $70\text{ m}^2/\text{g}$  hasta  $150\text{ m}^2/\text{g}$  lo cual representa un aumento mayor al 100%. Este aumento aunque muy atractivo siguió limitando su uso industrial. No obstante, dio pauta a hacer experimentos en los cuales se hacían mezclas con otros soportes, así como en la preparación de los catalizadores, los cuales eran hechos con métodos de un solo paso logrando áreas de hasta  $250\text{ m}^2/\text{g}$ . Luego surgió otro inconveniente para estos nuevos soportes con altas áreas superficiales: sus poros eran muy pequeños, del orden de los  $2$  y  $3\text{ Å}$ , esto los hacía inútiles para las reacciones de hidrotreamiento en donde las moléculas tienen radios cinéticos por arriba de  $7\text{ Å}$  [34].





### 1.3.4 Sistema de soporte mixto $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$

Esta mezcla de óxidos ha sido estudiada por diversos autores [37-39], además, Montoya [26] en su tesis doctoral hace un estudio detallado de este sistema mixto. Utilizando los métodos de coprecipitación y de sol-gel para la preparación de los soportes, lleva a cabo variaciones en la cantidad de titanía agregada al sistema, encontrando que por arriba del 14% en peso, el catión  $\text{Ti}^{+4}$  se desincorpora de la estructura de la alúmina formando cristalitas de anatasa, asimismo encuentra que la temperatura de calcinación juega un papel importante ya que a temperaturas mayores a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  la titanía se separa de la alúmina y forma cristales de rutilo.

En el área de catálisis de la UAM-I se han llevado a cabo estudios de optimización del proceso sol-gel, el cual fue mejor al de coprecipitación según lo encontrado por Montoya [26] logrando mejorar algunas de las propiedades texturales como el área superficial reportando áreas de hasta  $460\text{ m}^2/\text{g}$  y volúmenes de poro de  $1\text{ c m}^3/\text{g}$ . Por otro lado, en la literatura [44] se ha reportado que los óxidos mixtos no presentan fases cristalinas cuando se encuentran interaccionando fuertemente. Esto indica que las fases no se encuentran segregadas o que son de tamaño nanométrico, un par de posibles esquemas de este material se presentan en la figura 1.19:

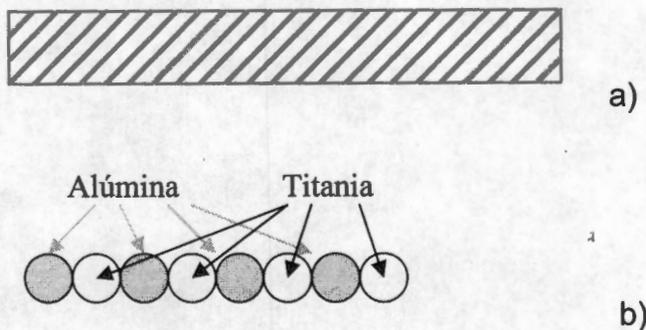


Figura 1.19 Esquema representativo del sistema Al-Ti preparado por sol-gel en el que se podría presentar de dos maneras a) fases no segregadas b) fases segregadas pero de tamaño de partícula nanométrico.

Asimismo, los catalizadores soportados en muestras con bajo contenido de titanía muestran altas áreas superficiales y una gran estabilidad térmica, por lo

que estas preparaciones han sido sujetas a optimización de los procesos de preparación de los soportes, así como los de impregnación de la fase activa [33].

En estudios llevado a cabo por J. Ramírez y col [37] encontraron que en la mezcla de óxidos de Al y Ti, la titania esta dentro de la estructura de espinela de la alúmina y al parecer el átomo de titanio esta rodeado por 4 átomos de oxígeno en simetría tetraédrica. Asimismo suponen que forma titanato de alúmina con simetría tetraédrica y octaédrica en distribución aleatoria. En otro artículo publicado por el mismo equipo de investigación [40] concluyen que conforme aumenta la cantidad de titania presente en la muestra la actividad aumenta. Sin embargo, esta aseveración solo la hacen para el sistema NiW ya que al parecer el efecto de la titania en NiMo no es tan claro; ya que en las gráficas que presentan, tal efecto no es evidente. En la figura 1.20 se puede apreciar que para NiMo no se exhibe un incremento considerable de la velocidad de reacción con el aumento de la cantidad de titania incorporada al soporte, lo que no ocurre para el sistema NiW.

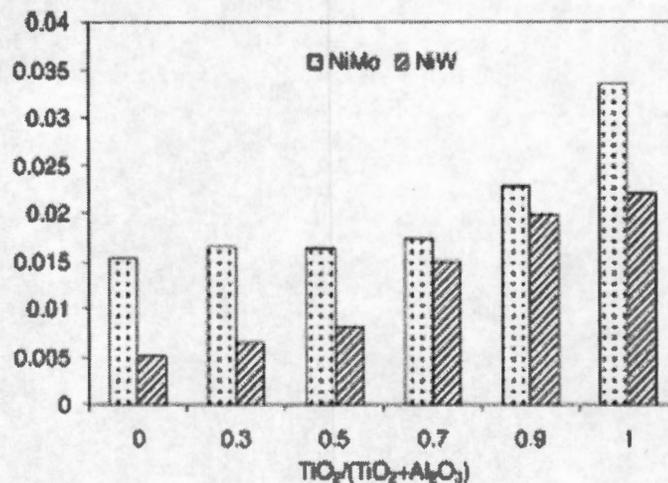


Figura 1.20 Comparación de las velocidades de reacción en función de la composición del soporte Al-Ti para sistemas NiMo y NiW.

Un aspecto importante que consideran son los métodos de preparación. Ellos incorporan la titania depositándola sobre la superficie de la alúmina. Este método genera materiales segregado que al ser analizados por DRX si

presentan las fases cristalinas de los sistemas puros. En la figura 1.21 se presenta un esquema que representaría estos materiales:

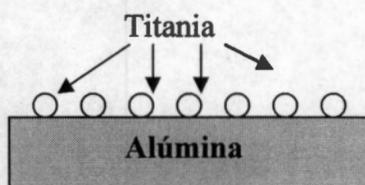


Figura 1.21 Esquema del material híbrido  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  preparado por depósito de la titania en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

### 1.3.5 Sistema de soporte mixto $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$

En general, se hacen mezclas de óxidos cuando se cree que algunas propiedades de uno pueden mejorar el comportamiento del otro, como es el caso de la mezcla  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , donde se supone que las propiedades mecánicas de la titania pueden mejorar las propiedades texturales de la alúmina. A partir de 1999 se empieza a hablar de este material híbrido y se inician algunas investigaciones sobre el comportamiento de éste en reacciones de hidrólisis de diclorofluorocarbonos [41], ya que estas reacciones se ven favorecidas por la acidez de los materiales. Además se encontró que la incorporación de la titania en los materiales proporcionaba estabilidad térmica, mejoraba la actividad así como la selectividad [42]. Más recientemente, se publicó un estudio, en el cual se buscaba mejorar las propiedades ácidas de Lewis de la  $\text{ZrO}_2$ , así como su estabilidad térmica, los autores encontraron que al incorporar la titania, efectivamente la acidez del soporte se incrementa, además encontraron un óptimo en  $\text{Zr}=60\%$  y  $\text{Ti}=40\%$ [43]. En adición, encontraron que al calcinar los materiales éstos presentan picos de una fase mixta en la que los metales forman una fase  $\text{ZrTiO}_2$  como se puede ver en la figura 1.22

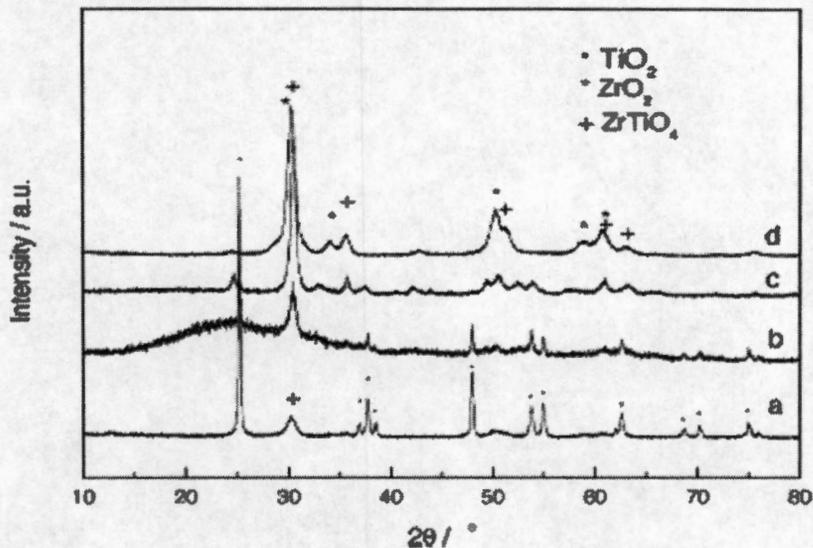


Figura 1.22 Espectros de difracción de rayos X para materiales con diferentes composiciones de  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$

En otro estudio, en el cual preparan por el método sol-gel, este mismo sistema con miras a dilucidar sus propiedades químicas, encuentran que cuando las relaciones molares se acercan a la unidad, los difractogramas de rayos X muestran materiales amorfos [44]. En la figura 1.23 se muestran los espectros obtenidos por los autores.

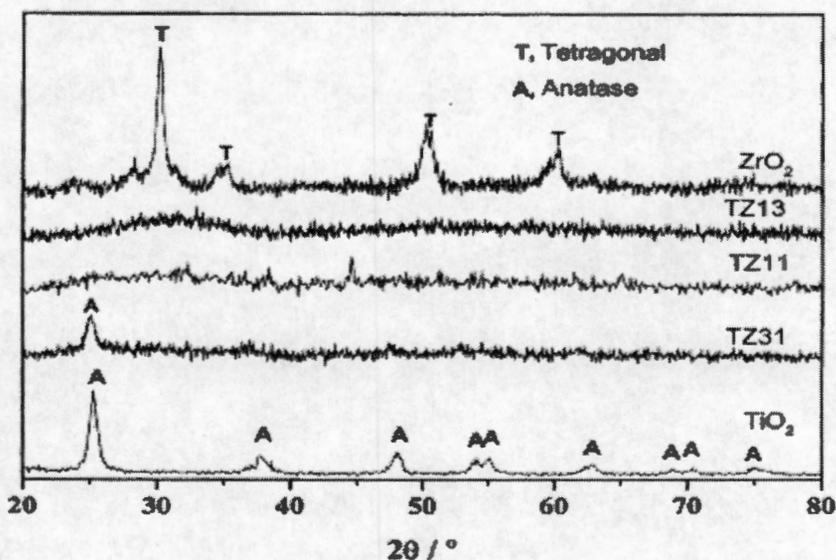


Figura 1.23 Espectros de difracción de rayos X para materiales con diferentes composiciones Zr-Ti calcinados a  $500^\circ\text{C}$ .

Más recientemente, en la UAM-I se han llevado a cabo experimentos en los cuales se probó el óxido mixto preparado por el método sol-gel en la HDS del DBT. Estos materiales presentaron áreas superiores a los 300 m<sup>2</sup>/g y distribuciones de tamaño de poro unimodales en el intervalo de los mesoporos [34]. Asimismo, se encontró que el material ZT6040 induce en el sistema Mo un aumento de actividad significativo en comparación con los óxidos puros. En la tabla 1.4 se puede ver este efecto [45].

Catalizador	k x10 <sup>5</sup> [m <sup>3</sup> /kg <sub>cat</sub> s]
Mo/ZrO <sub>2</sub>	0,01
Mo/ZrO <sub>2</sub> 85% TiO <sub>2</sub> 15%	0,35
Mo/ZrO <sub>2</sub> 60% TiO <sub>2</sub> 40%	<b>1,42</b>
Mo/ZrO <sub>2</sub> 15% TiO <sub>2</sub> 85%	0,68
Mo/TiO <sub>2</sub>	0,48

Tabla 1.4 Constante de pseudo primer orden para la HDS del DBT a 320°C, 5.59 MPa y hexadecano como solvente.

Adicionalmente, cabe mencionar que no se encontraron publicaciones en las que se estudie este material híbrido con los sistemas NiMo o NiW.

## **Conclusiones del análisis bibliográfico**



---

## 2.-Conclusiones del análisis bibliográfico

- ♦ Es necesario disminuir la cantidad de azufre en los cortes intermedios mejorando el catalizador utilizado para esta etapa de HDT.
- ♦ La fase NiWS se ve disminuida en soportes de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  debido a la fuerte interacción metal-soporte.
- ♦ Es posible disminuir estas interacciones cambiando la naturaleza del soporte.
- ♦ La ruta de DSD es la que naturalmente siguen los catalizadores promovidos ya que la acción del promotor es favorecer esta vía.
- ♦ Las mezclas de los óxidos metálicos  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  estudiados en el grupo no han sido probados en el sistema NiW.
- ♦ La densidad de impregnación puede ser la misma que para el sistema NiW/Alúmina. Según lo reportado por la literatura para el sistema NiMo ( $2.8 \text{ átomos/nm}^2$ ) esto genera un óptimo en la actividad.
- ♦ La mejor relación Ni a W (0.41) obtenida por Zuo y col [21] para el soporte de alúmina genera un óptimo en la velocidad de reacción en el sistema NiMo y como el W es homólogo estructural del Mo se espera que este genere también un óptimo con esta relación.
- ♦ La temperatura de sulfuración óptima para catalizadores NiW soportados se encuentra entre  $350^\circ\text{C}$  y  $450^\circ\text{C}$ .
- ♦ Es posible optimizar las propiedades de los catalizadores modificando el soporte, aumentando la dispersión y/o agregando un aditivo.
- ♦ Favorecer la formación de la fase activa NiWS podría generar un aumento en la actividad.



---

## Hipótesis y Objetivos

### 3.-Hipótesis

Dado que los soportes de titania, zirconia, sílice y las mezclas  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2$  disminuyen las interacciones metal-soporte (NiMo), aumentan la dispersión de la fase activa (Mo), así como la actividad y sulfurabilidad (fase NiMoS), y dado que el W es un homólogo estructural del Mo es factible que estos efectos se presenten para el sistema NiW.

### 4.-Objetivos

#### General

Evaluar el efecto de la naturaleza del soporte en catalizadores de NiW para la HDS de DBT.

#### Particulares

- ♦ Preparar los soportes de óxidos de Al, Zr, Ti, AlTi2 y ZT6040 por el método sol-gel optimizado en el grupo de catálisis de UAM-I.
- ♦ Obtener un material mesoporoso de Sílice ordenado, del tipo MCM48 por medio de un agente director de estructura.
- ♦ Llevar a cabo caracterización de control para poder continuar con la preparación de los catalizadores. (Fisisorción, DRX, DRS)
- ♦ Preparar los catalizadores NiW y W soportados por el método de impregnación incipiente.
- ♦ Evaluar en la HDS del DBT los catalizadores preparados.
- ♦ Caracterizar los materiales por  
DRX  
DRS  
Espectroscopia Raman
- ♦ Verificar que la temperatura de sulfuración es la óptima para el sistema más activo.

---

## Desarrollo experimental

### 5.-Desarrollo experimental.

Se sintetizarán los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{AlTi}_2$  y ZT6040 por el método sol-gel y el material de  $\text{SiO}_2$  por el método de ensamblado programado. Estos materiales se calcinarán a  $500^\circ\text{C}$  para garantizar que no se modifica la estructura obtenida debido a los procesos térmicos posteriores. Se analizarán por fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) y UV-Vis de reflectancia difusa (DRS). Los soportes serán impregnados por el método de llenado de poro y calcinados después de su maduración. Se prepararán dos tipos de catalizadores

- a) Catalizadores W soportados.
- b) Catalizadores NiW soportados

Un aspecto importante a considerar al preparar los catalizadores bimetálicos, es la cantidad de Ni impregnado en los materiales, este podría contribuir a los espectros obtenidos por las técnicas de caracterización utilizadas. Lo anterior evitaría la correcta interpretación de los resultados. Se sabe que la estructura del Mo soportado no se modifica sustancialmente por la presencia del Ni ya que el promotor solo decora las laminillas de  $\text{MoS}_2$  y no interfiere con la estructura de la fase activa [13]. En el caso del W se espera que el Ni tenga un efecto similar ya que como se vio en la sección 1.2.1 estos dos átomos son homólogos estructurales. Lo anterior, derivó en la fabricación de los materiales  $\text{WO}_x$  soportados, estos serán analizados por las técnicas, DRX, UV-Vis DRS y espectroscopia Raman. Esto, para obtener información de fases cristalinas y de su estructura, respectivamente.

El sistema experimental de reacción (reactor continuo en fase gas) requiere de conversiones por arriba de 7% pues la sensibilidad del cromatógrafo acoplado podría interferir con los resultados si se opera a conversiones dentro de ese intervalo. Debido a esto, era necesario un catalizador promovido para garantizar que era posible elevar la conversión por arriba del 10%, esta es una de las razones para preparar los catalizadores NiW soportados (inciso B). Asimismo, dentro de este desarrollo experimental, se utilizó un soporte de alúmina comercial para la preparación de los catalizadores NiMo de referencia.

Se trata de una  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  granulada (1.2 mm) con un área superficial de 200  $\text{m}^2/\text{g}$  y volumen de poro de 1.0  $\text{m}^3/\text{g}$ . La alúmina se tamizó a 80-100 mallas y se secó a 120 °C para eliminar el exceso de humedad. En adición se verificó que no se estaba operando en el reactor con influencia de transferencia de masa, calculando el índice de Mears y la energía de activación.

En las siguientes secciones se mostrarán los métodos de preparación, las bases de las técnicas de caracterización, así como el sistema de reacción.

### 5.1. Síntesis Sol-Gel

Para la preparación de soportes de óxidos simples de aluminio (Al), zirconio (Zr) y titanio (Ti), se empleó la vía sol-gel basada en la técnica descrita por Montoya [26]. Las relaciones molares entre reactivos fueron:

- 1) Para los materiales con alúmina:  $\text{ROH}/\text{alc.}=65$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{alc.}=20$  y  $\text{aditivo}/\text{alc.}=0.2$ .
- 2) Para los materiales con óxido de zirconio:  $\text{ROH}/\text{alc.}=65$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{alc.}=30$  y  $\text{aditivo}/\text{alc.}=0.05$ .
- 3) Para el sol-gel de titania:  $\text{ROH}/\text{alc.}=65$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{alc.}=30$  y  $\text{aditivo}/\text{alc.}=0.05$ .

La preparación de los soportes vía sol gel es la siguiente:

Se disolvieron ya sea trisec butóxido de alúmina, propóxido de zirconio,  $\text{Zr}[\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3]_4$  (70 %, Aldrich) o isopropóxido de titanio,  $\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$ , (97 %, Aldrich), en 2-propanol (99.9 %, Baker). Se operó bajo atmósfera de  $\text{N}_2$  con material de vidrio secado a 120°C. La solución obtenida se mantuvo bajo agitación a 0°C, para tener estas condiciones se utilizó un baño frío Cole Parmer 1268-02.

La mezcla de hidrólisis se preparó disolviendo el aditivo en la correspondiente cantidad de agua desionizada. La adición se efectuó por goteo lento para evitar zonas ricas en mezcla hidrolizante y así prevenir la precipitación de hidróxidos. En la tabla 5.1 se enumeran los reactivos utilizados en el proceso sol-gel.

Aditivo	Pureza (%)	Marca	Función
HNO <sub>3</sub>	65.6	Baker	Cat. de hidrólisis
H <sub>2</sub> O	100.0	-	Hidrólisis
Isopropóxido de circonio	98.3	Aldrich	Precursor
Butóxido de titanio	99.9	Aldrich	Precursor
Trisec-butóxido de aluminio	99.9	Aldrich	Precursor

Tabla 5.1.- Reactivos utilizados en la síntesis de los soportes vía sol-gel.

El gel se dejó madurar durante 24 h a 0°C. Después se vertió en un cristalizador y se dejó en una campana a temperatura ambiente, esto para dejar que los líquidos se evaporen. Los sólidos se obtuvieron después de 1 o 2 días bajo estas condiciones dependiendo de la velocidad de evaporación. Los sólidos obtenidos se calcinaron a 500°C bajo atmósfera de aire.

Para la preparación de los óxidos mixtos, la vía sol-gel fue la misma que la descrita anteriormente, pero cambiando las relaciones atómicas entre los reactivos. Para la Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> se utilizaron las relaciones que desarrollaron Montoya y col [26], (ROH/alc.=65, H<sub>2</sub>O/alc.=20 y aditivo/alc.=0.2) y Barrera y col. [45], (ROH/alc.=65, H<sub>2</sub>O/alc.=30 y aditivo/alc.=0.05) respectivamente, ya que las propiedades de estos óxidos mixtos fueron optimizados en los estudios mencionados. A la mezcla preparada de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> se le dio el nombre de AlTi2 y a la de ZrO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> el de ZT6040.

## 5.2. Síntesis por templantes, preparación de la muestra de SiO<sub>2</sub>

Para el caso del soporte de SiO<sub>2</sub>, se siguió el método descrito por D. Zhao y col. [46] el cual se describe a continuación:

Se mezcla el agente director de estructura llamado poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno)-poli(óxido de etileno) con fórmula (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> denominado Pluronic P123 proporcionado por Polioles, este es un polímero

estructural no iónico. Se mezcló con una solución de HCl 2 M, etanol y 0.9 g de agua, la solución se agitó por dos horas y después se le agregó tolueno para hacer que la estructura resultante tuviera un diámetro de poro mayor, después de otras dos horas de agitación continua, se agregó el tetraetilortosilicato (TEOS) y se continuó agitando por una hora más. Después se dejó reposar en atmósfera de aire hasta que la solución cristalizó. Este sólido se calcinó con flujo de aire en un tubo de cuarzo con una rampa de 1°C por minuto hasta 550°C y se mantuvo así por 6 horas.

### 5.3. Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores fueron preparados por medio de la técnica de impregnación incipiente (llenado de poro) de forma secuencial según lo reportado por Vrinat y col [21]. Las sales precursoras utilizadas para la impregnación de los metales en el soporte fueron adquiridas con Sigma-Aldrich:

- HMA (heptamolibdato de amonio)                      PM = 1235.85 + 4H<sub>2</sub>O
- NNi (nitrato de níquel hexahidratado)                PM = 290.81 + 6H<sub>2</sub>O
- MTA (metatungstato de amonio)                        PM = 2938.41 + 7H<sub>2</sub>O

Los soportes se impregnaron primero con Mo o W, se dejaron madurar por 12 horas para promover la dispersión. Después se llevan a 120°C por 2 horas para eliminar la humedad de los poros y así poder impregnar con el promotor Ni con relaciones atómicas de:

$$\text{Ni/Ni+Mo}=0.3 \qquad \text{Ec. 4}$$

$$\text{Ni/Ni+W}=0.41 \text{ [21]} \qquad \text{Ec. 5}$$

El pH de las soluciones se mantuvo entre 7.3 y 8 esto fue para procurar que los cristales de la sal se disolvieran en su totalidad. Las muestras se dejaron reposar durante 12 horas y luego se secaron con una temperatura programada de 4 °C/min a partir de temperatura ambiente hasta 120°C donde se mantuvieron por 12h, al término de este tiempo se inició la calcinación a

temperatura programada de 3°C/min hasta 400°C y se mantuvieron a esa temperatura durante 5h. Asimismo, se prepararon catalizadores de W soportado con el mismo método y densidad de impregnación descritos anteriormente. Las cantidades teóricas de % en peso de W y Ni por gramo de catalizador se presentan en la tabla 5.2:

Soporte	%W en peso por g. de soporte	%Ni en peso por g. de soporte
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15,83	4.01
TiO <sub>2</sub>	3,31	0.75
ZrO <sub>2</sub>	5,65	1.31
SiO <sub>2</sub>	24,53	6.46
AlTi2	18,42	4.77
ZT6040	14,35	3.66

Tabla 5.2 Porcentaje en peso de W y Ni cargado en los soportes.

## 5.4. Métodos de caracterización

### 5.4.1. Propiedades texturales por Fisisorción de N<sub>2</sub> (fN<sub>2</sub>)

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de N<sub>2</sub> (Praxair) a 75 K mediante un equipo AUTOSORB-1 (QUANTACHROME). Para llevar a cabo las determinaciones de área específica (S<sub>g</sub>) se empleó el método Brunauer Emmet y Teller (BET), de volumen de poros (V<sub>p</sub>) y la distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH. Se tamizaron los materiales previamente entre 80 y 100 mallas. Además las muestras se desgasificaron para remover las moléculas de agua que se encuentran en los poros, este proceso se realizó en el mismo equipo a una temperatura de 120°C. Posteriormente, se pasa la muestra al proceso de fisisorción en el puerto correspondiente. Los cálculos de área específica provienen de ajustes lineales de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción considerando la ecuación de BET:

$$\frac{1}{W((P_0/P)-1)} = \frac{1}{W_m C} + \frac{C-1}{W_m C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ec. 6}$$

Tomando los primeros 5 puntos de la isoterma de adsorción en la región lineal de la gráfica de BET, se puede calcular el peso de la monocapa adsorbida de  $N_2$  sobre la superficie. Despejando la pendiente y la ordenada de la ecuación anterior:

$$m = \frac{C-1}{W_m C} \quad b = \frac{1}{W_m C} \quad \text{Ec. 7 y 8}$$

C toma valores entre 20 y 250

Rearreglando se obtiene:

$$W_m = \frac{1}{m+b} \quad \text{Ec. 9}$$

Conociendo el área molecular  $A_{SM}$  del gas que se adsorbió en la superficie, podríamos calcular el área específica según la ecuación 10:

$$S_t = \frac{W_m N A_{SM}}{M} \quad \text{Ec.10}$$

Donde  $S_t$  área total superficial ocupada.

$A_{SM}$  vale  $16.2A^2$  para nitrógeno a 77 K

M es el peso molecular del gas (14 g/mol)

N es el número de Avogadro  $6.023 \times 10^{23}$  moléculas /mol

Con lo cual, el área específica se puede calcular, si se conoce la masa de la muestra:

$$S_e = \frac{S_t}{w} \quad \text{Ec. 11}$$

### 5.4.1.1 Tipos de Isotermas

Cuando un material se somete a un proceso en el cual un gas se deposita en su superficie, variando la presión relativa a temperatura constante, el resultado es una isoterma de adsorción. Estas isotermas han sido clasificadas en 6 tipos según la IUPAC, sin embargo en catálisis solo se han observado 4 de ellas.

a) Tipo I. A estas isotermas se le llama de Langmuir ya que tienen una forma cóncava hacia el eje  $P_0/P$ . Este tipo de isotermas son características de sólidos microporosos (poros entre 7 y 20 Å) y con superficies relativamente pequeñas.

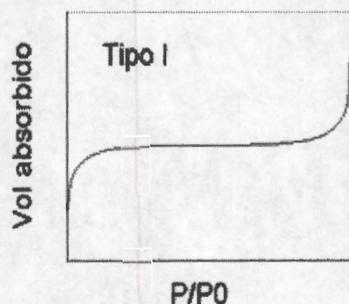


Figura 5.1 Isotermas de Langmuir de tipo I.

b) Tipo II. Este tipo de isoterma es comúnmente reportada si los materiales son macroporosos. (Poros mayores de 500 Å)

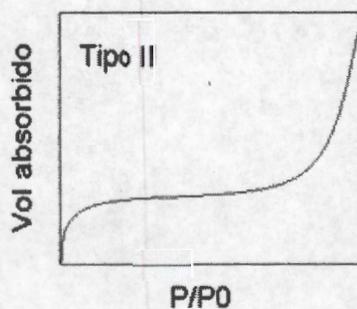


Figura 5.2 Isotermas de Langmuir de tipo II.

c) Tipo IV. Esta isoterma es una de las más comúnmente encontradas en catalizadores de hidrotratamiento ya que la mayoría de las moléculas

estudiadas tienen radios atómicos teóricos por arriba de los 7 Å (DBT) por lo que es deseable tener sólidos mesoporosos en los cuales las moléculas no tienen problemas difusivos (poros 20 y 500 Å)

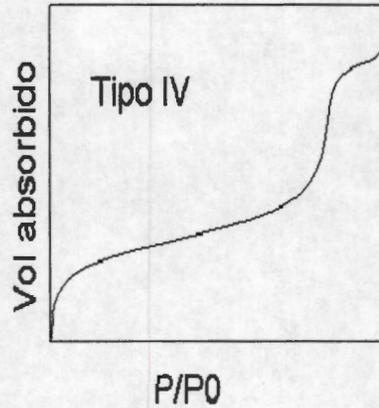


Figura 5.3 Isotermas de Langmuir de tipo IV.

d) Tipo VI Este tipo de isoterma se presenta generalmente cuando el material tiene ultramicroporos uniformes. (Poros menores de 7 Å)

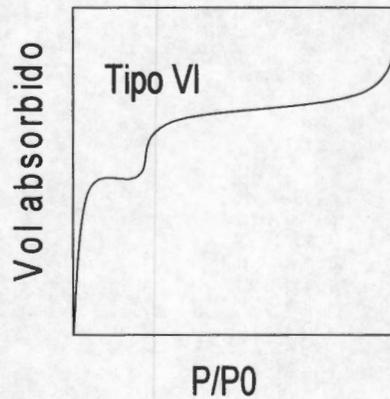
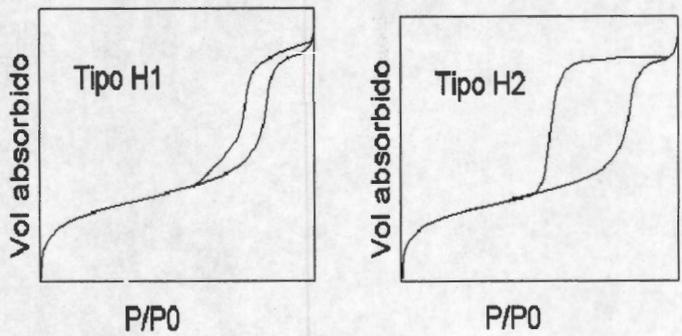


Figura 5.4 Isotermas de Langmuir de tipo VI.

#### 5.4.1.2. Tipos de Histéresis

Al llegar al punto de saturación el proceso de adsorción del gas se detiene y se inicia la desorción generalmente a presiones más bajas, la forma irregular de los poros genera un tipo de gráfica distinta a la obtenida por el proceso de

adsorción, a este fenómeno se le ha denominado histéresis. La IUPAC ha clasificado este fenómeno en 4 tipos, los primeros dos, son característicos de materiales con canales cilíndricos y la mayoría de los soportes y catalizadores presentan estos dos tipos de histéresis. Si estos canales cilíndricos son de tamaño y forma uniformes son del tipo H1 y si por el contrario tienen tamaño y forma distintos se dice que son del tipo H2.



Figuras 5.5 Ciclos de histéresis a) tipo H1 y b) tipo H2

Los materiales que forman aglomerados de partículas en forma de rendija, al igual que los cilíndricos, pueden ser de tamaño y forma uniformes H3 y no uniformes H4.

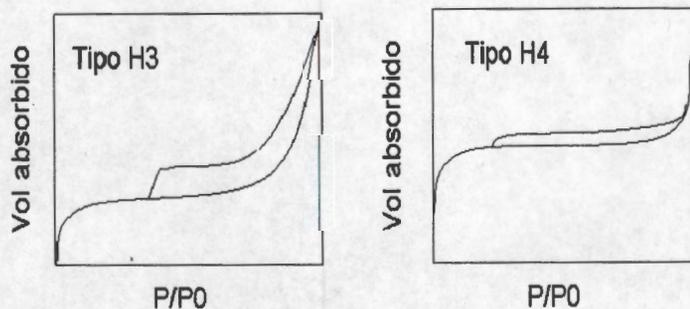


Figura 5.6 Ciclos de histéresis a) tipo H3 y b) tipo H4

En cuanto al volumen de poro, este puede calcularse de la cantidad de vapor adsorbido a la presión relativa cercana a uno. El volumen de nitrógeno líquido  $V_{liq}$  utilizado se obtiene de la transformación del volumen de nitrógeno vapor adsorbido ( $V_{ads}$ ) con la siguiente ecuación:

$$V_{liq} = \frac{P_a V_{ads} V_m}{RT} \quad \text{Ec. 12}$$

Donde  $P_a$ =presión atmosférica

$T$ = Temperatura ambiente

$V_m$ =volumen molar del adsorbato líquido (34.7 cm<sup>3</sup>/mol para N<sub>2</sub>)

Para la obtención de la distribución de tamaños de poro se utilizó el método BJH el cual consiste en medir la cantidad de nitrógeno desorbido para varios valores de presión relativa y determinar el  $V_{liq}$  para distintos valores de radio ( $a$ ) de poro determinado con las ecuaciones:

$$\delta(A) = 9.52 \left[ \log \left( \frac{P_0}{P} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 13}$$

$$a - \delta = 9.52 \left[ \log \left( \frac{P_0}{P} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ec. 14}$$

Donde  $\delta$  es el espesor de la capa de nitrógeno adsorbido.

La curva generada con la derivada del volumen de poro adsorbido con respecto al radio proporciona la curva de distribución de tamaños de poro [47].

#### 5.4.2. Difracción de Rayos X (DRX)

La identificación de fases cristalinas, la determinación de transiciones de fase y fenómenos de cristalización se realizaron por difracción de rayos X para polvos. El equipo utilizado fue un difractómetro SIEMENS D-500. Se empleó un ánodo de Cu, siendo la radiación la correspondiente a la transición CuK $\alpha$  con  $\lambda=0.15406$  nm. Los rayos X son una radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de los electrones de elevada energía o por transiciones electrónicas que se encuentran en los orbitales internos de los átomos. El intervalo de longitudes de estos comprende desde los 10<sup>-5</sup> Å hasta los 100 Å aproximadamente, pero la espectroscopia de rayos X se limita a la región de los 0.1 Å a los 25 Å. [48]. Los fundamentos de la técnica se basan en

la difracción de rayos X por los planos de un cristal, la cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal ya que al pasar los rayos por una muestra cristalina se presentan 3 casos: el primero, es que al pasar los rayos interactúen con la muestra analizada, el segundo caso, es que sean absorbidos y el tercero, es que pasen sin pérdida de energía cambiando solamente su dirección de movimiento. La distribución de estos rayos generalmente es discreta, es decir que hay regiones donde se concentran alternadas con regiones de intensidad aproximadamente nula y está relacionada con el orden espacial de los átomos que la produjeron. Los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones por lo que la posibilidad de que estas se superpongan de manera constructiva sería muy baja, sin embargo, el hecho de que en un cristal los átomos están ordenados de manera regular y repetitiva permite llevar a cabo la medición. La ley de Bragg [48], nos dice que al chocar un haz estrecho de radiación contra la superficie de un cristal forma un ángulo  $\theta$  y que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción con los átomos de este. La ecuación que representa estas condiciones es la siguiente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ley de Bragg Ec. 15}$$

Donde  $n = 1, 2, 3, \dots$

$\lambda$  es la longitud de onda del haz (Å)

$d$  es el espacio interplanar definido por medio de los índices de Miller

$\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente

El tamaño de los cristales puede determinarse utilizando la ecuación de Scherrer. Sin embargo, nos interesa obtener información cualitativa más que cuantitativa por lo que este parámetro no será calculado en este trabajo.

Esta técnica se utilizó primero con los soportes para verificar su cristalinidad, así como para saber si se había logrado reproducir la mesoestructura en el caso del material de sílice. Para el caso de los catalizadores preparados, se

utilizó esta técnica para determinar las fases cristalinas de los componentes activos, así como para verificar que no había crecimiento del tamaño de cristal. Cabe mencionar que si los cristalitas poseen un tamaño menor a 3 nm esta técnica no nos permitiría ver las fases en cuestión, ya que el equipo estaría fuera de intervalo de operación.

### 5.4.3 Espectroscopia de Reflectancia Difusa UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras  $WO_x$  se obtuvieron con un espectrofotómetro UV-Vis-Lambda 35 Perkin Elmer, provisto con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de polvos. Se analizó la región de 200-1100 nm (ultravioleta-visible) con la finalidad de obtener las señales correspondientes y llevar a cabo su análisis cualitativo y cuantitativo. Se analizó el porcentaje de reflectancia de la muestra en cuestión después de hacer una calibración con  $MgO_3$  (100% de reflectancia).

Los valores de reflectancia para cada muestra fueron tratados con la función de Kubelka-Munk [49], esta función se utiliza para relacionar la intensidad de la reflexión difusa de la muestra, con la intensidad de referencia así como con los coeficientes de absorción molar y el de dispersión, la siguiente ecuación es la función antes mencionada:

$$f(R'_\infty) = \frac{(1 - R'_\infty)^2}{2R'_\infty} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. 16}$$

Donde:

$$R'_\infty = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{MgO_3}}$$

$R_{MgO_3}$  es la reflectancia de referencia.

$R_{\text{muestra}}$  es la reflectancia difusa del material a estudiar.

k es el coeficiente de absorción molar.

s es el coeficiente de dispersión

Al graficar los valores obtenidos para la función de Kubelka-Munk contra longitud de onda se pueden obtener apreciaciones cuantitativas de la cantidad de especies que se tienen en esa muestra, además de que si ya han sido asignadas las señales de absorción, se puede obtener también información cualitativa. Mediante esta técnica se puede determinar el grado de interconexión entre los tetraedros u octaedros característicos del material en cuestión calculando el borde de absorción. La energía necesaria para promover un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es el borde de absorción o la energía de borde ( $E_b$ ). Esta energía aumenta a medida que los cristallitos se hacen más pequeños. La obtención de la energía de borde nos puede indicar el grado de dispersión del metal coordinado. Para obtener esta energía es necesario calcular el coeficiente de absorción ( $\alpha$ ) que esta dado por la ecuación 17:

$$\alpha \propto \frac{(h\nu - E_b)^\eta}{h\nu} \quad \text{Ec. 17}$$

Donde  $h\nu$  es la energía del fotón incidente.

$E_b$  es la energía de borde

$\eta$  es un coeficiente que depende de las transiciones provocadas por la absorción del fotón incidente.

De donde con un apropiado valor para  $\eta$  y graficando  $(\alpha h\nu)^{1/\eta}$  contra  $h\nu$  se puede trazar una línea recta que al interceptarla con el eje  $h\nu$  se obtiene la

energía de borde. Se ha demostrado que la energía obtenida de esta ecuación ajusta mejor a los valores reales cuando el coeficiente  $\eta$  es igual a 2. Sin embargo, el porcentaje de reflectancia difusa no puede ser usado directamente para obtener los valores del coeficiente de absorción, por que los coeficientes de dispersión contribuyen al espectro de reflectancia difusa. No obstante, los coeficientes de dispersión dependen débilmente de la energía por lo que la función de Kubelka-Munk ( $F[\%R]$ ) puede considerarse proporcional al coeficiente de absorción, dentro del pequeño intervalo donde se encuentran los valores característicos de las energías de borde. Por lo tanto la grafica de la ecuación 17a contra  $h\nu$  puede utilizarse para calcular estas energías:

$$[F(\%R) * h\nu]^{1/\eta} \quad \text{Ec.17a}$$

En adición, se puede calcular el número de vecinos más próximos obteniendo la pendiente de la recta o siguiendo el método propuesto por Webber y col. [50]. Este método consiste en obtener la energía de borde y sustituirla en la ecuación 17b que proviene de las muestras patrón:

$$N_w = 12.372 - 2.348 * E_b \quad \text{Ec. 17b}$$

Lo anterior nos dará información sobre el tamaño de las especies así como la dispersión de la fase activa sobre la superficie.

#### 5.4.4. Espectroscopia Raman

Los espectros Raman se obtienen al irradiar un material con una fuente láser de radiación monocromática visible o infrarroja. Durante este proceso, se registra el espectro de la radiación dispersada que tiene valores en el intervalo del 0.001% de la intensidad de la fuente. Por otra parte, la magnitud de los

desplazamientos Raman es independiente de la longitud de onda de excitación, por lo que no importa el tipo de fuente que irradió el haz de luz (pueden ser argón, criptón, helio/neón, láser de diodos, Nd/YAG, etc.).

La intensidad o potencia de un pico Raman normal, depende de forma compleja de la polarizabilidad de la molécula, de la intensidad de la fuente y de la concentración del grupo activo. Las intensidades Raman, generalmente son directamente proporcionales a la concentración de la especie. La teoría sobre espectros Raman incluye términos como campo eléctrico (E), amplitud de onda  $E_0$ , frecuencia del haz radiado ( $\nu$ ) y polarizabilidad ( $\alpha$ ) entre otros, por lo que tendremos principalmente análisis de momentos dipolares inducidos. La dispersión del haz, implica una distorsión momentánea de los electrones distribuidos alrededor de un enlace de la molécula seguida por la reemisión de la radiación cuando el enlace vuelve a su estado normal. En su forma distorsionada la molécula esta temporalmente polarizada, es decir desarrolla un momento dipolar inducido por lo que cada enlace tendrá momentos distintos.

La ecuación del momento dipolar para los desplazamientos de energía en un experimento Raman es:

$$m = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_{ex}t) + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\delta\alpha}{\delta r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ex} - \nu_v)t] + \frac{E_0}{2} r_m \left(\frac{\delta\alpha}{\delta r}\right) \cos[2\pi(\nu_{ex} + \nu_v)t]$$

Ec. 18

Donde  $\alpha_0$  es polarizabilidad del enlace

$r$  es la separación internuclear a un instante dado.

$\nu_{ex}$  frecuencia de excitación

$\nu_v$  frecuencia de vibración

$E_0$  Amplitud de la onda.

Los enlaces metal-oxígeno son activos en Raman, por lo que se usó este método para determinar las probables estructuras de las especies de W-O presentes en los soportes impregnados [48, 51].



---

Los espectros serán obtenidos a temperatura ambiente con una frecuencia del láser intermitente de 514.5 nm, potencia 10mW en el intervalo de 200 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **5.4.5. Activación del catalizador.**

La sulfuración del catalizador se realizó en un reactor pyrex con una mezcla de 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  (4 l/h). La rampa de temperatura fue  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ , hasta  $400^\circ\text{C}$ , temperatura a la que el catalizador permaneció durante 4 h. Después, la muestra se enfrió sin quitar el flujo de la mezcla 10%  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  y cuando se llegó a temperatura ambiente se eliminó el exceso de  $\text{H}_2\text{S}$  con un flujo de  $\text{N}_2$ . El catalizador se almacenó en un frasco en una atmósfera de argón para evitar contacto con el oxígeno de la atmósfera. La cantidad que se ocupará en la reacción se transfiere al lecho del reactor continuo.

#### **5.4.6. Evaluación catalítica**

La evaluación catalítica se llevó a cabo en continuo con un reactor diferencial para coleccionar datos y encontrar la constante de reacción, así como la velocidad de reacción intrínseca. El reactor continuo opera con DBT y flujo de hidrógeno, las condiciones de flujo son ajustadas para mantener la conversión menor al 15% para poder así, considerar reactor diferencial. Las bases teóricas para llevar a cabo la evaluación de la actividad catalítica se presentan en el apéndice A.

El reactor continuo se muestra en la figura 5.7:

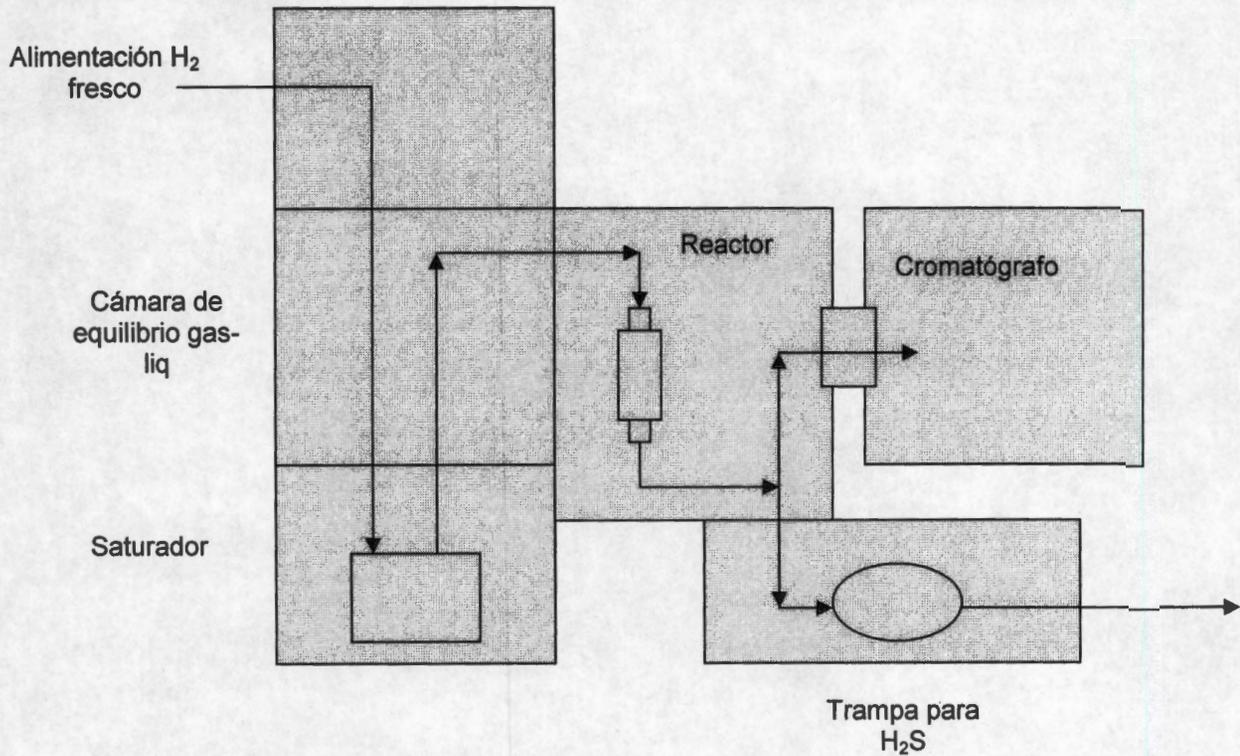


Figura 5.7 Esquema del reactor continuo PG01 de la UAM-Izt.

Para verificar que no se tengan efectos de transferencia de masa al calcular la velocidad de reacción así como la constante de velocidad de reacción, se hicieron cálculos teóricos de criterios relacionados a los fenómenos de transporte. Se calculó la energía de activación aparente ( $E_a$ ) y el valor teórico del índice de Mears ( $M_e$ ) [52], el cual relaciona la velocidad de reacción, con un flujo determinado, un tamaño de partícula y una temperatura de operación.

#### 5.4.7 Cálculos de los efectos de transferencia de masa

##### 5.4.7.1. Índice de Mears

Para un reactor empacado en régimen diferencial, Mears propone (Ec. 19) que sí el valor de la relación (Ec.19) es menor al 15%, entonces **no** existe control por transferencia de masa interfacial (difusión externa):

$$M_e = \frac{-r'_A \rho_b Rn}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad \text{Ec. 19}$$

Donde:

$M_e$  es el índice de Mears

$-r_A$  es la velocidad de reacción en estado pseudoestacionario

$\rho_b$  es la densidad del lecho empacado

$k_c$  = coeficiente de transferencia de masa

$C_{Ab}$  = concentración de A

Para poder estimar el coeficiente de transferencia ocupamos la correlación de Sherwood:

$$\bullet \text{ Sh} = 0.6 \text{ Re}^{(1/2)} \text{ Sc}^{(1/3)} \quad \text{Ec.20}$$

Asimismo, el número Sh esta definido como:

$$\bullet \text{ Sh} = k_c d_p / D_{AB} \quad \text{Ec.21}$$

El coeficiente de difusividad ( $D_{AB}$ ) del DBT en hidrógeno fue estimado por la correlación de Lennard-Jones [53] encontrando que toma un valor de 0.011  $\text{cm}^2/\text{s}$ . Con lo anterior es posible obtener valores para  $k_c$  y así calcular el índice de Mears.

#### 5.4.7.2. Energía de activación ( $E_a$ )

Esta se determina experimentalmente efectuando la reacción a diferentes temperaturas. Se calcula el logaritmo natural de la ecuación de Arrhenius obteniendo:

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad \text{Ec.22}$$

De donde puede verse que una grafica de  $k_A$  contra  $1/T$  debe ser una línea recta cuya pendiente es proporcional a la energía de activación. Este cálculo es además un criterio para decidir si las reacciones se encuentran dominadas por algún efecto de transferencia de masa.

#### 5.4.8. Análisis de reactivos y productos.

Para la identificación y cuantificación de productos y reactivos, las muestras tomadas durante las reacciones se analizaron en un cromatógrafo de gases Perkin-Elmer AutoSystem XL, equipado con detector de ionización de flama (FID) y una columna capilar Ultra 2 (Crosslinked 5% Ph Me Silicone). El cromatógrafo está conectado al sistema de muestreo para el reactor continuo, el cual es automático y toma muestras cada 15 minutos o menos según le sea requerido. Para el análisis de los cromatogramas, fue necesario preparar muestras patrón con una concentración conocida de los reactivos y principales productos de la reacción de HDS de DBT, con tal de ver los tiempos de retención tanto de productos como de reactivos.

DBT	10.4
BCH	4.43
CHF	4.88
BF	5.43
THDBT	10.18

Tabla 5.3 Tiempos de retención para las reacciones con DBT [min].

Los resultados anteriores nos permiten hacer el cálculo de conversiones, así como de las velocidades de reacción intrínsecas. Ver apéndice B



---

## Resultados



---

## **6.- Resultados.**

En esta sección se presentan primero los resultados de la caracterización de los soportes y después los resultados de la caracterización de materiales  $WO_x$  soportados, con una densidad de impregnación de 2.8 átomos de W/nm<sup>2</sup> y calcinados a 400°C. Posteriormente, se incluyen los resultados de los experimentos catalíticos en la HDS de DBT para catalizadores de NiW soportados, considerando una comparación en función del soporte empleado. Enseguida se agrega un estudio relativo a la optimización en la temperatura de activación de un catalizador seleccionado (NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>). Cabe señalar que se consideró conveniente en este capítulo discutir los resultados de pruebas específicas con un catalizador de referencia y las energías aparentes de activación calculadas para los experimentos realizados, con el fin de indicar la ausencia de control por efectos de transferencia de masa en éstos.

### **6.1.-Caracterización de los soportes.**

Se realizaron pruebas de caracterización por fisisorción de N<sub>2</sub>, reflectancia difusa en la región de UV-VIS y de difracción de rayos X para los soportes sintetizados en este trabajo.

#### **6.1.1.-Propiedades texturales por Fisisorción de N<sub>2</sub>**

##### **6.1.1.1.-Isotermas**

En las figuras 6.1a y 6.1b se presentan las isotermas de adsorción-desorción de los soportes de óxidos puros preparados por el método sol-gel (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> y TiO<sub>2</sub>) y por el método de ensamblado programado (SiO<sub>2</sub>). Estas muestras fueron analizadas con 0.1 g de muestra aproximadamente.

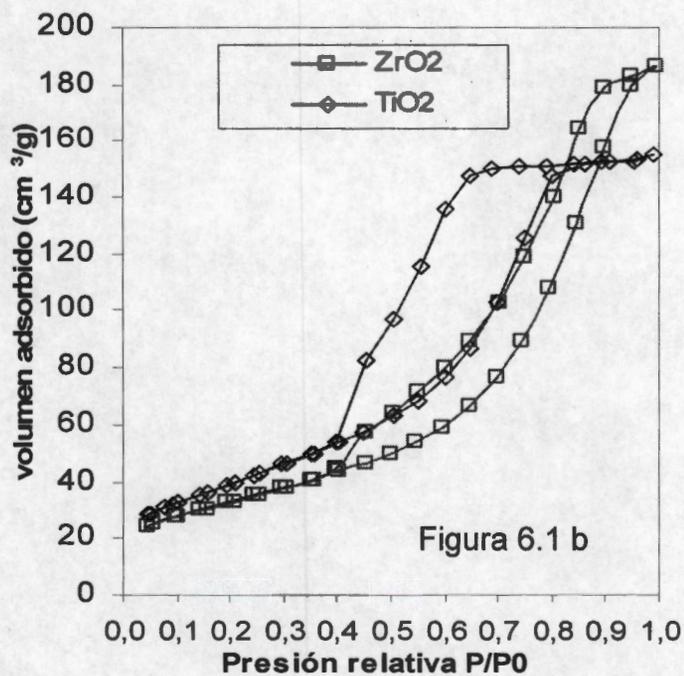
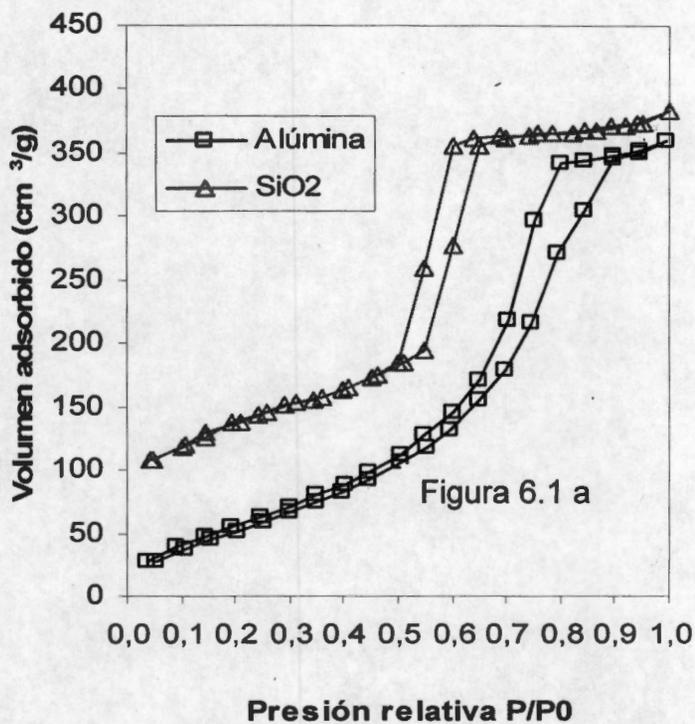


Figura 6.1a Isothermas de adsorción-desorción de N<sub>2</sub> de los soportes de óxidos puros de Aluminio y sílice. 6.1b Isothermas de los óxidos de titanio y circonio. Las muestras fueron calcinadas a 500°C con excepción de la de sílice que fue calcinada a 550°C.

En las figuras 6.1 a y b se observa que las cuatro isothermas de adsorción son de tipo 4, esto indica que son sólidos mesoporosos [47]. La región de condensación capilar inicia primero en la sílice en  $P/P_0 \approx 0.55$  y en  $P/P_0 \approx 0.65$  para la alúmina, lo que sugiere que esta última tendrá un volumen de espacios vacíos más grande que la de  $\text{SiO}_2$ , indicando que la alúmina tendrá mesoporos de mayor tamaño.

Para los soportes de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  esta región se encuentra aproximadamente en el mismo valor de presión relativa  $P/P_0 \approx 0.6$ , esto revela que el volumen adsorbido por los dos materiales será aproximadamente el mismo, sin embargo el pequeño desfaseamiento en la cantidad de  $\text{N}_2$  adsorbido desde el inicio de la curva sugiere que la zirconia posee un mayor volumen de espacios vacíos. Por otra parte la cantidad total de  $\text{N}_2$  absorbido es aproximadamente la mitad de lo reportado para las muestras de alúmina o sílice por lo que su área deberá ser más pequeña. Las isothermas de desorción que se obtuvieron fueron sólo de 2 tipos distintos de histéresis. El Tipo H1 lo presentan la alúmina, la zirconia y la  $\text{SiO}_2$  esto indica que son sólidos que tienen canales cilíndricos cercanos de tamaños y formas uniformes. Podemos decir que el ciclo de histéresis de la muestra de sílice se ajusta mucho mejor al modelo H1 lo que nos da idea de una estructura mesoporosa mejor definida. El tipo H2 es indicativo de materiales con canales cilíndricos, pero de tamaños y formas no uniformes y sólo lo presentó la muestra de titania.

Los resultados de los materiales de óxidos mixtos preparados por el método sol-gel se presentan en la figura 6.2. Para estas muestras se tomaron 0.05 g de soporte:

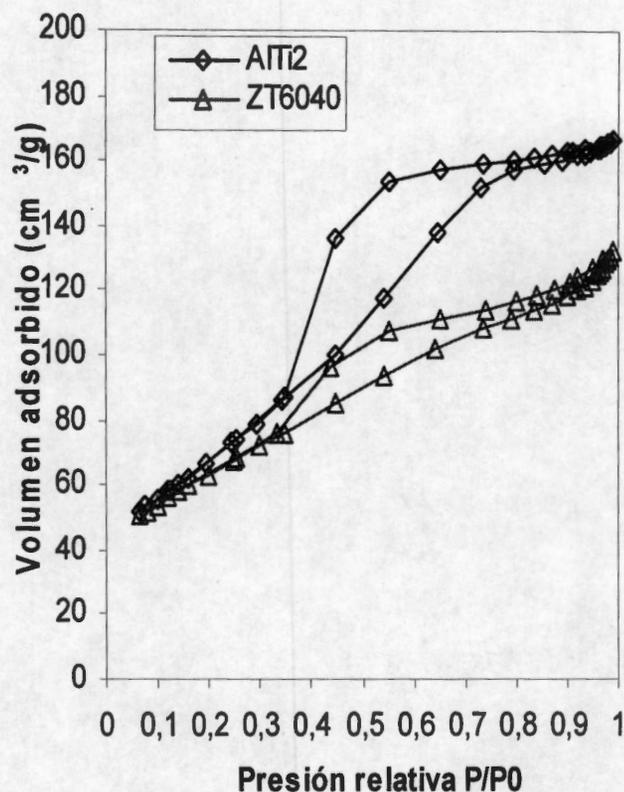


Figura 6.2 Isothermas de adsorción-desorción de las muestras de óxidos mixtos AITi2 y ZT6040 calcinadas a 500°C

Se aprecia que las isothermas de adsorción son del tipo IV y que los dos materiales inician la condensación capilar aproximadamente a las mismas presiones relativas ( $P/P_0 \approx 0.45$ ). Sin embargo, este periodo para la muestra de ZT6040 termina en valores 30% más bajos que para la AITi2, esto nos indica que el volumen de espacios vacíos será más grande en la AITi2. En estos dos materiales los ciclos de histéresis son del tipo H1, lo que confirma la mesoporosidad de estos sólidos y que tienen una estructura más o menos homogénea en cuanto a la distribución de los canales cilíndricos.

### 6.1.1.2.-Distribución de tamaños de poro

Las figuras 6.3a y 6.3b nos muestran la distribución de tamaños de poro para los soportes preparados, de ellas obtendremos una mejor idea de la textura de los materiales.

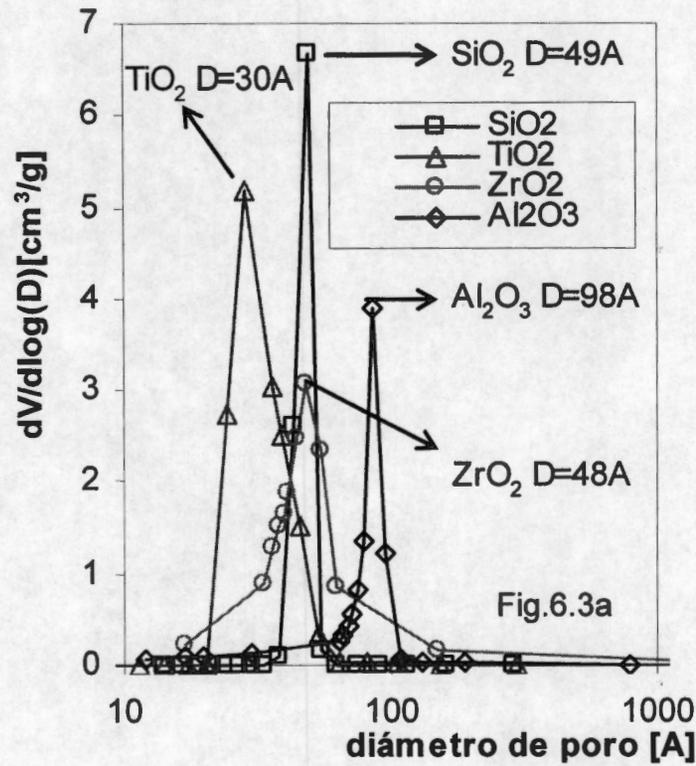


Figura 6.3a Distribución de tamaños de poro para los soportes puros

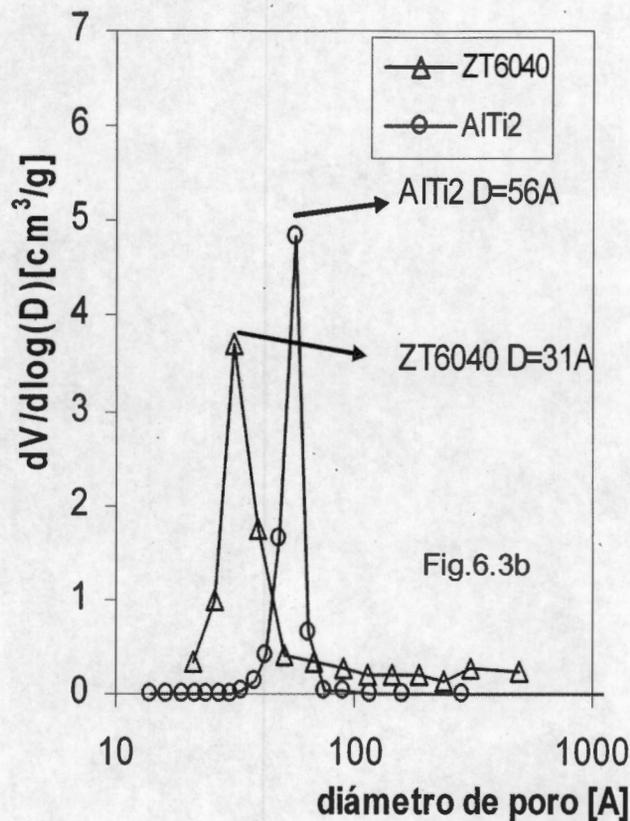


Figura 6.3b Distribución de tamaños de poro para los soportes mixtos.

Las figuras 6.3a y 6.3b muestran las distribuciones de diámetro de poro de tipo unimodal para las 6 muestras, sin embargo, sus tamaños de poro promedio se encuentran en valores distintos así como sus valores máximos. Los tamaños de mayor incidencia los encontramos en 30, 48, 49 y 98 Å para la titania, la zirconia, sílice y alúmina respectivamente; en los óxidos mixtos los máximos se encuentran en 31 Å para la ZT6040 y en 56 Å para la muestra de AlTi2.

### 6.1.1.3 Áreas superficiales

En la tabla 6.1 se resumen las propiedades texturales de todas las muestras.

Soporte	$S_{\text{BET}} \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$	$V_p \text{ cm}^3/\text{g}$	TPP [Å]
$\text{Al}_2\text{O}_3$	220	0.85	98
$\text{TiO}_2$	41	0.10	30
$\text{ZrO}_2$	65	0.14	49
$\text{SiO}_2$	380	0.50	50
AlTi2	264	0.80	55
ZT6040	211	0.32	38

Tabla 6.1 Propiedades texturales de los soportes calcinados a 500°C

Las áreas obtenidas para los diferentes soportes, evidencian altas áreas superficiales de los soportes mixtos AlTi2 y ZT6040 en comparación con los óxidos puros. Aunado a esto se puede ver como el material de AlTi2 presenta la mayor área superficial ( $S_{\text{BET}}=264 \text{ m}^2/\text{g}$ ) de todos los óxidos preparados por el método sol-gel superando a la alumina casi en un 20%. Por otra parte los volúmenes de poro de las muestras  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y AlTi son prácticamente iguales a diferencia de la muestra de  $\text{TiO}_2$  que tienen un volumen de poro por debajo de las dos primeras. Se puede apreciar además que los tamaños de poro promedio de los materiales abarcan un amplio intervalo, con excepción de la alumina, todos los promedios están por debajo de 55 Å, lo que indica que todos ellos se encuentran en el intervalo deseado para soportar las fases activas.

Todos los materiales presentaron isotermas de tipo IV indicando que poseen mesoporos, estos resultados coinciden con valores de área superficial y de distribución de tamaños de poro publicados antes [25,26,34,46]. El método de síntesis por ensamblado programado optimizado, es capaz de generar una



distribución de tamaños de poro unimodal mucho más estrecha para el soporte de  $\text{SiO}_2$  que la reportada por el autor [46].

Los ciclos de histéresis mostrados por los materiales preparados por sol-gel nos indican que este método induce estructuras de tipo cilíndrico homogéneas en el 80% de los óxidos metálicos sintetizados por este método (excepción titanía).

### 6.1.2. Difracción de rayos X (DRX)

#### 6.1.2.1. DRX de los óxidos puros.

La figura 6.4 presenta el difractograma de rayos X obtenido de la muestra de óxido de aluminio. La ficha JCDPS10-0425 correspondiente a la fase gamma de la alumina se comparó con el espectro obtenido de la muestra. Se pueden apreciar 3 reflexiones en ángulos  $38^\circ$ ,  $46^\circ$  y  $68^\circ$ , que coinciden con el ancho de tamaño de cristalito de la ficha antes mencionada, por lo que se concluye que este material es  $\gamma$ -alúmina.

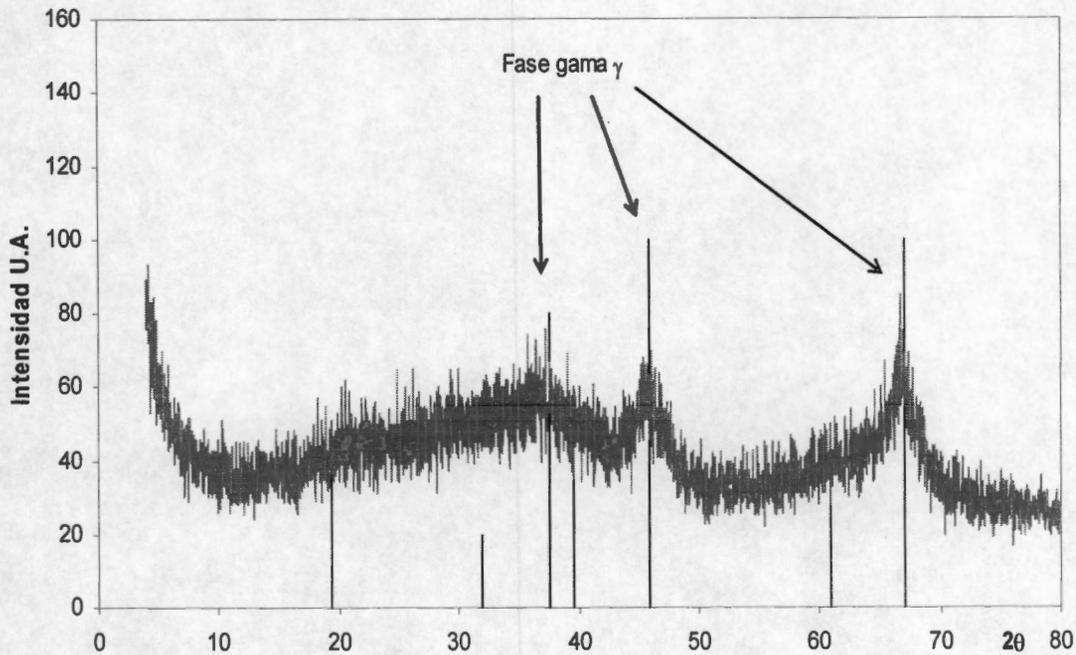


Figura 6.4 Difractograma de rayos X obtenido para la muestra preparada por sol-gel de  $\text{Al}_2\text{O}_3$



El espectro obtenido de la muestra de óxido de titanio se comparo con las fichas cristalográficas de la fase anatasa JCPDS 21-1272 y de la fase rutilo JCPDS 21-1276 encontrando reflexiones características de las dos fases cristalinas. Probablemente, la presencia de estas dos fases se debe a la temperatura de calcinación de las muestras. Se ha reportado que las muestras de titania que son calcinadas por abajo de 400°C solo presentan reflexiones de la fase anatasa y que a partir de 400°C esta se empieza a transformar en rutilo, que es termodinámicamente la más estable [55]. Además, se sabe que el rápido cambio de la fase anatasa a rutilo genera un crecimiento de cristal acelerado lo cual provoca una pérdida de área superficial, lo cual coincide con los resultados de la tabla 6.1 donde se observa que esta muestra es la de área superficial menor.

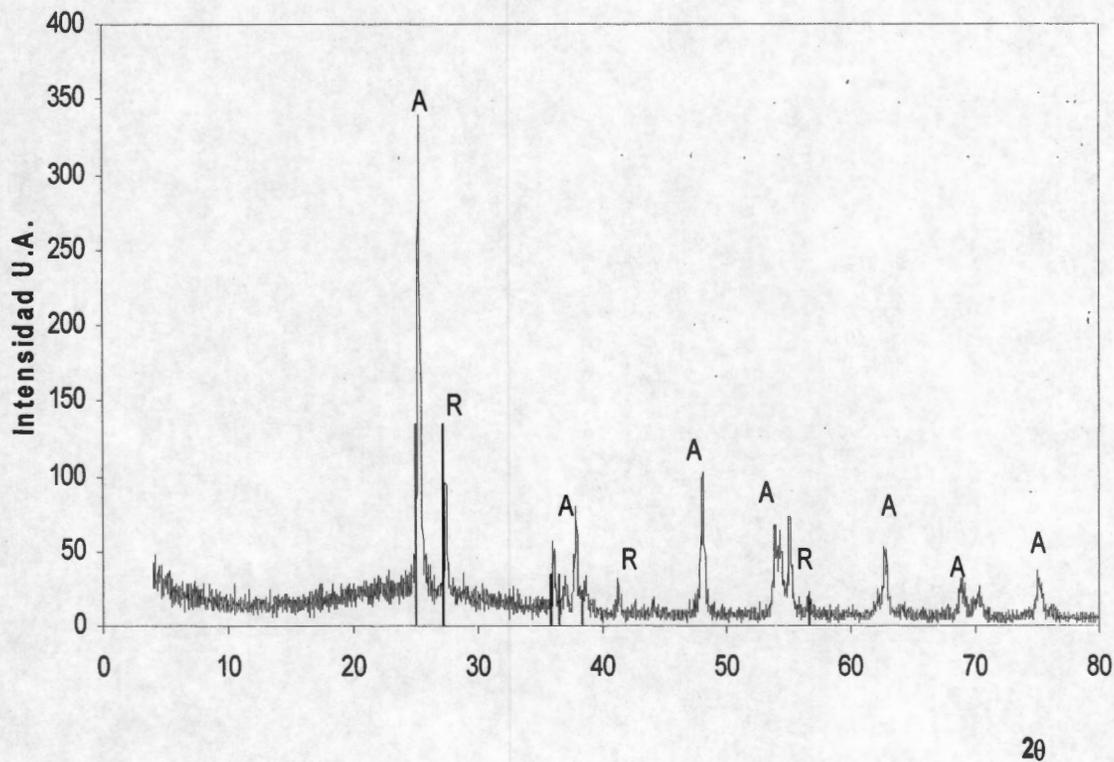


Figura 6.5 Difractograma de rayos X obtenido para la muestra preparada de  $\text{TiO}_2$  calcinada a 500°C. A fase anatasa R fase rutilo

En la figura 6.6 se presenta el espectro de DRX obtenido para la muestra de óxido de zirconia. Al compararlo con las fichas JCPDS 24-1165 y 14-0534 de las fases monoclinica y tetragonal respectivamente, encontramos que las reflexiones corresponden a las 2 fases. Se sabe que la fase termodinámicamente más estable es la monoclinica (badeleyita), esta se obtiene por abajo de 1170°C. En algunos casos ha sido encontrado que las muestras presentan reflexiones de fase tetragonal a temperaturas de hasta 500°C sin embargo, la presencia de este pico no se atribuye al tratamiento térmico. Algunos autores [56,57] mencionan que la obtención de las fases tetragonal y cúbica a bajas temperaturas, se debe a la presencia de algunos iones metálicos en las sales precursoras y estos estabilizarían la estructura, provocando que las reflexiones de estas fases puedan ser detectadas por DRX.

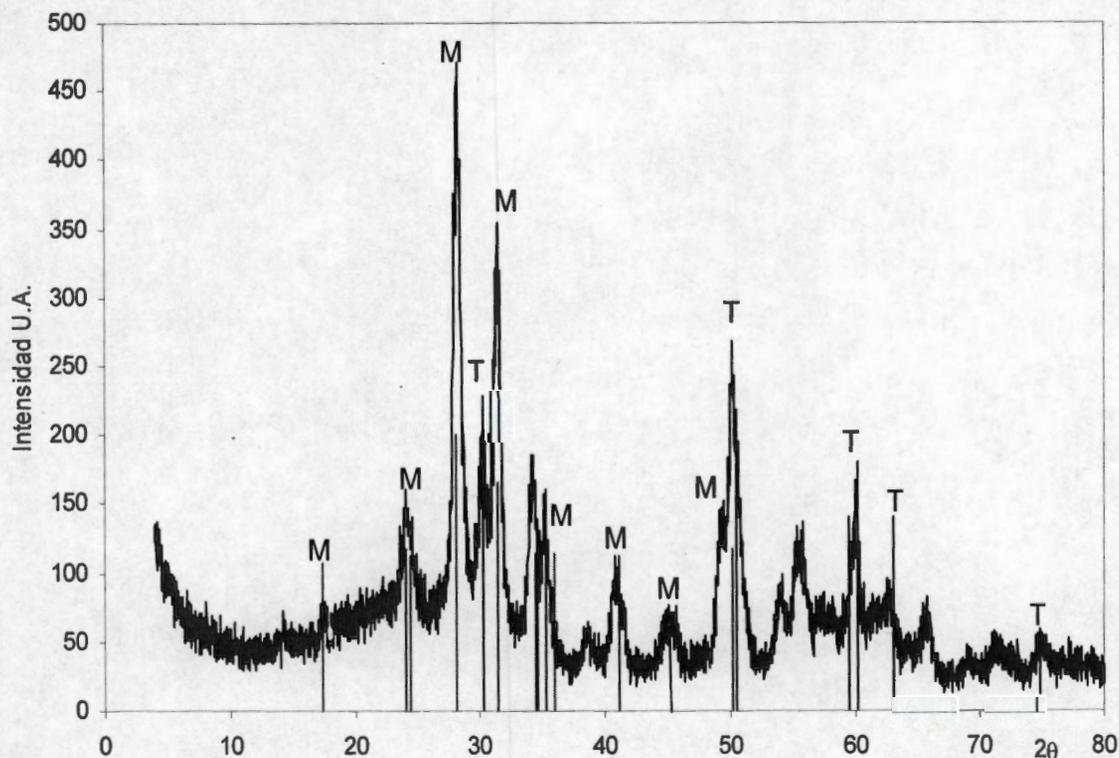


Figura 6.6 Difractograma de rayos X obtenido para la muestra preparada de  $ZrO_2$  calcinada a 500°C M monoclinica T tetragonal

Para el material de sílice preparado por el método de ensamblado programado la literatura reporta [57] que los materiales que tienen una estructura definida,

producen 3 reflexiones en ángulos de entre  $0.9^{\circ}$ - $1.05^{\circ}$ ,  $1.54^{\circ}$ - $1.76^{\circ}$  y  $1.76^{\circ}$ - $2.02^{\circ}$ . Para la muestra de sílice preparada (figura 6.7), la reflexión con mayor intensidad fue obtenida en  $2\theta=1.3^{\circ}$  y la segunda en  $2\theta=2.2^{\circ}$ .

Cabe señalar que la obtención de este material se llevó a cabo a condiciones ligeramente diferentes a las publicadas por Zhao y col. [46] En particular, el cambio en el tiempo de agitación provoca que el material presente una distribución de tamaños de poros unimodal mejor definida que la que el autor reporta. Además, la reflexión se obtuvo con una mayor intensidad. Por otra parte, se obtiene un ensanchamiento de la señal de  $2\theta=2.2^{\circ}$  lo que indicaría que se está mejorando el grosor de pared de la estructura. No obstante, en algunos estudios [58] se propone que esta segunda reflexión ( $2\theta=2.2^{\circ}$ ) se debe a que la estructura está empezando a colapsarse. Esto podría interpretarse también como que las paredes más delgadas se pierden y solo quedan las de espesores mayores.

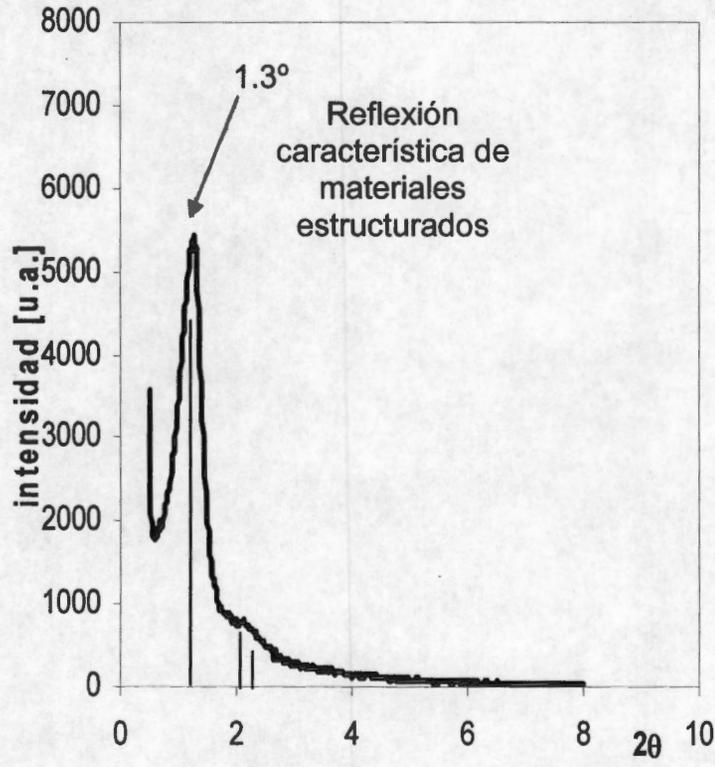


Figura 6.7 6 Difractograma de rayos X a bajo ángulo para la muestra de sílice  $\text{SiO}_2$  calcinada a  $500^{\circ}\text{C}$

### 6.1.2.2. Difracción de Rayos X de los óxidos mixtos.

En el espectro de la muestra de ZT6040 (figura 6.8) puede observarse una ligera reflexión en  $2\theta = 31^\circ$  que podría atribuirse a que la fase tetragonal de la zirconia esta creciendo, este resultado concuerda con lo reportado por Zou y col [44]. Este estudio indica que los materiales son amorfos, lo que sugirió una alta interacción entre los óxidos metálicos.

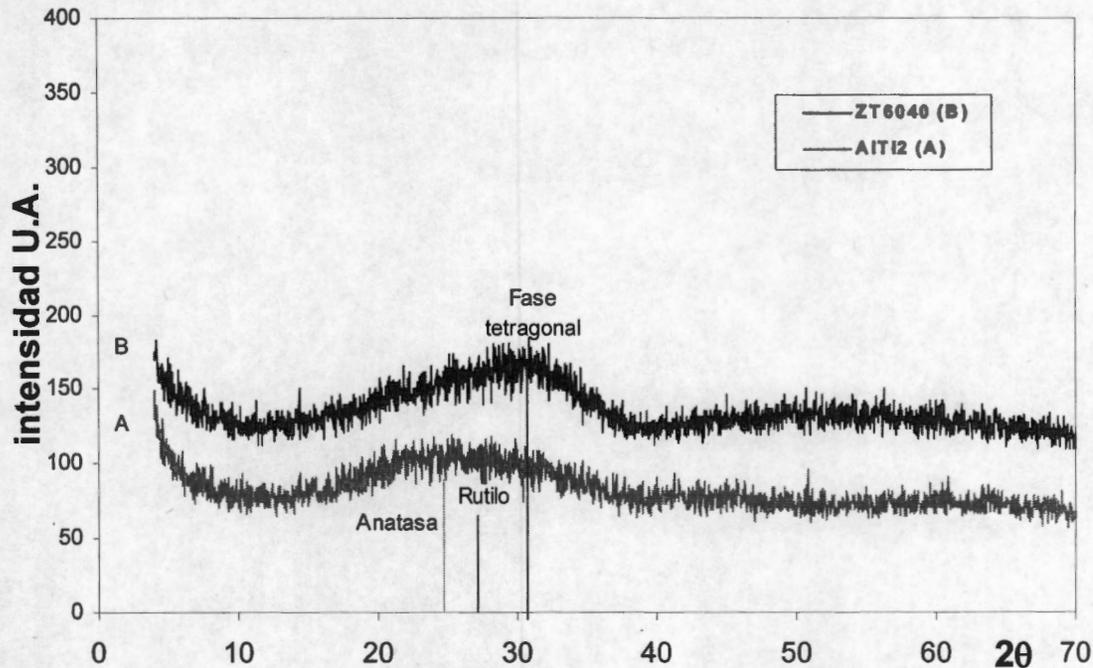


Figura 6.8 Difractograma de rayos X de las muestras de óxidos mixtos A) AlTi2 y B) ZT6040 calcinados a 500°C.

Lo anterior puede deberse a varias causas, donde las más importantes serian:

- Que las fases cristalinas presentes en lo materiales sean de tamaños menores a 3 nm y esta técnica no los detecta (máxima resolución del equipo).
- Que las fases cristalinas no estén segregadas y que por el contrario en los materiales si se estén formando fases mixtas.

El análisis de DRX, permitió encontrar las fases cristalinas características de los sistemas puros y espectros amorfos de los materiales AlTi2 y ZT6040.

### 6.1.3. Espectroscopia de Reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS)

Esta técnica da información cualitativa y cuantitativa de los sólidos. En primer término es posible conocer el grado de coordinación de los metales de transición y por ende, su estructura. Enseguida, mediante un cálculo apropiado se puede extraer información relativa a la energía de brecha de los materiales. Esto permite asociar esta información con el número de próximos vecinos al metal de transición. En consecuencia se puede deducir el tamaño de las especies óxidos. La ecuación de Kubelka-Munk representada como función del porcentaje de reflectancia contra  $\lambda$  refleja la coordinación de los materiales. Los espectros de los soportes libres de titania se presentan en la figura 6.9.

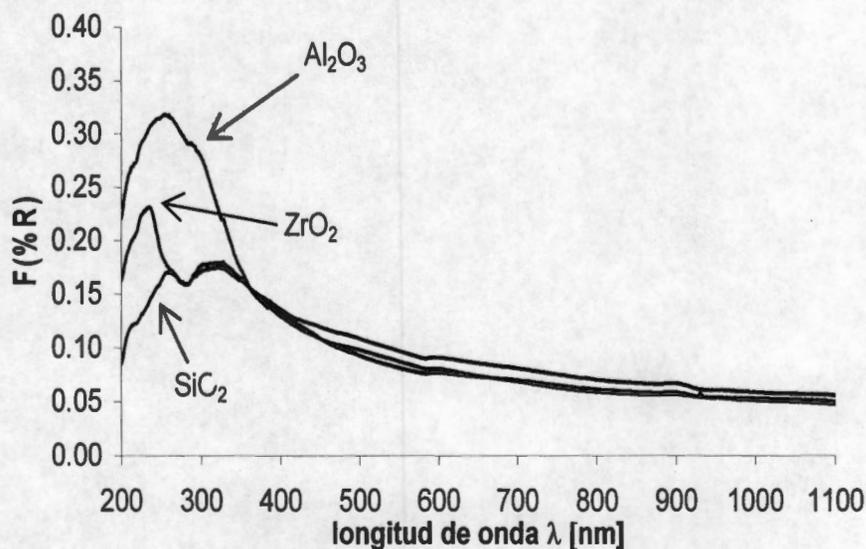


Figura 6.9 Espectros de reflectancia difusa para los soportes de  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$  y  $TiO_2$  calcinados a  $500^\circ C$ .

Se puede apreciar que los 3 soportes presentan dos intervalos de absorción bien definidos, el primero se encuentra entre 200 y 284 nm y el segundo entre 284 y 400 nm, estas bandas de absorción generalmente se han asignado a las transferencias de carga entre los átomos del metal y el oxígeno del arreglo cristalino. Estas dos bandas se atribuyen a 2 especies de coordinación diferente: la tetraédrica y la octaédrica respectivamente. Sabemos que la

---

alúmina, presenta una cantidad ligeramente mayor de iones  $\text{Al}^{3+}$  en coordinación octaédrica [30] por lo que la banda asignada a esta especie debería ser la más intensa. No obstante la banda que se encuentra entre 200 y 284 es de mayor intensidad, lo que sugiere que las especies tetraédricas están en una proporción 10% mayor que las especies octaédricas. Esto, debido tal vez al método de preparación.

Para la zirconia, la primera banda de transferencia de carga correspondiente a las especies  $\text{Zr}^{+4}$  de coordinación 4 con simetría tetraédrica debería ser la más intensa [18]. Los resultados obtenidos para esta muestra confirman lo anterior ya que podemos observar que la banda de transferencia de carga relacionada a las especies tetraédricas es 25% más intensa que la de las especies octaédricas.

Para el  $\text{SiO}_2$  el espectro de absorción presenta bandas de intensidad aproximadamente iguales por lo que podemos decir que las coordinaciones tetraédricas y octaédricas se encuentran en cantidades equivalentes. A pesar de esto, se sabe que los silicatos ( $\text{SiO}_4$ ) están enlazados a 4 átomos de oxígeno en coordinación tetraédrica. Es de considerar que una estructura en la que la red cristalina es repetitiva puede llegar a que su distribución de tetraedros forme cavidades cúbico octaédricas que tienen un gran intercambio de iones [18]. Estas cavidades podrían estar incrementando la intensidad de la banda asignada a las especies octaédricas, provocando esta aparente igualdad en las bandas de transferencia de carga.

En la figura 6.10 se presentan los espectros de absorción obtenidos de los materiales que tienen óxido de titanio:

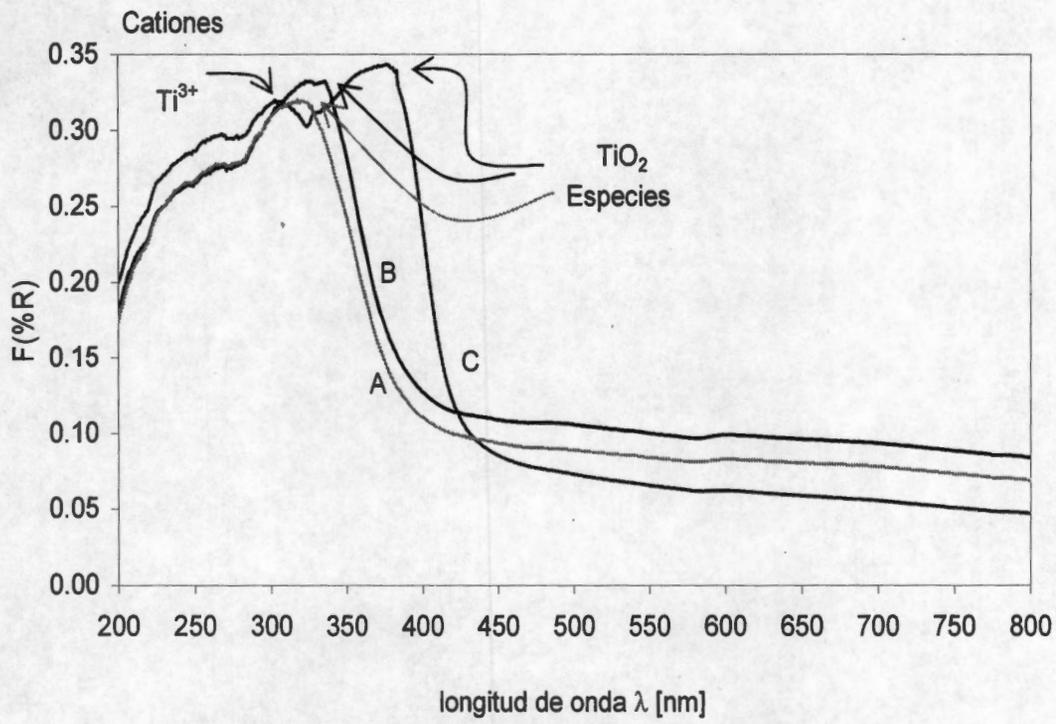


Figura 6.10 Espectros de reflectancia difusa para los soportes calcinados a 500°C con base en óxido de titanio A)ZT6040 B)AlTi2 C)TiO<sub>2</sub>.

Se sabe que el TiO<sub>2</sub> presenta generalmente coordinación octaédrica, por lo que la banda situada entre 284 y 400 nm debería ser más intensa. En la figura 6.10 se aprecian bandas de transferencia con máximos en 270, 310, 340, 350 y 400 nm. Los tres materiales presentan la primera banda de 270 nm en tanto que, las muestras de los óxidos mixtos tiene una segunda banda que esta desplazada hacia la derecha conforme aumenta el porcentaje de TiO<sub>2</sub>. De manera cualitativa las especies de TiO<sub>2</sub> de coordinación octaédrica disminuyen a medida que el porcentaje en peso de este óxido disminuye en la muestra. Si el soporte de óxido de titanio representa el 100%, la de AlTi<sub>2</sub> tendría 50% de TiO<sub>2</sub> en peso y la de ZT6040 solo 40% en peso de TiO<sub>2</sub>, esto se puede relacionar casi de manera lineal con la intensidad de las bandas de absorción. El espectro de la muestra de TiO<sub>2</sub> presenta una banda adicional en 310 nm. Esta puede atribuirse a dos especies de coordinación octaédrica, pero de estado de oxidación distinto. Se han encontrado algunas especies de formula



---

$Ti_nO_{2n-1}$  donde  $n$  va de 3 a 10, donde el estado de oxidación del titanio es  $3+$ , estas especies se pueden formar cuando en el arreglo estructural se tienen vacíos de oxígeno [18]. Según lo anterior la banda que está entre 284 nm y 325 nm la asignaremos a las especies de  $Ti^{3+}$  de coordinación octaédrica.

La banda situada en 400 nm, presenta un corrimiento hacia longitudes de ondas menores, provocado tal vez por la desaparición del hombro correspondiente a las especies  $Ti^{3+}$  en los soportes mixtos.

## **6.2. Caracterización de los catalizadores ( $WO_x$ )**

En esta sección presentaremos los resultados de las pruebas de caracterización por DRX, DRS y espectroscopia Raman a las que fueron sometidos los materiales de  $WO_x$  soportados, de acuerdo a lo descrito en la sección de desarrollo experimental (sección 5 Pág. 45).

### **6.2.1 Difracción de rayos X (DRX)**

Uno de los problemas que tienen los materiales preparados con  $SiO_2$  reside en la baja interacción con los precursores de  $WO_x$  o  $MoO_x$ . Por consiguiente los catalizadores no presentan una buena dispersión. Así que sabiendo esto y para tener un espectro en el que se pudieran observar reflexiones, correspondientes a cristales de trióxido de tungsteno, se analizó primero la muestra de  $WO_x/SiO_2$ . La temperatura y/o el tiempo de calcinación también juegan un papel importante en la formación de estos cristales de trióxido de tungsteno por lo se realizó una prueba extra para poder observar la presencia de reflexiones de  $WO_3$ ; en esta prueba se tomó  $AlTi_2$  impregnada con MTA y se calcinó por 22 horas. Se eligió este híbrido ya que no presenta fases cristalinas de los óxidos que lo conforman, y se puede verificar fácilmente el crecimiento de los cristales del trióxido de tungsteno.

Los espectros de DRX de los catalizadores soportados en  $SiO_2$  y  $AlTi_2$  calcinada por mayor tiempo se presentan en la figura 6.11:

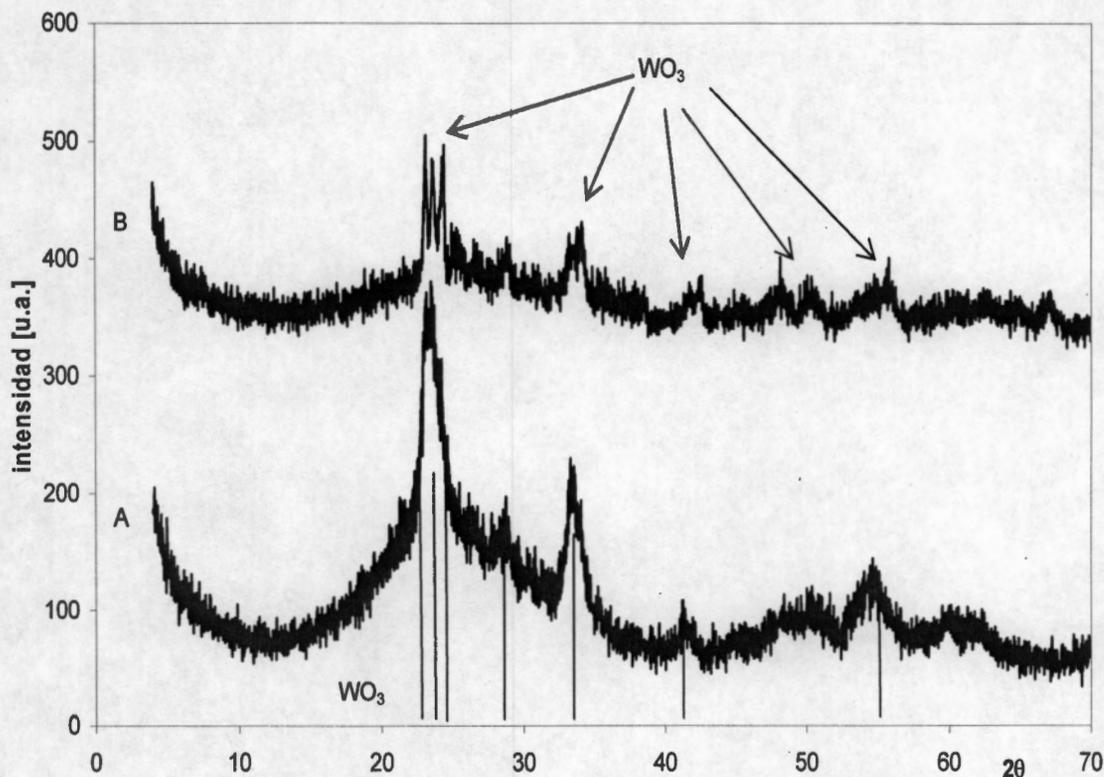


Figura 6.11 Espectros de DRX de los catalizadores A= WO<sub>3</sub>/AlTi<sub>2</sub> B= WO<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> y calcinados a 400°C.

Tomando como referencia el patrón de difracción del trióxido de tungsteno de la base de datos de la JCPDS, podemos darnos cuenta que las reflexiones obtenidas en las dos muestras se ajustan a éste, como se muestra en la figura 6.11. Se observa que en el material WO<sub>x</sub>/AlTi<sub>2</sub> las reflexiones características del WO<sub>3</sub> están más definidas indicando cristales de mayor tamaño. En la muestra de WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> se puede ver que estas reflexiones se traslapan de donde se deduce que los tamaños de cristal son menores en este material. La aparición de la especie WO<sub>3</sub>, muestra que la calcinación inicial es un parámetro muy importante y que una muestra en la se obtengan las reflexiones del trióxido de tungsteno, se puede relacionar con cristales de ese óxido de tamaño mayor a 3 nm, lo que puede conducir a baja dispersión de esta fase sobre la superficie de los soportes.

En la figura 6.12 se presentan los difractogramas de los catalizadores soportados en los materiales amorfos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{AlTi}_2$  y  $\text{ZrTi}_2$ .

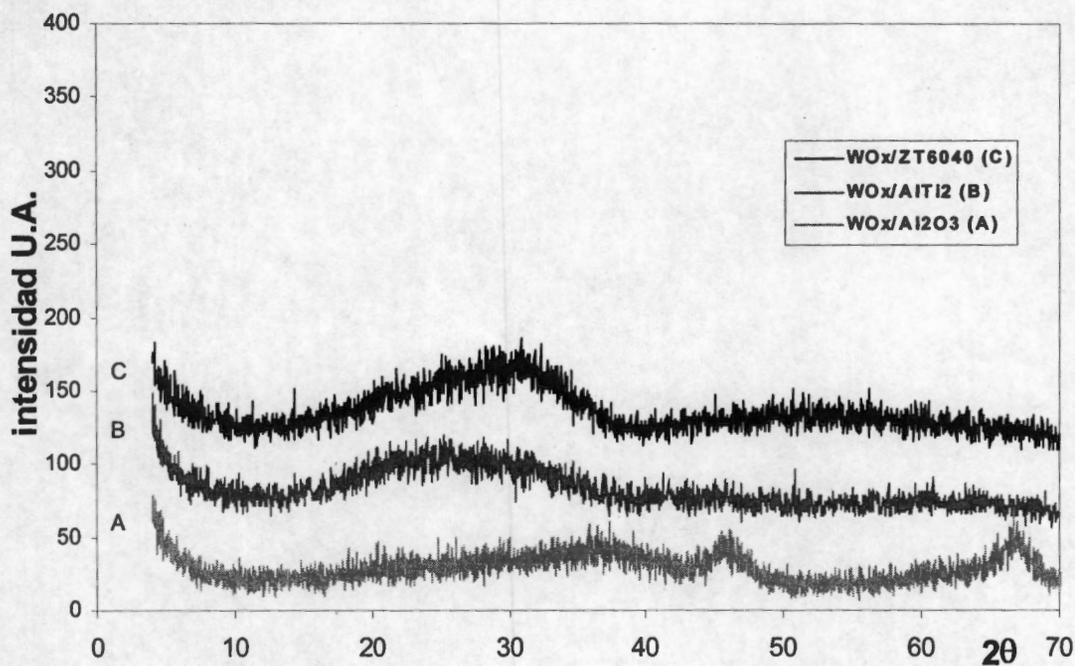


Figura 6. 12 E espectros de D RX de l os c atalizadores  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_x/\text{AlTi}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{ZrTi}_2$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas.

Es evidente que ninguno de los difractogramas presenta las reflexiones características del  $\text{WO}_3$ , ni de alguna de las fases individuales de los óxidos puros, por lo que diremos que las muestras B y C de los materiales  $\text{WO}_x/\text{soporte mixto}$ , se conservan amorfas. Vemos además que la muestra de  $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$  sigue presentando las reflexiones de la fase gamma de la alúmina. En los tres casos probablemente los cristales de  $\text{WO}_3$  podrían estar presentes en tamaños menores a 3 nm y por ende, con alta dispersión.

Para el caso de los catalizadores soportados en titania y zirconia (figura 6.13.), presentaremos sus difractogramas con el espectro de su correspondiente soporte para poder realizar la comparación de los dos espectros.

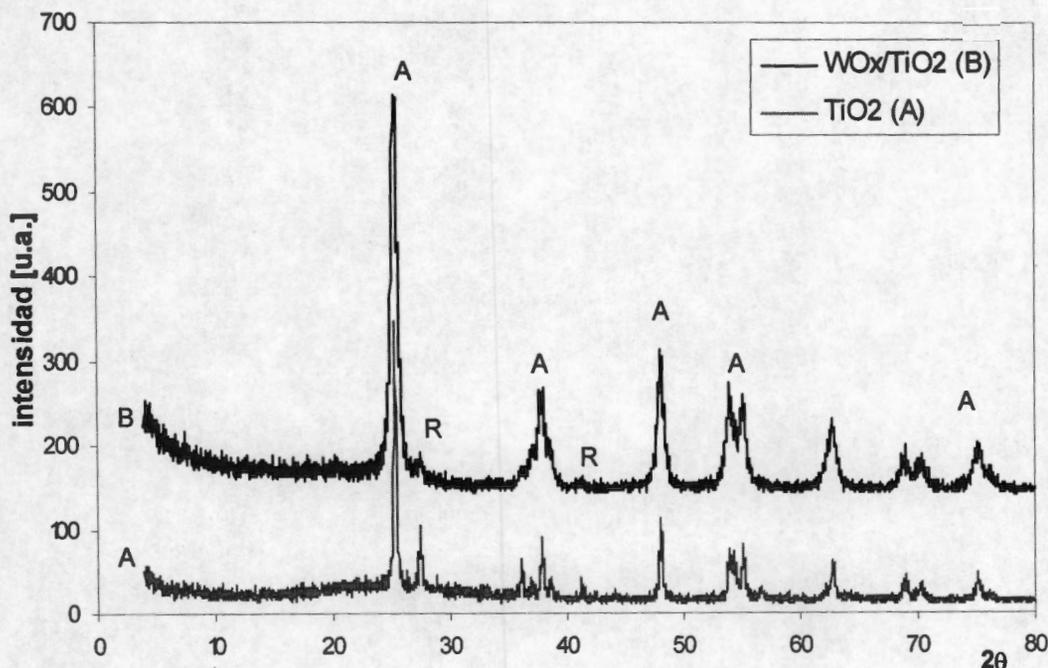


Figura 6.13 Espectros de DRX del catalizadores A)  $WO_x/TiO_2$  y su soporte antes de la impregnación y correspondiente calcinación a  $400^\circ C$  por 4 horas.

Se pueden ver algunas modificaciones en el espectro del catalizador  $WO_x/TiO_2$  con respecto al difractograma A correspondiente al soporte (figura 6.5). En este, se aprecia que las reflexiones correspondientes a la fase rutilo están perdiendo casi toda su intensidad y además la distancia a media altura crece, lo que indica una disminución en el tamaño de los cristales. Esto podría deberse a un reacomodo de la red del soporte. Así, una parte de la fase anatasa que se había convertido en rutilo por el tratamiento térmico, se recupera dada la reversibilidad de esta transformación. Estas observaciones concuerdan con el hecho de que las reflexiones correspondientes a la fase anatasa crecen sensiblemente.

En cuanto al espectro de la zirconia presentado en la figura 6.14 vemos diferencias en las intensidades correspondientes a la reflexión de la fase tetragonal, esta se incrementa en un 40% aproximadamente, esto está de acuerdo con lo reportado por la literatura [60,61]. El poner el óxido de



tungsteno desfavorece la sinterización y refuerza el comportamiento ácido del soporte, por la ligera reducción de las especies  $WO_x$ . Asimismo puede verse una disminución de la fase monoclinica lo cual concuerda con lo anterior.

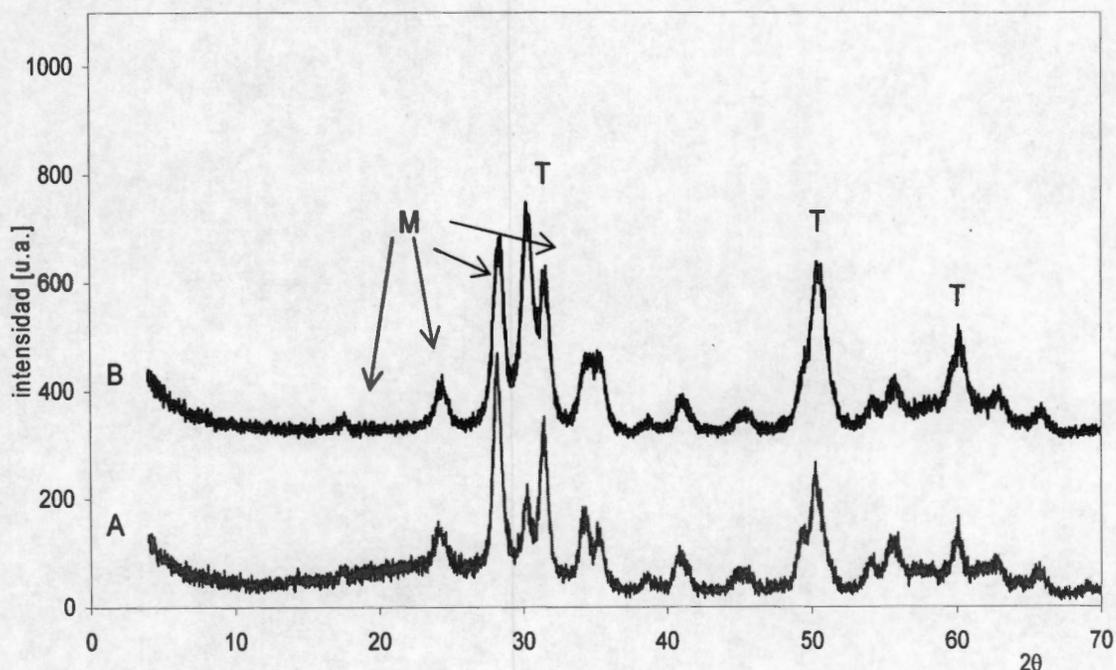


Figura 6.14 Espectros de DRX de las muestras A)  $ZrO_2$  y B)  $WO_3/ZrO_2$  y calcinadas a  $400^\circ C$ .

Los resultados de DRX de este trabajo, confirman que los patrones de difracción de los soportes no se modifican de manera sustancial con el método de preparación utilizado para fabricar los catalizadores, conservándose casi intactas las fases cristalinas de los materiales. La modificación detectada para el catalizador  $WO_x/TiO_2$  podría deberse a que la presencia del W estabilizaría la fase anatasa, como en el caso de la zirconia en donde se estabiliza la fase tetragonal. Asimismo, se confirmó que ninguna de las muestras presenta reflexiones correspondientes a la ficha cristalográfica del  $WO_3$ . La sensibilidad de esta técnica podría no permitir la detección de cristales menores a 3 nm, por lo que apoyar esta técnica con otras sensibles a tamaños inferiores resulta relevante.

### 6.2.2 Espectroscopia de Reflectancia difusa en la región UV-visible (DRS)

El análisis de DRS permite deducir la coordinación del átomo de tungsteno y el tipo de especies que se forman después de la calcinación. Según la literatura [31,59] en los catalizadores de Ni-Mo(W)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el espectro se puede dividir en 3 regiones. La región 1 comprende de los 200 hasta los 380 nm y corresponde a la transferencia de carga del O<sup>2-</sup> → W<sup>6+</sup> en coordinación tetraédrica, la región 2 inicia en 380 y va hasta los 450 nm, este intervalo es asignado a las especies octaédricas del Ni<sup>2+</sup> mismas que tienen un máximo de absorción en aproximadamente 410 nm. Por último la región 3 del espectro entre los 450 y 800 nm es debida a las especies tetraédricas de Ni<sup>2+</sup>. En nuestro estudio resulta relevante analizar la región 1 del espectro ya que deseamos obtener información de las especies WO<sub>x</sub> soportadas. Es probable que la absorción del Ni interfiera con las bandas del W en la región 2 del espectro, pues se sabe que las especies de coordinación octaédrica del W generan bandas en este intervalo [20,62]. Esto fue uno de los motivos para la preparación y caracterización de materiales de W soportado, sin la presencia del promotor Ni. Dentro de la región 1, se han encontrado dos bandas de absorción que al igual que en el caso de los soportes han sido asignadas a las especies tetraédricas de 260 a 280 nm y a las octaédricas de 300 a 420 nm aproximadamente [59].

Se realizaron experimentos con muestras patrón de:

- a) Simetría octaédrica (WO<sub>3</sub>)
- b) Simetría tetraédrica y octaédrica (Meta-tungstato de amonio MTA)
- c) Simetría tetraédrica [tungstato de sodio (TS) [(Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>)-H<sub>2</sub>O]]

Como se puede apreciar en la figura 6.15, los espectros de referencia para las muestras patrón WO<sub>3</sub>, MTA y TS presentan absorciones en intervalos muy distintos. La muestra patrón de TS indica que las especies tetraédricas están presentes a partir de los 200 nm y hasta los 300 nm aproximadamente. Por otra parte la muestra de WO<sub>3</sub> indica que las especies octaédricas se encuentran por arriba de los 300 nm y hasta 480 nm. El análisis de la muestra patrón MTA, que contiene los dos tipos de especies, muestra que el espectro así como los



intervalos de aparición pueden desplazarse. Cualitativamente se puede apreciar que las especies tetraédricas son menores en cantidad que las octaédricas en el MTA, y que el pico de las especies tetraédricas esta oculto por la gran intensidad de las especies octaédricas.

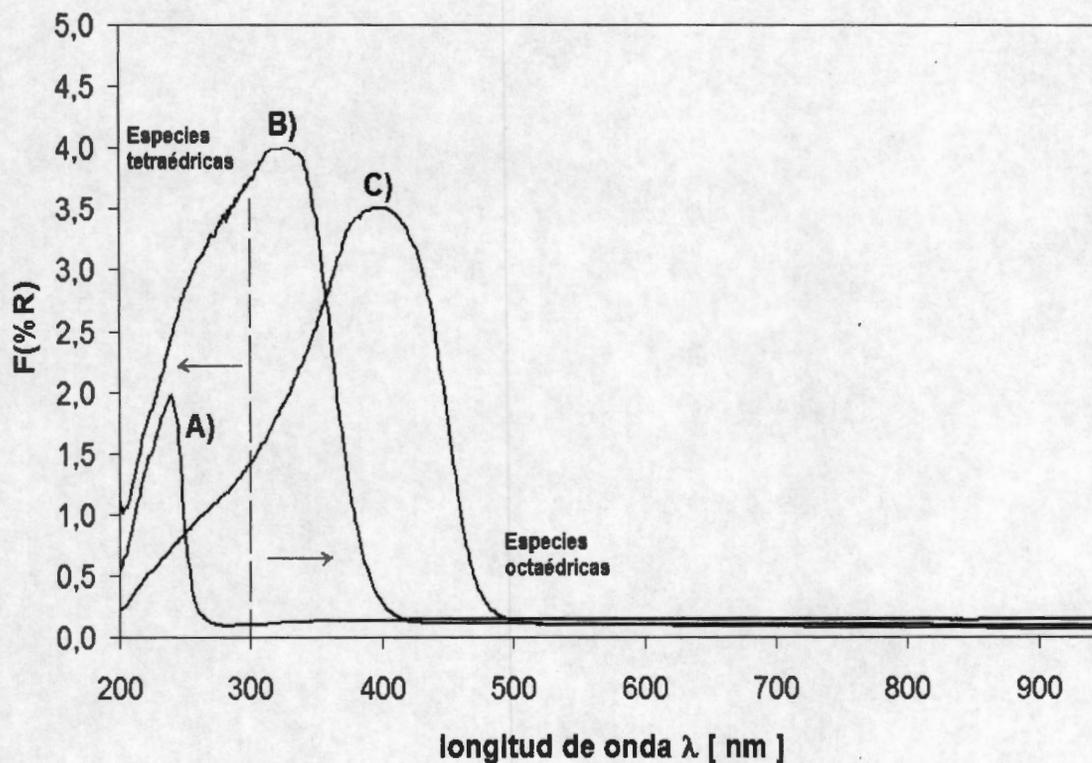


Figura 6.15 DRS de las muestras patrón A) Tungstato de sodio, B) Meta Tungstato de Amonio y C) Trióxido de tungsteno. Intervalo de aparición de especies de distinta coordinación.

Los espectros de reflectancia difusa expresados como función de KM para los materiales soportados en  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  y  $Al_2O_3$  se presentan en la figura 6.16:

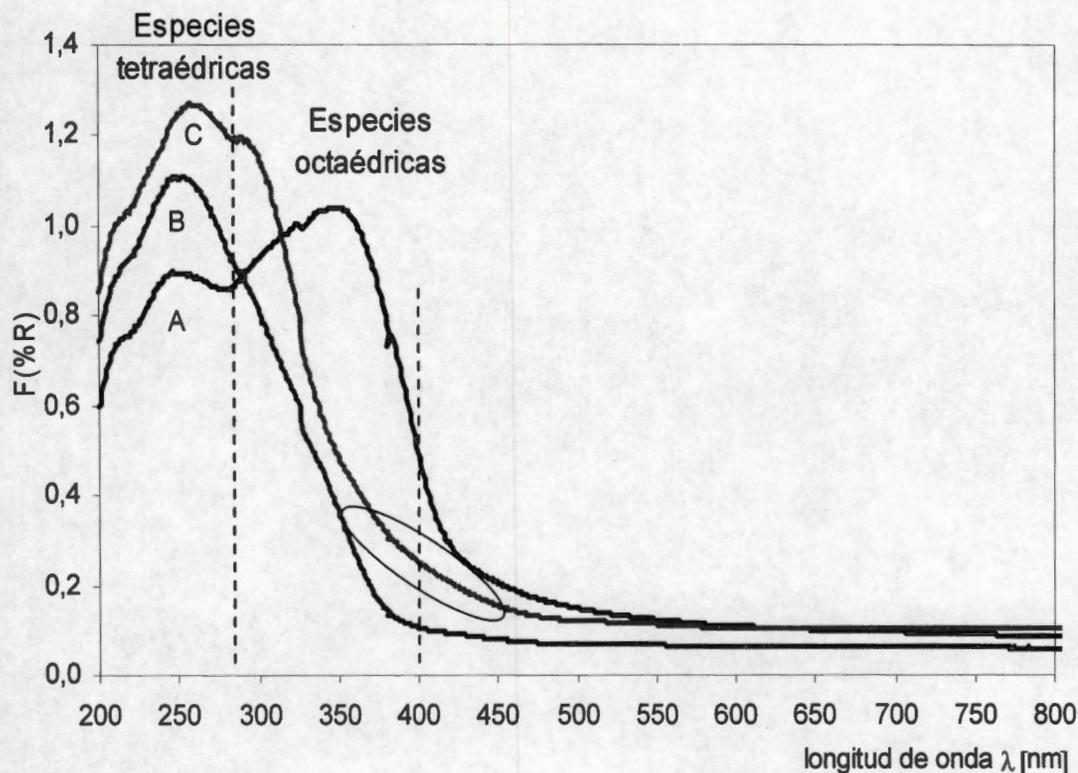


Figura 6.16 Espectros de absorción DRS de los catalizadores  $WO_x$  soportados en A)  $TiO_2$ , B)  $Al_2O_3$  y C)  $ZrO_2$

Se puede apreciar que el catalizador soportado en  $TiO_2$  presenta mayoritariamente especies  $WO_x$  de coordinación octaédrica, la relación de especies tetraédricas a octaédricas es  $E_{tet}/E_{oct} \approx 0.86$ . En cuanto al catalizador preparado con  $ZrO_2$  podemos apreciar que la banda asignada a las especies tetraédricas es más intensa, su relación de especies se invierte tomando valores mayores a uno,  $E_{tet}/E_{oct} \approx 1.07$ . Lo anterior sugiere que las interacciones de los diferentes soportes están induciendo la presencia de especies de coordinación distinta. Adicionalmente, se puede observar en la figura 6.16 dentro del óvalo indicado sobre el espectro, que el catalizador soportado en  $ZrO_2$  presenta un ligero cambio en la pendiente de la banda de absorción. Esta desviación es tal vez provocada por la presencia de una pequeña cantidad de cristalitas de  $WO_3$  de gran tamaño, inducida principalmente por el tratamiento térmico.

La muestra  $WO_x/Al_2O_3$  presenta una banda muy intensa entre 240 y 280 nm correspondiente según la literatura [59] a la transferencia de carga del  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ . Además puede verse una ligera contribución al espectro de este material por parte de las especies octaédricas. La relación de especies aumenta considerablemente,  $E_{tet}/E_{oct} \approx 2.2$  esto revela que sobre  $Al_2O_3$ , la formación de especies de tipo tetraédrico esta favorecida.

La figura 6.17. muestra los espectros de absorción de los catalizadores restantes.

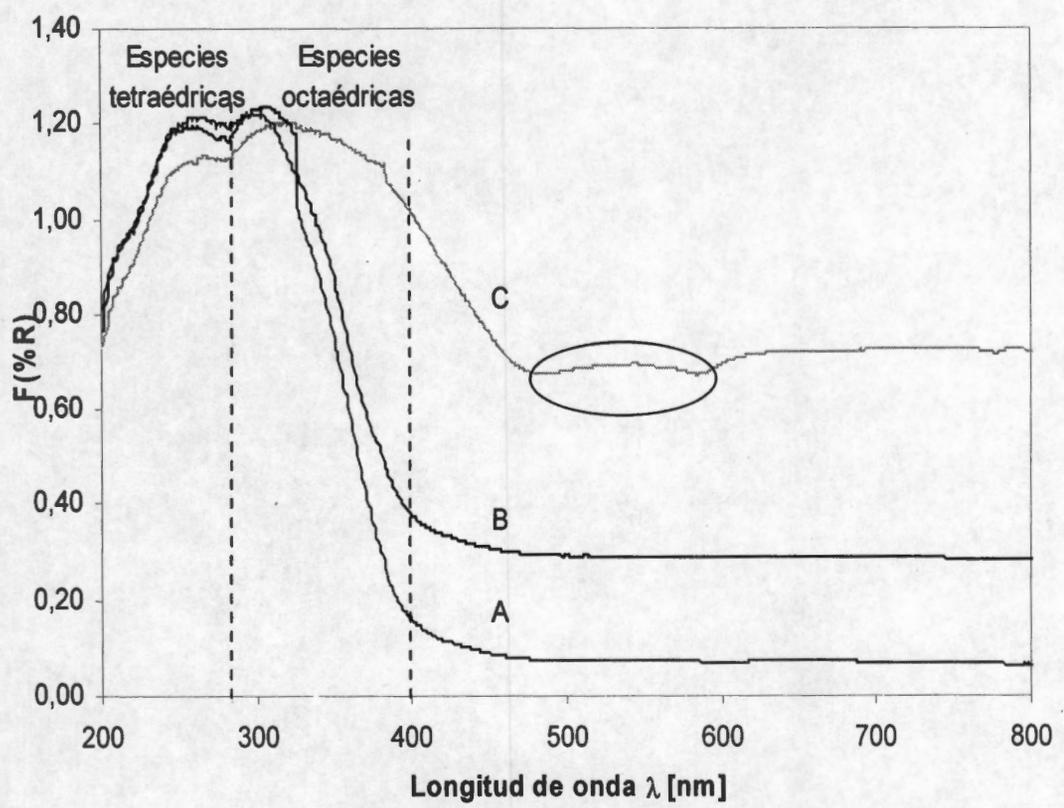


Figura 6.17 Espectros de absorción DRS de los catalizadores  $WO_x$  soportados en A) ZT6040 B)  $AlTi_2$  y C)  $SiO_2$ .

Podemos apreciar que los catalizadores  $WO_x$  soportados en los óxidos mixtos  $AlTi_2$  y ZT6040 tienen un comportamiento similar, ya que en los dos materiales las bandas de absorción de las especies tetraédricas y octaédricas alcanzan intensidades aproximadamente iguales. Sin embargo, también se puede



observar que en el catalizador soportado en AlTi2 la cantidad de especies octaédricas es ligeramente mayor. Por otra parte se puede ver en el espectro del catalizador soportado en SiO<sub>2</sub> que hay una tercera banda entre 490 y 580 nm encerrada en un ovalo en la figura 6.17. Esta banda pertenece a especies de WO<sub>3</sub> segregadas de gran tamaño [64], de donde podemos inferir que esta muestra presenta baja dispersión. Lo anterior era de esperarse para este material pues se sabe que las interacciones metal-soporte (SiO<sub>2</sub>) son muy débiles. Además, esto esta de acuerdo con lo observado por DRX para este material (figura 6.11).

Los datos de DRS fueron tratados con el método descrito en la sección 5.4.3 (Pág. 56-58) para obtener las energías de borde [20, 50,54]. Este análisis se efectuó a los datos de las muestras patrón para obtener las energías de borde correspondientes. La figura 6.18 muestra la transformación realizada (ver sección 5.4.3):

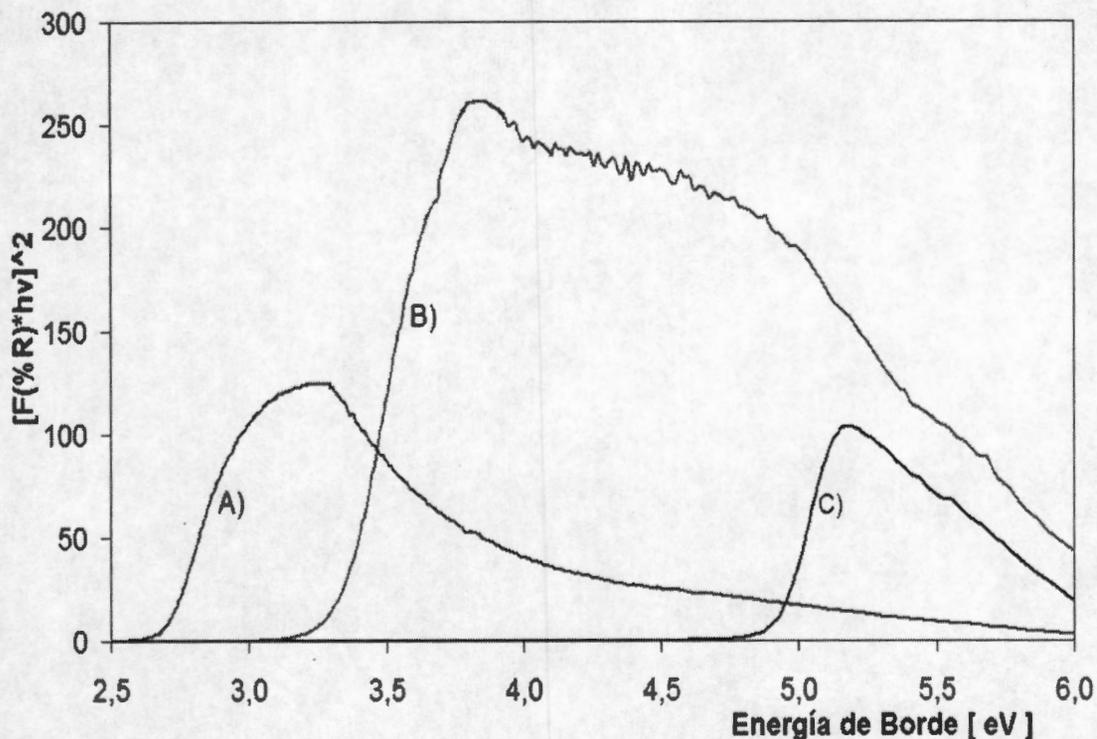


Figura 6.18 Transformación de la función de KM para obtener la energía de borde. [20,50,54] A)Trióxido de tungsteno  $E_b=2.70$  eV. B)Meta tungstato de amonio  $E_b=3.33$  eV. y C)Tungstato de sodio  $E_b=4.89$  eV.



La muestra patrón de tungstato de sodio (TS) presenta la energía de borde más alta ( $E_b=4.89$  eV). Esta es una molécula pequeña en la cual existen cuatro centros  $W^{6+}$  coordinados tetraédricamente con oxígenos. Por otra parte la energía de borde del  $WO_3$  cristalino fue la más baja ( $E_b=2.70$ ) lo que indica un tamaño de cristal mayor. Este compuesto tiene 6 centros  $W^{6+}$  coordinados a oxígenos octaédricamente. Por otra parte el isopolitungstato de referencia MTA  $E_b=3.33$  eV  $[(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}]$  presenta una energía de borde intermedia.

Los espectros obtenidos de los catalizadores soportados se presentan en la figura 6.19.

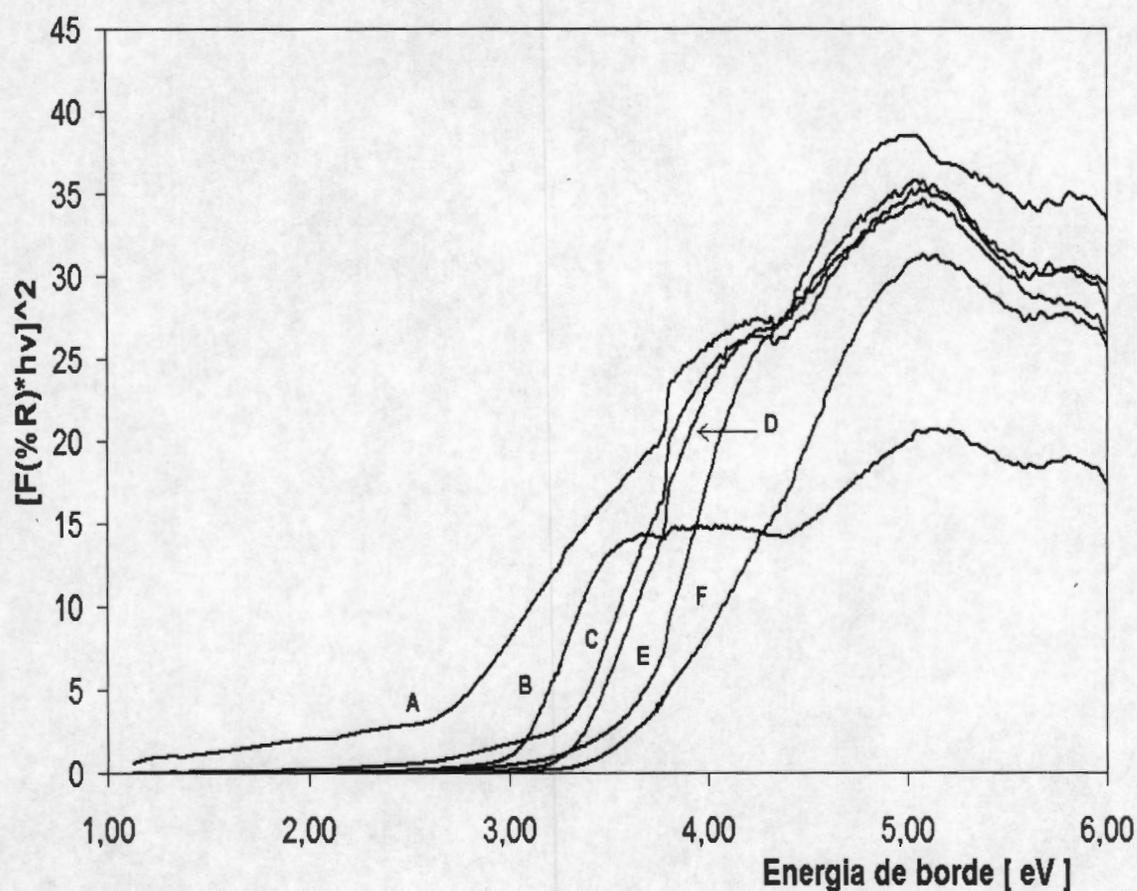
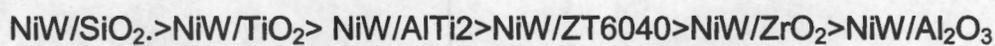


Figura 6.19 Transformación de la función de Kubelka-Munk para obtener la energía de borde. A) $WO_x/SiO_2$   $E_b=2.55$  eV, B) $WO_x/TiO_2$   $E_b=3.05$  eV, C) $WO_x/AlTi_2$   $E_b=3.3$  eV, D) $WO_x/ZT6040$   $E_b=3.4$  eV, E) $WO_x/ZrO_2$   $E_b=3.58$  eV F) $WO_x/Al_2O_3$   $E_b=3.6$  eV. [20,50,54].

Las energías de borde calculadas se encuentran ente 2.57 y 3.8 eV, intervalo de valores que según Barton y col.[20] se asigna a la transferencia de carga entre el ligante y el metal  $O_{2p} \rightarrow W_{5d} - O_{2p}$  lo cual confirma la presencia de especies de coordinación octaédrica. Por otra parte, se pudieron obtener dos energías de borde extras para los catalizadores soportados en  $ZrO_2$  (1.64 eV) y en  $SiO_2$  (0.02 eV). Esto estaría confirmando la presencia de aglomerados de  $WO_3$  así como politungstos de gran tamaño en estas muestras. De acuerdo a la energía de borde obtenida, los materiales pueden clasificarse de mayor a menor tamaño de especies. La relación siguiente muestra este efecto:



—————→  
Disminución del tamaño promedio de clusters de  $WO_x$

Por otra parte se sabe que los catalizadores están fuertemente influenciados por la cantidad de vecinos próximos de  $WO_x$ , el número de enlaces y en menor escala del tamaño de cristales, si estos son mayores a 2 nm. La secuencia anterior puede ser acompañada con el cálculo de vecinos más próximos ( $N_w$ ), lo que nos daría información cuantitativa del tamaño de los aglomerados. Se ha reportado [20,54] que al obtener las energías de borde de las muestras patrón, que tienen un número conocido de  $N_w$ , se puede generar un ajuste lineal y de ahí obtener el valor correspondiente. La figura 6.20 muestra el ajuste sugerido.

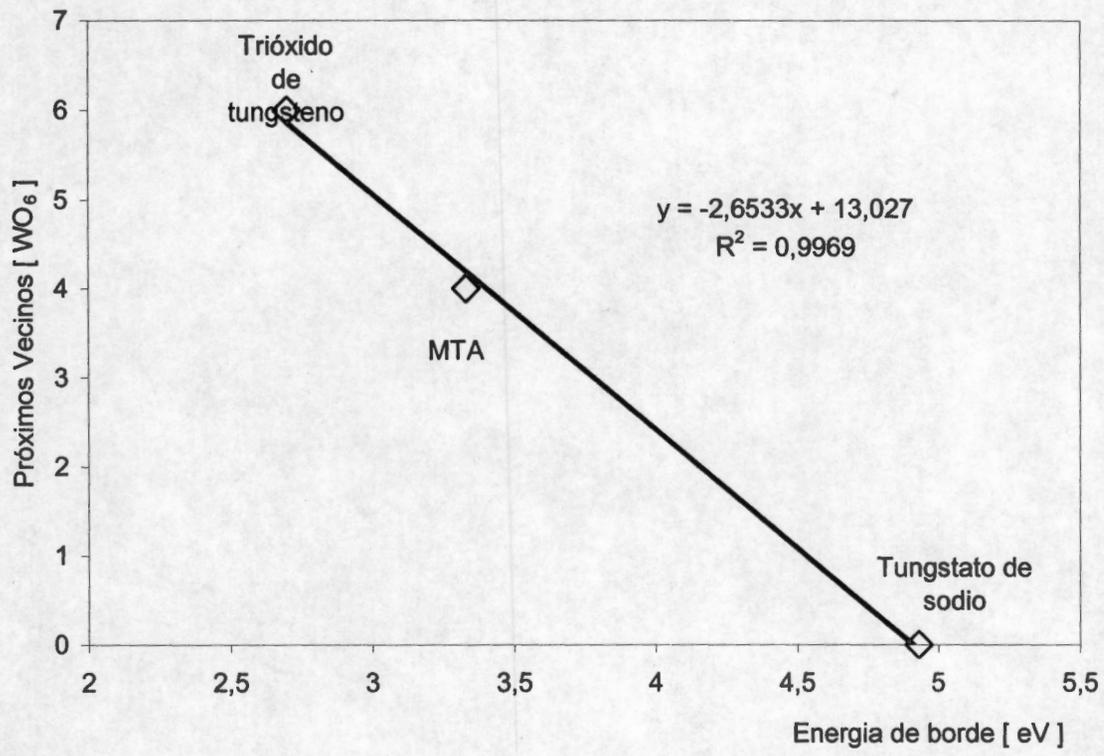


Figura 6.20 Ajuste lineal para calcular el  $N_w$  a partir de las muestras patrón.

La ecuación que relaciona el  $N_w$  con la energía de borde de los catalizadores soportados es:

$$N_w = 13.027 - 2.6533E_b \quad \text{Ec.22}$$

Con la ecuación anterior se calculó el número de vecinos más próximos  $N_w$  en las muestras soportadas. La figura 6.21 contiene los valores obtenidos.

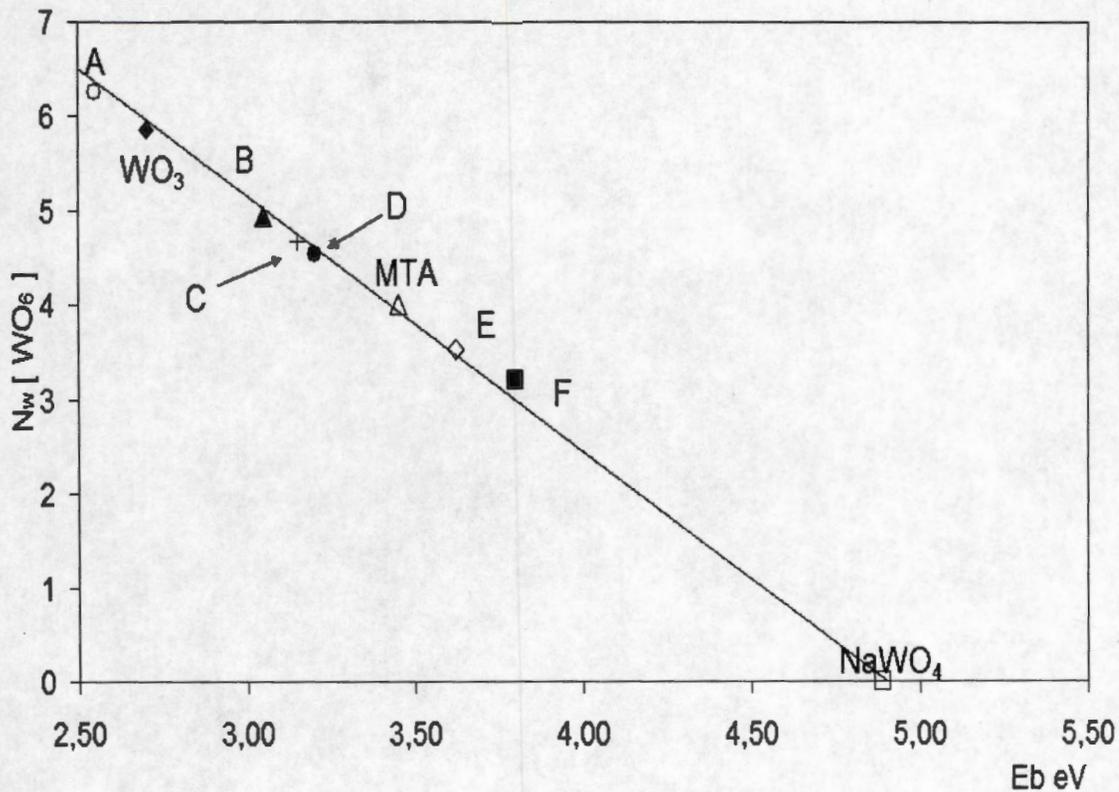


Figura 6.21 Número de vecinos más próximos para los catalizadores WO<sub>x</sub>. A)WO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub> N<sub>w</sub>=6.26, B)WO<sub>x</sub>/TiO<sub>2</sub> N<sub>w</sub>=4.93, C)WO<sub>x</sub>/ ZT6040 N<sub>w</sub>=4.67, D)WO<sub>x</sub>/AlTi2 N<sub>w</sub>=4.54, E)WO<sub>x</sub>/ZrO<sub>2</sub> N<sub>w</sub>=3.53, F)WO<sub>x</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> N<sub>w</sub>=3.21.

Según lo reportado por la literatura [20,50,54], el valor obtenido para la muestra soportada en SiO<sub>2</sub>, sugiere una gran concentración de especies condensadas W-O-W. Esto coincide con los resultados de DRX en cuanto a la formación WO<sub>3</sub> monoclinico. En adición se calculó el N<sub>w</sub> para la segunda energía de borde encontrada y su cantidad de vecinos más próximos asciende a 12.3. Esto confirma la presencia de cristales de WO<sub>3</sub> de gran tamaño en este soporte y reafirma lo encontrado por DRX (fig.6.11).

Por otra parte el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> presenta una alta cantidad de próximos vecinos, lo que explicaría la elevada cantidad de especies octaédricas presentes (fig.6.16). Esto a su vez sugiere una baja dispersión del W con respecto al sistema depositado en alúmina. No obstante no forma cristales de WO<sub>3</sub> que se aprecien por DRX (figura 6.13). Asimismo las

muestras soportadas en los óxidos mixtos presentan un comportamiento similar al catalizador soportado en  $\text{TiO}_2$  a pesar de las diferencias tanto en el área como en el % de W teórico impregnado.

En cuanto a los catalizadores soportados en  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estos presentaron valores sensiblemente más bajos, provocados principalmente por la presencia mayoritaria de especies tetraédricas de  $\text{WO}_x$ . Esto sugiere que los catalizadores soportados en estos materiales tendrían una mejor dispersión.

### 6.2.3 Espectrometría Raman

En esta sección, se incluye el análisis de los espectros obtenidos para los catalizadores  $\text{WO}_x$  soportados en sílice, alúmina, titania y zirconia para verificar la posible presencia de la especie monoclinica del  $\text{WO}_3$  (132, 272, 326, 718 y  $807 \text{ cm}^{-1}$ ):

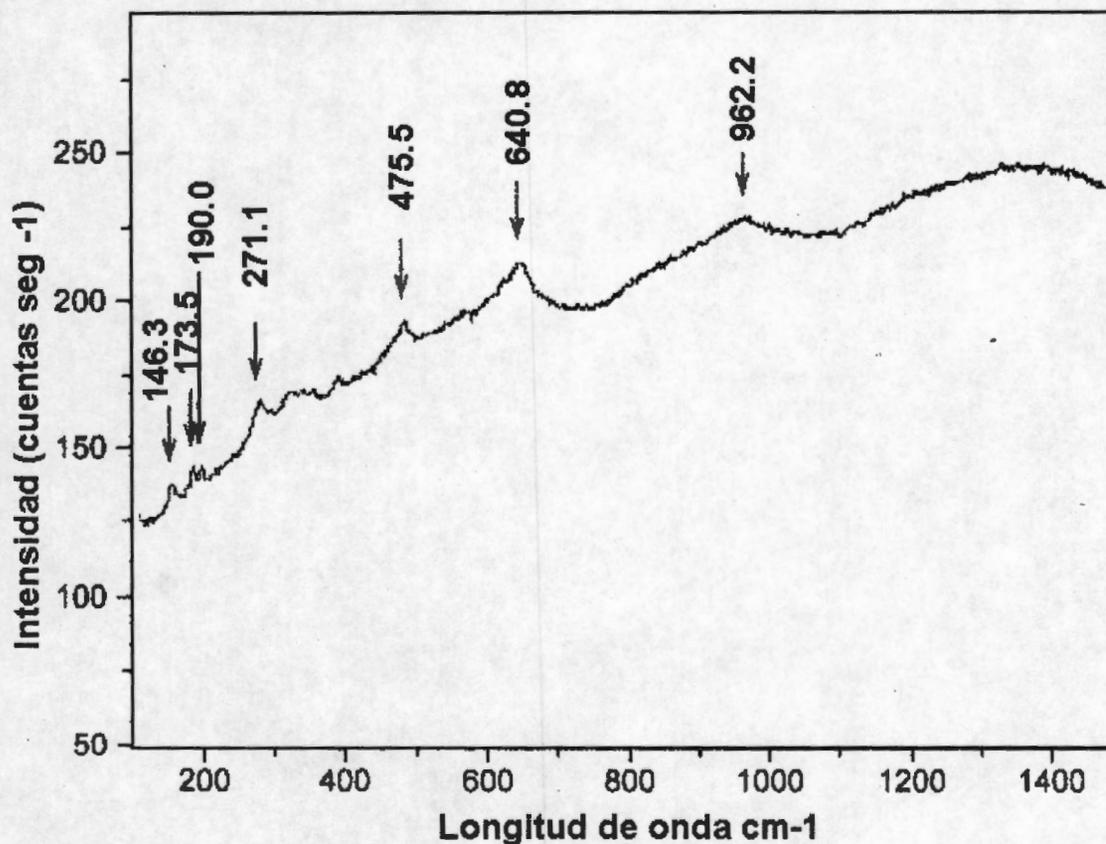


Figura 6.22 Espectro Raman del catalizador  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$



El espectro de la figura 6.22 correspondiente a la muestra de catalizador  $WO_x/SiO_2$  muestra luminiscencia por parte del soporte. Sin embargo, es posible observar una de las vibraciones características de los cristales de  $WO_3$  en  $271.1\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a enlaces W-O-W asociados con la presencia de oligómeros de dos y tres dimensiones. No obstante, se esperaba encontrar una señal muy intensa de trióxido de tungsteno ya que los resultados de DRX y DRS, indican que es muy clara su presencia en este soporte. Este resultado se debe a que el haz de luz es muy pequeño ya que los espectros fueron obtenidos con un aparato micro-raman. Esta técnica requiere de llevar a cabo un barrido exhaustivo de la superficie para obtener espectros de diferentes áreas en el material y así poder detectar todos los enlaces metálicos activos. En adición fue posible detectar la vibración de especies terminales W=O en  $962.2\text{ cm}^{-1}$  relacionadas con la presencia de especies de mono y politungstos bien dispersos responsables de la actividad [20].

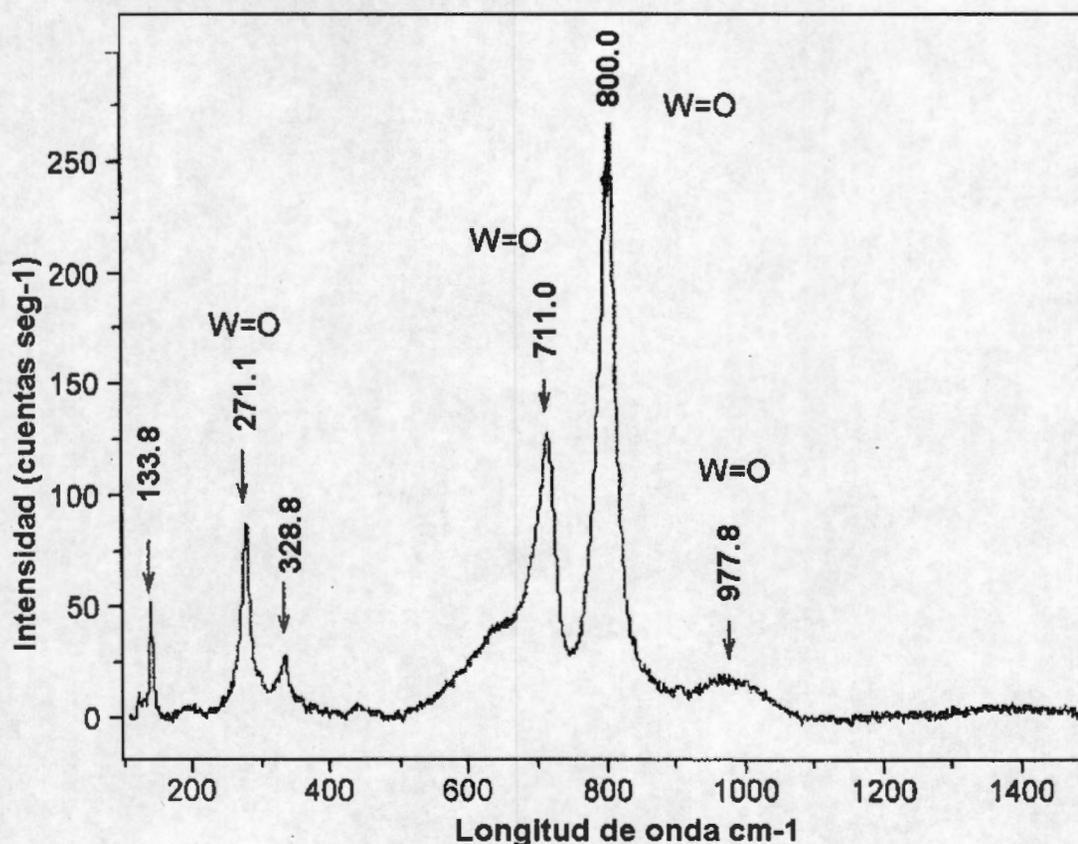


Figura 6.23 Espectro micro-Raman del catalizador  $WO_x/Al_2O_3$

La figura 6.23 presenta el espectro micro-Raman correspondiente al catalizador soportado en alúmina, donde se observan los picos característicos asignados a la forma monoclinica del  $WO_3$  en  $133.8$   $271.1$   $328.8$   $711.0$  y en  $800\text{cm}^{-1}$ . Esto confirma lo encontrado por DRS (Fig. 6.21) en cuanto a que esta especie podría encontrarse presente en la muestra, aunque estos cristales, no son de tamaños mayores a  $3$  nm como lo demuestra la caracterización por DRX (Fig. 6.12). Las especies terminales  $W=O$  detectadas en la muestra de sílice, fueron detectadas también en esta muestra aproximadamente en  $977.8\text{cm}^{-1}$ .

En la figura 6.24 se presente al espectro micro-Raman obtenido de la muestra de catalizador soportado en  $TiO_2$ .

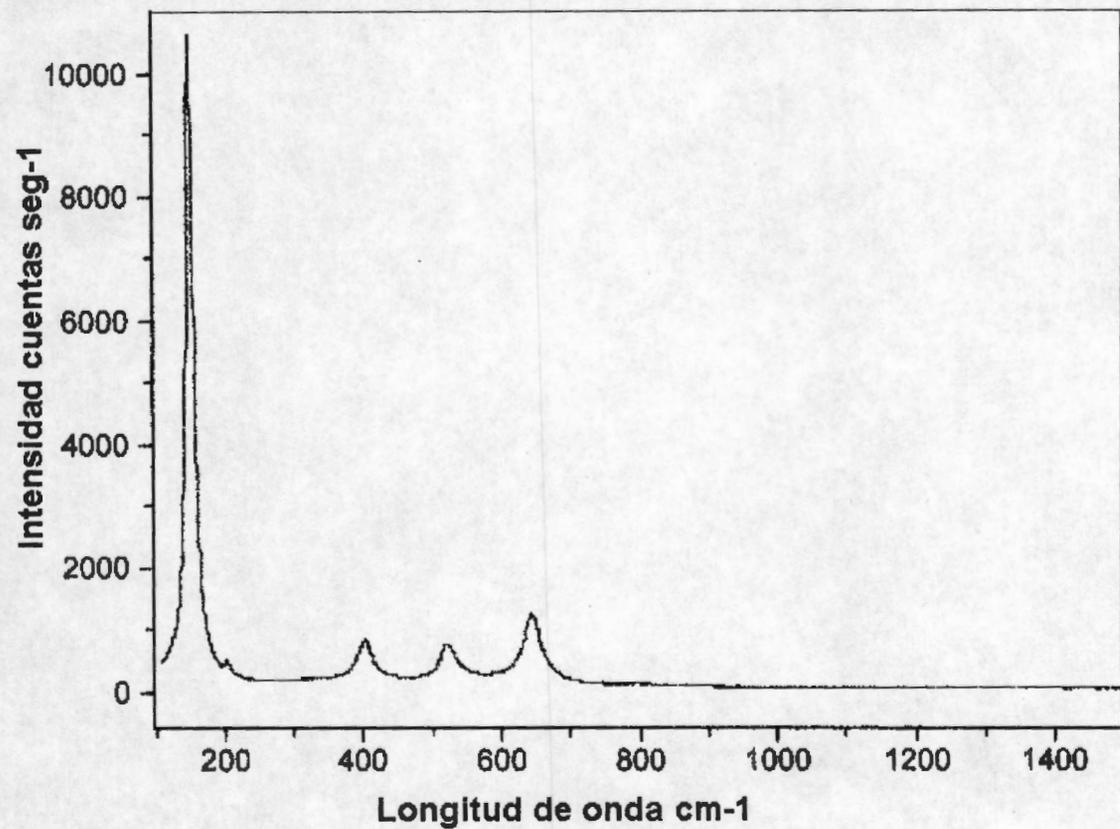


Figura 6.24 Espectro micro-Raman del catalizador  $WO_x/TiO_2$ .

En esta muestra no se pudo detectar la presencia de  $WO_x$  en cualquiera de sus formas ya sea como  $W-O-W$  o  $W=O$ . Esto, por la misma razón por la cual no pudo ser detectada la especie  $WO_3$  en la muestra de sílice, además cabe

que este material tiene el más bajo porcentaje de W cargado por gramo de soporte. Sin embargo, este resultado también podría sugerir una alta dispersión de las especies  $WO_x$  en este material confirmando lo obtenido por DRX (Fig. 6.13). La figura 6.25 muestra el espectro micro-raman obtenido del catalizador soportado en óxido de circonio:

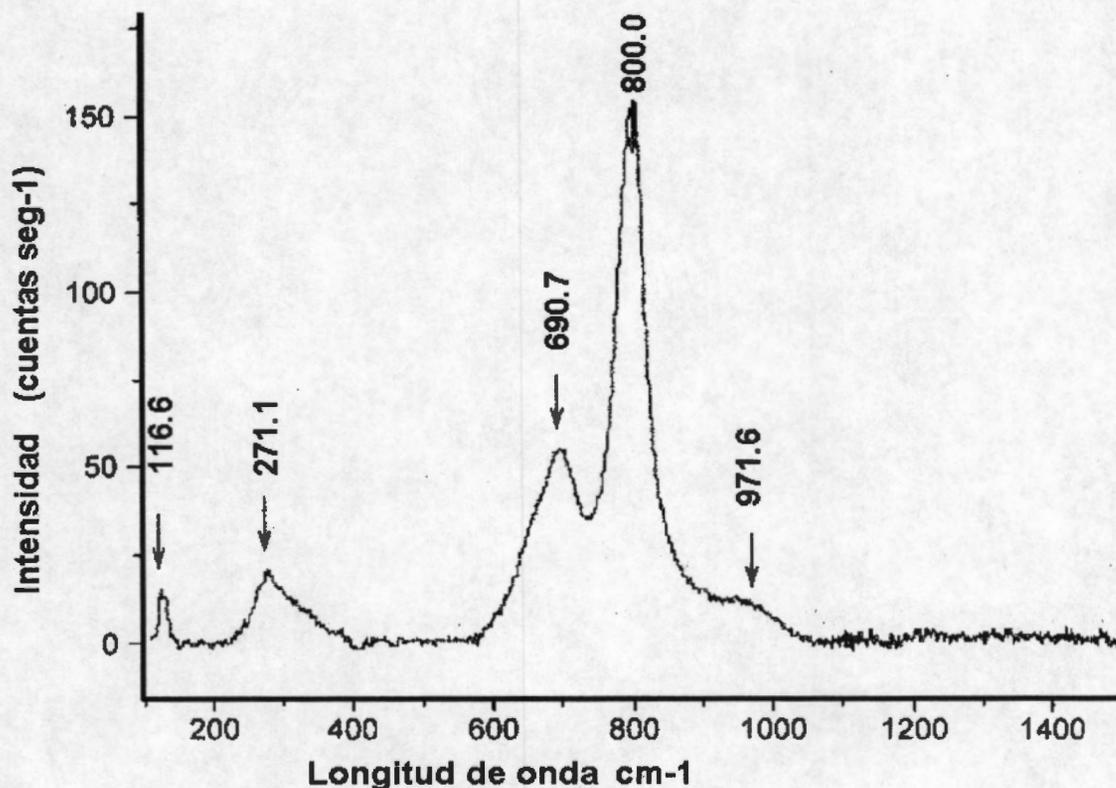


Figura 6.25 Espectro Raman del catalizador  $WO_x/ZrO_2$

Se pueden observar las vibraciones tanto de las especies W-O-W (116.6, 271.1, 690.7, 800.0  $cm^{-1}$ ) como de las W=O terminales (971.6). Los resultados obtenidos para esta muestra no coinciden con los obtenidos por las otras dos técnicas de caracterización llevadas a cabo a este material por lo que se confirma la necesidad de realizar barridos exhaustivos del área superficial. Dado que esta técnica no dio resultados que concuerden con DRX y DRS, al menos en las muestras analizadas, se omitió el análisis de los catalizadores



soportados en los óxidos mixtos. En todo caso, los resultados de micro-Raman deben considerarse cuidadosamente así como su obtención.

### 6.3. Evaluación catalítica

En esta sección se presentan los resultados catalíticos de la HDS del DBT llevados a cabo en el reactor continuo en fase gas, operando en régimen de conversión diferencial a 490 psias.

#### 6.3.1 Cálculo del índice de Mears.

Con los datos de la sección 5.4.7.1 se obtienen valores para el coeficiente de transferencia de masa a diferentes flujos. Para cada flujo, se calculó la velocidad de reacción del catalizador de referencia NiMo/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Al sustituir los valores en la Ec.19 obtenemos:

Flujo cm <sup>3</sup> /s	k <sub>c</sub> [m/s]	-r <sub>a</sub> [Kmol/Kg s]	M <sub>e</sub>
100	1,13	1,72E-06	0,194
200	1,60	8,22E-07	0,093
300	1,95	2,52E-07	0,028
400	2,26	8,89E-08	0,010

Tabla 6.2 Valores del índice de Mears calculados a diferentes flujos. C<sub>DBT</sub>=3.03E<sup>-9</sup> mol de DBT cm<sup>-3</sup>. Tamaño de partícula 80-100 mesh. D<sub>AB</sub>=0.011 cm<sup>2</sup>/s P=490 psias.

En la tabla se puede apreciar que a flujos mayores a 100 cm<sup>3</sup>/s el índice de Mears se mantiene por debajo de 0.15 por lo que si se opera con flujos mayores a 100 cm<sup>3</sup>/s se estaría garantizando el trabajo en ausencia de efectos de transferencia de masa en la interfase.

#### 6.3.2 Cálculo de la energía aparente de activación.

Después de los experimentos para calcular el índice de Mears a diferentes flujos, se procedió a modificar la temperatura de reacción para obtener la E<sub>a</sub>. Se obtuvieron los datos de reacción en estado estacionario a régimen diferencial. Se vario la temperatura de reacción entre 200°C y 260°C. Las

graficas de la evolución de la velocidad de reacción se encuentran en el apéndice D. Lo anterior se ilustra en la figura 6.27:

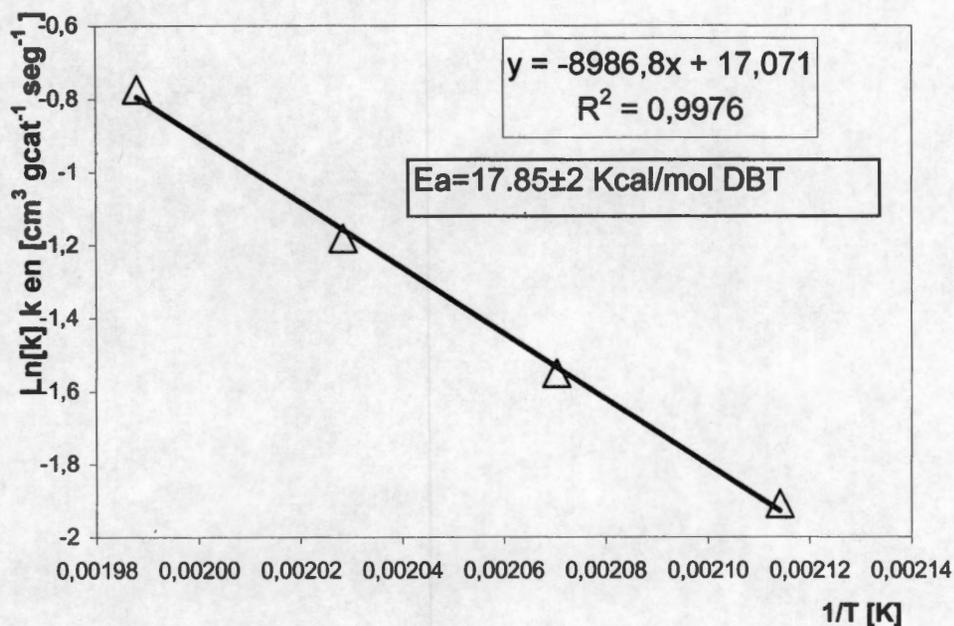


Figura 6.27 Gráfica de Arrhenius para el DBT en el reactor continuo con un catalizador NiMo/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  Sistema a presión constante (490 psias)  $E_a$  aparente ( $\pm 2$  Kcal.) Catalizador sulfurado a  $400^\circ\text{C}$  por una hora.

Estos datos concuerdan con la literatura ya que las energías de activación aparentes para sistemas de reacción en fase gas con DBT son sustancialmente altas, entre las 19 y las 23 Kcal./mol [12,31]. Se puede apreciar en la gráfica que el valor obtenido es aproximadamente de 18 Kcal/mol el cual esta ligeramente por abajo del valor reportado, no obstante dada la incertidumbre en este cálculo ( $\pm 2$  Kcal) podemos decir que el valor obtenido esta dentro del intervalo de energías reportadas para esta molécula. Además esta variación puede deberse a que el catalizador este disminuyendo la energía requerida para llevar a cabo la desulfuración del DBT. Cabe mencionar que este catalizador de referencia y la mayoría de los materiales fueron preparados por los mismos métodos de impregnación. De acuerdo con lo anterior, se confirma que **no** existen efectos de control de la velocidad de reacción por transferencia de masa al operar el reactor bajo estas condiciones.

### 6.3.3 Evaluación catalítica de los materiales NiW soportados

Los datos de reacción operando un reactor en régimen diferencial en fase gas, son fáciles de adquirir pues sí se fijan las condiciones de presión (490 psias) y temperatura se puede monitorear solamente la corriente de salida. Para operar en régimen diferencial (baja conversión) se aumenta el flujo volumétrico para una determinada masa de catalizador cargada. Generalmente se considera régimen diferencial cuando la conversión es menor a 20%. No obstante, en este trabajo se operó a una conversión máxima de 15% para garantizar que el reactor estaba bajo este régimen. Los muestreos se llevaron a cabo cada 15 minutos para determinar la conversión y así obtener la velocidad de reacción y la selectividad del catalizador. En el apéndice D se muestra la evolución de la conversión de los catalizadores en función del tiempo. Las velocidades de reacción en estado pseudo-estacionario de las muestras NiW/TiO<sub>2</sub>, NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/AlTi<sub>2</sub> se presentan en la figura 6.28.

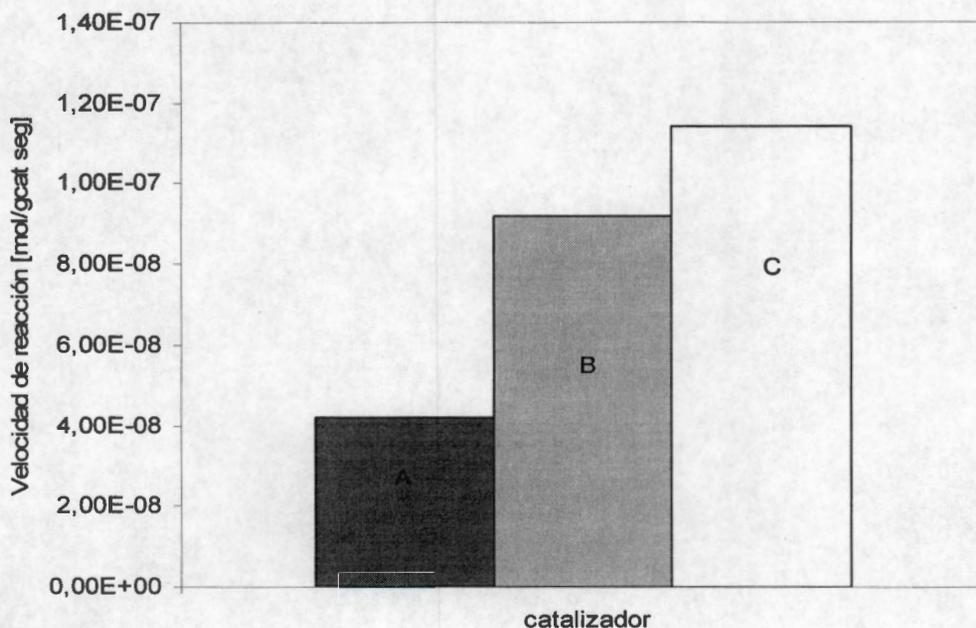


Figura 6.28 Velocidades de reacción por gramo de catalizador [mol/g<sub>cat</sub> seg]. Reactor en operación continua bajo régimen de conversión diferencial  $X < 20\%$  al estado estacionario. Activados a 400°C x 4 horas y probados en reacción a 260°C y 490 psias. A) NiW/TiO<sub>2</sub>, B) NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, C) NiW/AlTi<sub>2</sub>.



Podemos apreciar que la actividad por gramo de catalizador de las muestras soportados en los óxidos puros es menor que la del óxido mixto. El catalizador soportado en AlTi2 presentó mejores propiedades catalíticas que los materiales soportados en los óxidos puros, ya que la velocidad de reacción es aproximadamente 28% mayor que la del catalizador soportado en alúmina pura y 2.7 veces mayor que el soportado en titania. Este incremento puede ser atribuido a su mayor área específica ( $264 \text{ m}^2/\text{g}$ ) lo que permite impregnar una cantidad de tungsteno mayor ( $2.8 \text{ átomos}/\text{nm}^2$ ), esto probablemente contribuye a una mejor dispersión del W sobre la superficie. Lo anterior coincide con los resultados de DRX (figuras 6.12 y 6.13) ya que no se pudieron observar cristalitas de  $\text{WO}_3$  mayores a 3 nm. Asimismo los resultados de DRS confirman lo anterior pues en ninguno de los tres catalizadores analizados se observaron absorciones que reflejen la presencia de estos cristales. En la figura 6.29 se presentan las constantes de velocidad por gramo de catalizador para los sistemas NiW/TiO<sub>2</sub>, NiW/ZrO<sub>2</sub> y NiW/ZT6040.

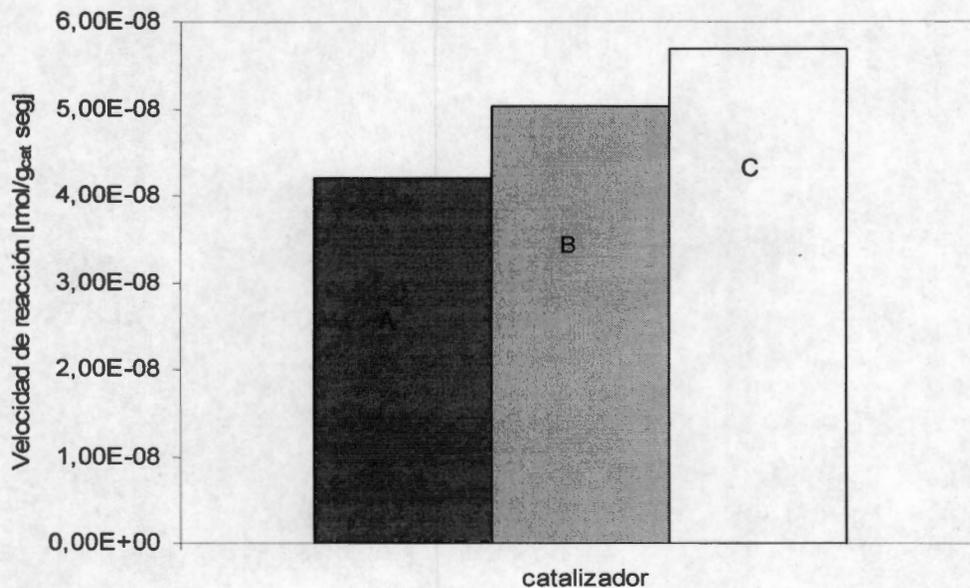


Figura 6.29 Velocidad de reacción por gramo de catalizador [mol/g<sub>cat</sub> seg]. Calculadas en operación continua bajo régimen de conversión diferencial  $X < 20\%$  en estado estacionario. Activadas a 400°C x 4 horas y probados en reacción a 260°C y 490 psias. A) NiW/ TiO<sub>2</sub> B) NiW/ZrO<sub>2</sub>, C) NiW/ZT6040

Es evidente que las áreas de los diferentes soportes juegan un papel importante en la actividad de los catalizadores al permitir un porcentaje mayor de fases activas. El catalizador soportado en ZT6040 presentó la mejor actividad catalítica como se puede ver en la figura 6.29, con una velocidad de reacción 13% mayor que la del catalizador soportado en zirconia pura y 35% mayor que el soportado en titania pura.

Por otra parte, el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  presentó la menor constante de actividad ( $13.75 \text{ cm}^3/\text{g}_{\text{cat}} \text{ seg}$ ). Este resultado no concuerda con la tendencia mostrada por los otros 5 catalizadores en cuanto a que las mejoras en las propiedades texturales del soporte (área= $364 \text{ m}^2/\text{g}$ ), mejoran la actividad, además este material tiene el mayor porcentaje de W por gramo de soporte. Sin embargo, esto se esperaba pues los resultados de DRX (fig. 6.11), DRS (fig.6.21) y espectroscopía Raman (6.22) indican la presencia de  $\text{WO}_3$  monoclinico lo que a su vez sugiere baja dispersión como consecuencia de una baja interacción del W con el soporte.

Los resultados obtenidos para los catalizadores soportados en los óxidos puros de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$  y  $\text{ZrO}_2$  siguen un comportamiento similar al reportado por diversos autores para el sistema NiMo soportado en óxidos puros [10,12,23,34]. Los resultados mostrados por los catalizadores soportados sobre los óxidos mixtos nos indican que el sistema NiW aumenta su actividad considerablemente en comparación con los catalizadores soportados en los óxidos puros. De los dos materiales más activos (NiW/AlTi2 y NiW/ZT6040) el catalizador soportado en AlTi2 es dos veces más activo que el soportado en ZT6040. Con lo que se demuestra que el óxido mixto de AlTi2 promueve sensiblemente la actividad catalítica de este sistema.

### 6.3.3.1.-Rendimientos

En la figura 6.30 se presentan los rendimientos de los catalizadores soportados de NiW. Todos ellos fueron activados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas y probados en reacción a  $260^\circ\text{C}$ . Los valores se calcularon en estado estacionario a régimen diferencial de conversión ( $X_A < 20\%$ ). En este análisis tomaremos al bifenil para



la ruta de DSD y a los productos de hidrogenación CHF, BCH, THBT para la ruta de HID de acuerdo a la literatura [6,10].

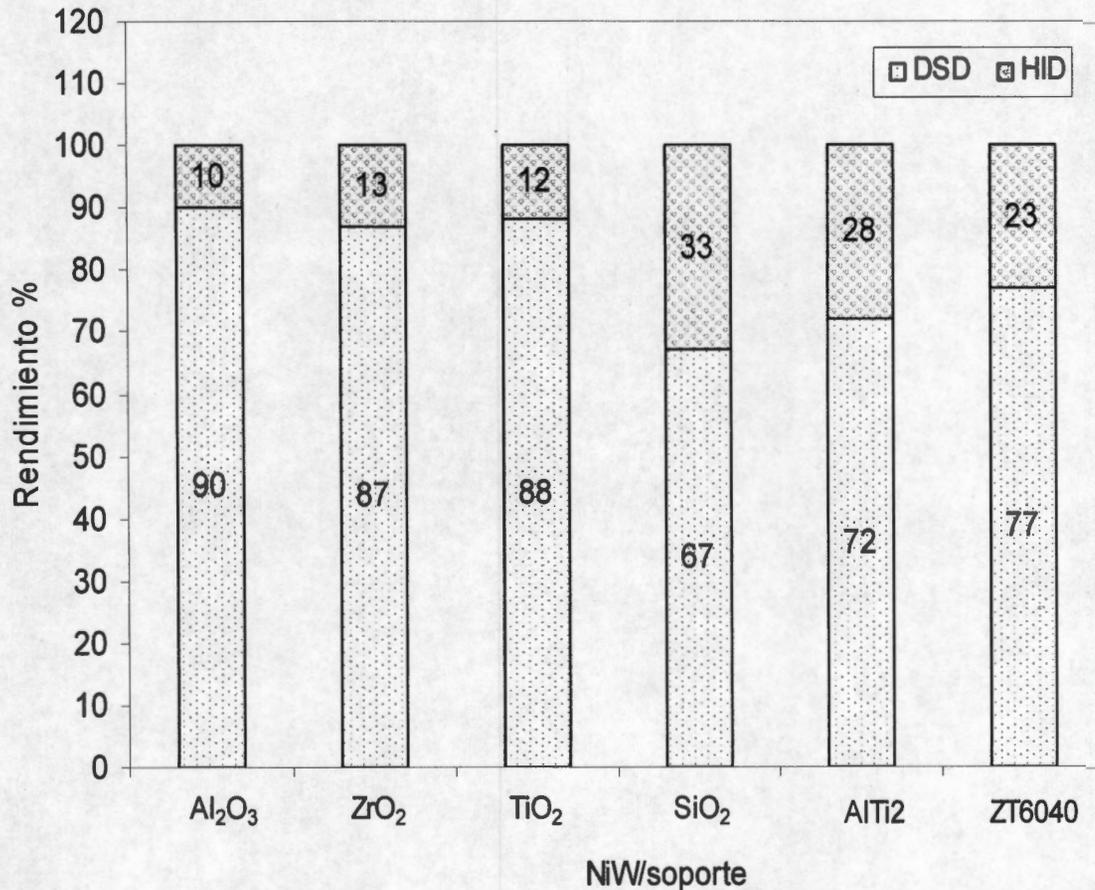


Figura 6.30 Rendimientos de los catalizadores NiW preparados. T de sulfuración 400°C Temperatura de reacción 260°C y 490 psias. En estado estacionario a régimen diferencial de conversión ( $X_A < 20\%$ ).

Se sabe que la desulfuración del DBT ocurre principalmente por la ruta de desulfuración directa (DSD) con catalizadores NiW y NiMo [6,31], ya que el efecto del Ni es promover esta vía [65]. Se puede apreciar en la figura 6.30 que los catalizadores NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/ZrO<sub>2</sub> y NiW/TiO<sub>2</sub> presentan el mismo comportamiento con aproximadamente un 90% de productos de DSD. En cuanto a los sistemas soportados en los óxidos mixtos es notorio un aumento en la cantidad de productos de hidrogenación hasta en un 20% para el

catalizador soportado en  $\text{AlTi}_2$ . Esto puede ser debido a que no habría promoción en algunos sitios de  $\text{WS}_2$  [22] debido a que el Ni estaría segregado formando NiS. Esto es notorio desde la etapa de formación del óxido, donde se tienen cationes de  $\text{Ni}^{2+}$  en fuerte interacción con el soporte. Esta situación se contrapone a aquella donde el Ni incrementaría su participación en la decoración de las laminas de  $\text{WS}_2$  tal como fue descrito en la literatura [31] y que promueve la vía de DDS. Sin embargo, esto no pudo ser comprobado por DRS, las absorciones del  $\text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$  se aprecian entre 380 y 450 nm presentando un máximo en 410 nm pero la dificultad radica en que el W presenta las absorciones de sus especies octaédricas entre 300 y 420 nm. Este traslape de las señales impide verificar si existe una variación de estas especies. (Apéndice E). Por otra parte, la relación  $\text{Ni}/\text{Ni}+\text{W}=0.41$  pudiera no ser la adecuada en estos óxidos, por lo que hacer un barrido de esta relación sería deseable.

El resultado obtenido para el catalizador  $\text{NiW}/\text{SiO}_2$  era de esperarse pues la baja dispersión del W reportada por DRX y DRS indica que el Ni podría estar segregado y su participación en la decoración de las laminillas de  $\text{WS}_2$  sería baja. En la literatura se ha señalado también la presencia de óxidos de Mo o de W compuesto de partículas mal dispersas y donde el níquel no alcanzaría a decorar estos cristales [22].

### 6.3.3.2 Velocidades de reacción por $\text{m}^2$ de soporte impregnado

Enseguida se muestran las velocidades de reacción por  $\text{m}^2$  ya que en párrafos anteriores se manifiesta que las áreas de los soportes condujeron a diferentes cantidades de W impregnadas, por lo que la comparación por gramo de catalizador no contempla estas diferencias. En la figura 6.31 se pueden apreciar los resultados expresados por moles desaparecidas de DBT por unidad de  $\text{m}^2$  de soporte y segundo. Debe también señalarse que no se trata del área activa del sulfuro participando en la reacción, que es difícil de obtener y debe considerarse con precaución.

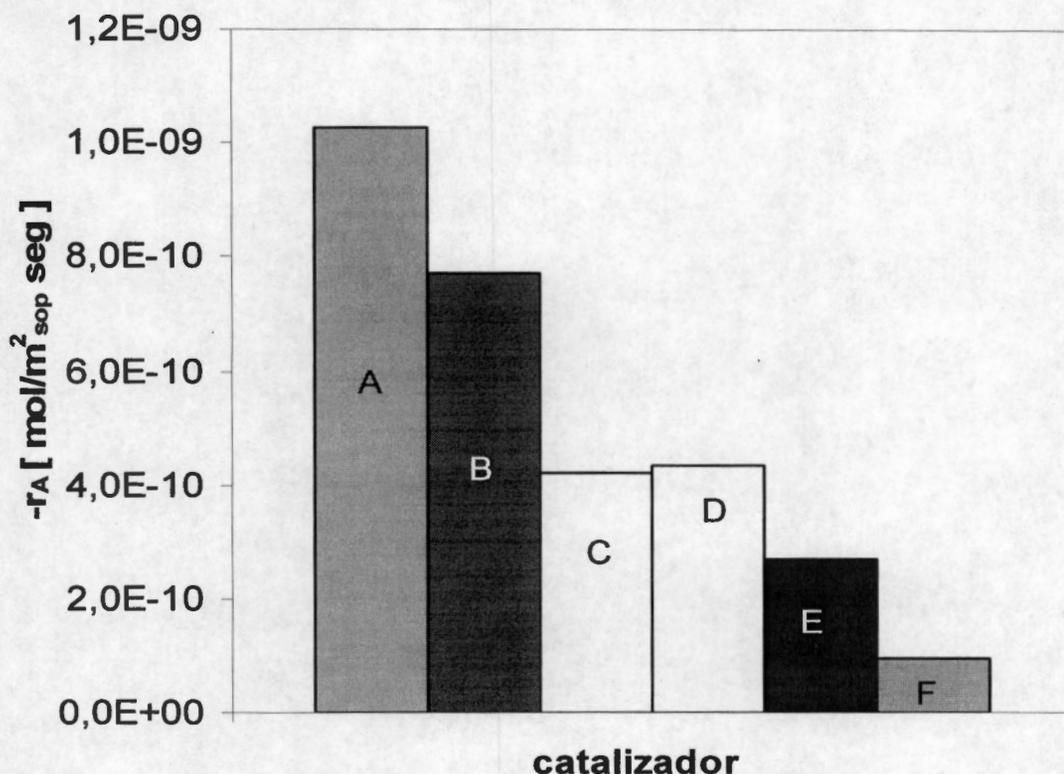


Figura 6.31 Constantes de actividad calculadas en operación continua bajo régimen de conversión diferencial  $X < 20\%$  [cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup><sub>sop</sub> s] Activados a 400°C x 4 horas  $T_{rx} = 260^\circ\text{C}$   
 A) NiW/TiO<sub>2</sub>, B) NiW/ZrO<sub>2</sub>, C) NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, D) NiW/AlTi<sub>2</sub>, E) NiW/ZT6040, F) NiW/SiO<sub>2</sub>

Se puede ver que el catalizador soportado en TiO<sub>2</sub> es el que muestra la constante de actividad más alta, por tener el área superficial más baja ( $\approx 40\text{m}^2/\text{g}$ ). Este resultado contrasta con la información obtenida para el óxido de tungsteno depositado en titania, donde según DRS los clusters de WO<sub>3</sub> tendrían una cantidad de próximos vecinos relativamente alta. No obstante, dado que los catalizadores se sulfuraron, de acuerdo con Shimada [14], la fase activa NiWS soportada podría mostrar un apilamiento distinto a los demás catalizadores, probablemente longitudinal. Esto provocaría una mayor cantidad de sitios activos por m<sup>2</sup> en este soporte y por lo tanto una mayor actividad. Para el catalizador NiW soportado en ZrO<sub>2</sub> se obtuvo también una mayor actividad que en el caso de la muestra NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En relación con las demás muestras, el catalizador soportado en AlTi fue el único que muestra una actividad superior

a del NiW soportado en  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , que constituye una referencia para efectos de comparación.

Por consiguiente es posible establecer que el sistema NiW soportado en  $\text{TiO}_2$  o  $\text{ZrO}_2$  mostró mayores actividades que el catalizador NiW/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Sin embargo, las relativamente bajas áreas superficiales de la zirconia y la titania no permiten contemplar su uso como catalizador industrial de HDS para diesel. Para el catalizador soportado en  $\text{SiO}_2$  con gran área superficial y diámetro de poro adecuado para HDS se encontró una baja actividad derivada probablemente de una baja dispersión de la fase activa, por lo que también puede descartarse. Finalmente el catalizador NiW soportado en alúmina-titania parece ser el más prometedor dado que fue más activo que la alúmina y las propiedades texturales del soporte parecen más apropiadas para la HDS de diesel. Adicionalmente, dado que el catalizador NiW/AITi fue activado de manera similar al catalizador de referencia, es posible que su activación no haya sido la más adecuada para este sistema, dado el cambio en el soporte [19,22]. De esa manera, en la sección siguiente se presenta la optimización de un parámetro que ha resultado ser crucial en la activación de sólidos con base en W: la temperatura de sulfuración

#### **6.3.4 Optimización de temperatura de activación sistema NiW/AITi2**

Se sabe que la actividad en HDS dependen de la activación del catalizador, es decir que se formen las fases sulfuro, como se revisó en la sección 1.1.2 Para catalizadores bimetálicos, se referirá a la formación de la fase mixta tipo NiWS, NiMoS o CoMoS. Esto puede ser afectado por al menos tres factores, el primero es la rampa de calentamiento, el segundo es la mezcla de activación y el tercero es la temperatura a la que se lleve a cabo la activación. Sin embargo, la temperatura influye directamente en el grado de sulfuración que se logra en determinado sistema. Se ha estudiado el efecto de la temperatura para diversos sistemas, en algunos casos, se ha fijado para hacer determinaciones de actividad [66], en otros se ha buscado dilucidar por que se forman diferentes

especies [67] y se ha tratado de entender el por que se presentan diferentes grados de sulfuración [68,69]. Sin embargo, dado que para el sistema seleccionado (NiW/AlTi<sub>2</sub>) no se ha publicado la temperatura óptima de activación en la literatura, se llevó a cabo esta determinación.

La mezcla de sulfuración así como la rampa de calentamiento se mantuvieron iguales para todas las pruebas. Los experimentos de actividad se llevaron a cabo en el reactor continuo operando a 490 psias bajo régimen diferencial de conversión. Se modificó la temperatura de reacción para verificar el comportamiento del sistema así como para obtener las energías de activación de cada uno de los catalizadores. La metodología de cálculo así como las gráficas de Arrhenius se presentan en el apéndice C.

La figura 6.32 muestra el comportamiento catalítico obtenido para el catalizador NiW/AlTi<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de sulfuración.

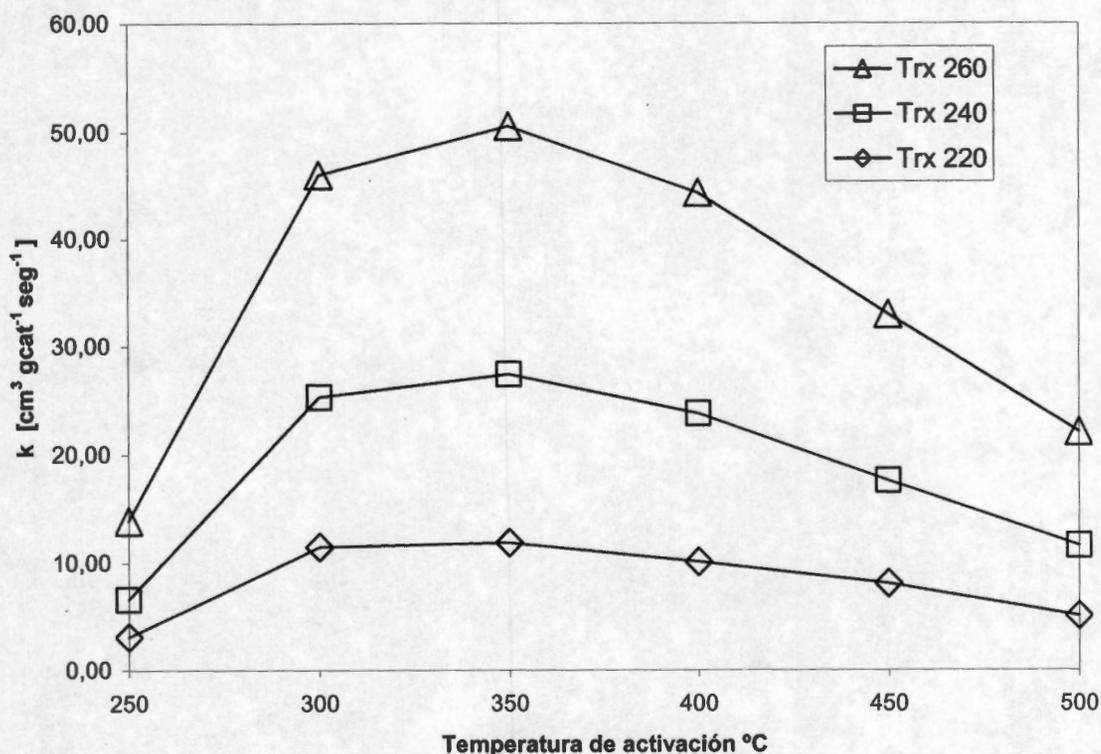


Figura 6.32 Constante cinéticas de HDS de DBT en función de la temperatura de activación del catalizador. A diferentes temperaturas de reacción ▲ 260°C □ 240°C ◊ 220°C. Conversiones menores al 20%

En la figura 6.32 para una temperatura de reacción de 260°C, se aprecia un incremento en la constante cuando aumenta la temperatura de activación. En 350°C de temperatura de activación del catalizador se alcanzó un valor máximo y después es notorio un decremento en el valor de la constante cinética. Lo anterior, pone en evidencia diferentes grados de sulfuración en el catalizador NiW/AlTi2. Esto ocurriría en el dominio de 250 a 350°C dado que para valores de  $T > 400^\circ\text{C}$  se ha publicado que la sinterización del  $\text{WS}_2$  comienza a suceder. Este efecto se nota mejor a mayores temperaturas, alcanzando casi 4.4 veces mayor actividad a  $T_{rx} = 260^\circ\text{C}$  con  $T_s = 350^\circ\text{C}$  comparada con  $T_{rx} = 220$  y misma  $T_s$ . En adición presentamos las energías aparentes de activación calculadas cuando se alcanzó estado estacionario a régimen diferencial. En la tabla 6.3 se presentan los resultados para cada una de las temperaturas de sulfuración.

NiW/AlTi2 $T_s$ [ $^\circ\text{C}$ ]	$E_a$ [Kcal mol $^{-1}$ ]
250	19,73
300	18,26
350	19,07
400	19,47
450	17,41
500	19,35

Tabla 6.3 Energías aparentes de activación para el catalizador NiW/AlTi2 a diferentes temperaturas de sulfuración. Cálculos a conversiones por abajo de 20%  $E_a$  aparente ( $\pm 2$  Kcal)  $P = 490$  psias

Se puede apreciar que los valores de energías de activación aparente se encuentran entre los 17.41 y los 19.73 Kcal/mol lo que concuerda con lo reportado por la literatura [12,31].

En cuanto a selectividad era posible que esta se modificara con el aumento de la temperatura, por lo que en la figura 6.33 se muestra los rendimientos del catalizador NiW/AlTi2 para todo el barrido de temperaturas tanto de reacción como de sulfuración.

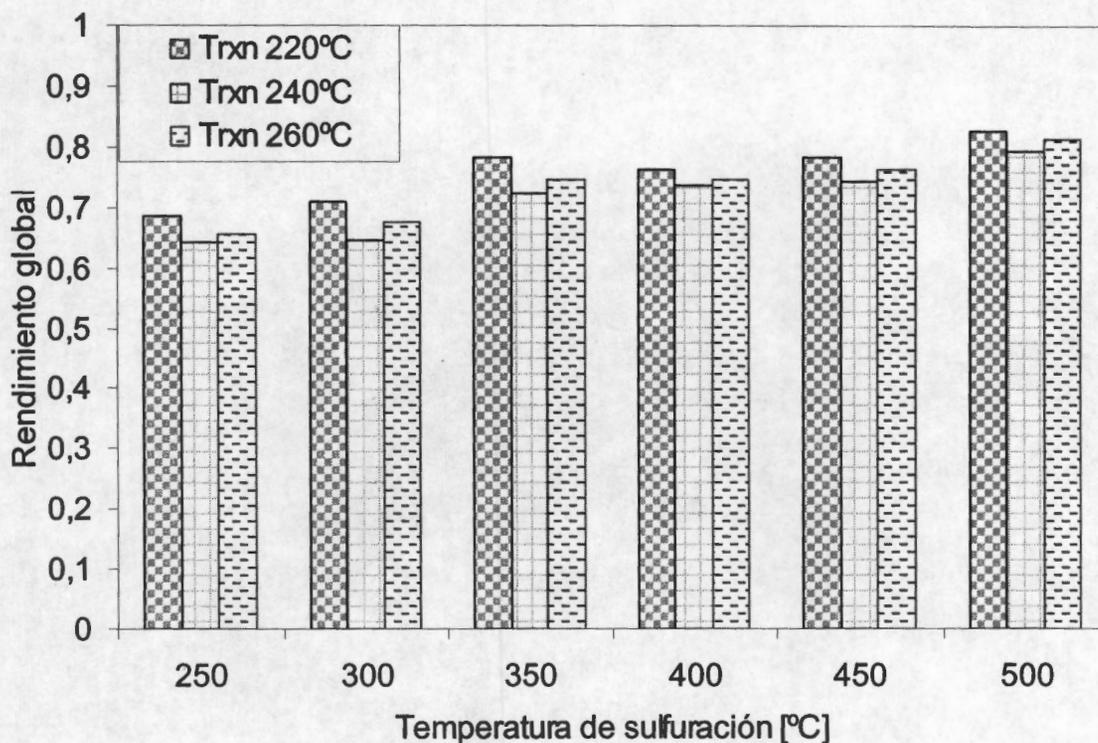


Figura 6. 33 Rendimientos de  $\text{Ic}$  catalizador  $\text{NiW/AlTi}_2$  sulfurado a diferentes temperaturas y probado en reacción entre  $220^\circ$  y  $260^\circ\text{C}$  a 490 psias. Valores de la ruta de DSD en estado estacionario a régimen diferencial de conversión ( $X_A < 20\%$ ).

Se puede apreciar que a menores temperaturas de sulfuración la ruta de DSD disminuye ligeramente. En  $350^\circ\text{C}$  de temperatura de activación se observa un óptimo de rendimiento hacia la ruta de DSD, para después disminuir un poco y luego llegar a valores de hasta 84% a  $500^\circ\text{C}$ . Este comportamiento antes descrito se observa para las 3 temperaturas de reacción verificadas experimentalmente. Con esto se comprueba que no se producen cambios importantes de los rendimientos en el intervalo de temperaturas estudiado.



---

## Discusión de resultados

En este trabajo se investigó sobre los efectos producidos por la naturaleza de soporte en el sistema NiW para la HDS del DBT. Se pueden ver en las gráficas 6.28 y 6.29 dos tendencias, en la primera los catalizadores soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y en  $\text{TiO}_2$  presentaron una menor actividad por gramo de catalizador que la muestra soportada en el óxido mixto  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_3$  (AlTi2). En la segunda puede verse que los catalizadores soportados en los óxidos puros de  $\text{ZrO}_2$  y  $\text{TiO}_2$  son, de la misma forma, menos activos que el catalizador soportado en la mezcla ZT6040. Esto indica que los soportes mixtos, por sus mayores áreas específicas, tienen un efecto favorable en el sistema NiW. Probablemente debido a que permiten soportar una mayor cantidad de fases activas y que estas permanezcan bien dispersas. El análisis de DRX no permitió en estos soportes (AlTi2 y ZT6040), observar fases segregadas de los óxidos puros lo que sugiere una alta interacción con los soportes ó tamaños de cristal menores de 3 nm. Sin embargo, la primera suposición fue comprobada por DRS en donde se observa una disminución de las especies octaédricas de la titania, en especial se pudo observar la desaparición de la señal producida por los cationes de  $\text{Ti}^{3+}$ .

El catalizador soportado en AlTi2 presentó un aumento en la ruta de HID esto sugiere un efecto proporcionado por el Ni que podría asociarse con una alta interacción con la fase activa y la formación de fases NiS segregadas. Sin embargo, esto no pudo ser comprobado por DRS, las absorciones del  $\text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$  se aprecian entre 380 y 450 nm presentando un máximo en 410 nm pero la dificultad radica en que el W presenta las absorciones de sus especies octaédricas entre 300 y 420 nm. Este traslape de las señales impide verificar si existe una variación de estas especies. (Apéndice E). El catalizador debe caracterizarse con mayor detalle en la fase sulfuro para discernir el efecto del Ni en el sistema soportado en NiWS. En particular la relación Ni/(Ni+W) puede afectar la actividad y selectividad.

Por su parte el sistema NiW/ZT6040 presenta las mismas características estructurales que el de NiW/AlTi2. En cuanto a la actividad, este sistema se encuentra casi 50% por abajo del más activo, no obstante ocupa el tercer lugar



---

solo por debajo del sistema  $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$  haciéndolo un sistema atractivo para la HDS si se logra mejorar sus propiedades. Es probable que además de una mejora en las propiedades mecánicas y texturales de los soportes de óxidos mixtos, se necesiten llevar a cabo barridos de las densidades de impregnación de átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado y de la relación fase activa promotor. Esto para garantizar que estos parámetros sean los óptimos para cada soporte. La caracterización por DRX de los materiales  $\text{WO}_x$  soportados en los óxidos mixtos, reveló que no se forman cristales de  $\text{WO}_3$  puesto que los materiales permanecieron amorfos después de la impregnación y respectiva calcinación, lo que implica una buena dispersión. Esto a su vez concuerda con lo encontrado por DRS en donde las energías de borde no indican la presencia de aglomerados de gran tamaño ni de la formación de  $\text{WO}_3$  monoclinico. El sistema  $\text{NiW}/\text{AlTi}_2$  al igual que el soportado en ZT6040 presentó especies tetraédricas y octaédricas del W en cantidades aproximadamente iguales lo que podría explicar el aumento significativo en la actividad.

Por otra parte, al llevar a cabo el análisis de variación de temperaturas de sulfuración para el sistema  $\text{NiW}/\text{AlTi}_2$  (figura 6.29), se encontró que a  $350^\circ\text{C}$  este sistema presentó un aumento del 15% en su actividad a una temperatura de reacción de  $260^\circ\text{C}$ . Esto sugiere que la mezcla de los óxidos provocaría una mejor sulfuración del W o que la presencia de especies de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y de  $\text{TiO}_2$  de tamaño nanométrico no segregadas, induce interacciones que permiten una mayor recuperación de los sitios activos, después de llevar a cabo la desulfuración. Asimismo es probable que debido a la presencia de estas especies nanométricas se tengan apilamientos tipo II y longitudinales lo cual también podría estar induciendo una mayor actividad.

Se encontró que el material  $\text{NiW}$  soportado en  $\text{ZrO}_2$  fue más activo que el soportado en  $\text{TiO}_2$  por gramo de catalizador, esto difiere de lo reportado por Barrera y col [34] en donde el efecto producido por el soporte fue inverso ya ellos encontraron que el catalizador  $\text{NiMo}/\text{TiO}_2$  era más activo por gramo de catalizador que el de  $\text{NiMo}/\text{ZrO}_2$ . El hecho de tener un sistema distinto por principio podría explicar las diferencias encontradas en actividad, sin embargo,

el análisis de DRS de estas muestras revela la existencia de especies soportadas de simetría distinta. En el catalizador  $WO_x/ZrO_2$  existen mayoritariamente especies tetraédricas mientras que en el catalizador  $WO_x/TiO_2$  hay más especies de tipo octaédrico. La formación de especies de tipo tetraédrico pareciera favorecer la actividad en los sistemas soportados en zirconia y alúmina. Asimismo, lo anterior sugiere que para el sistema NiW soportado en estos materiales, las especies que están relacionadas con la actividad son las tetraédricas aunque en la literatura se ha relacionado la actividad con las especies octaédricas de los óxidos metálicos. Se comprobó que si las interacciones del metal activo (W) con el soporte son muy débiles como en el caso del óxido de sílice, una mejora en las propiedades texturales de éste no mejora sus propiedades catalíticas. El análisis por DRX revela la presencia de cristales de  $WO_3$  monoclinico mayor a 3 nm en la muestra soportada en  $SiO_2$ . Esto demuestra que el óxido de sílice no es adecuado para soportar fases activas en la HDS, ya que las débiles interacciones con el W no permiten una buena dispersión. En adición los resultados de DRS revelan también la presencia clusters de  $WO_3$ . Asimismo la energía de borde y la cantidad de próximos vecinos en este sistema, confirman lo anterior. Además los resultados de espectroscopia Raman revelan la presencia de cristales de  $WO_3$  y una pequeña cantidad de especies W=O lo que explicaría por que este sistema no es totalmente inactivo.

Los resultados de actividad catalítica por  $m^2$  de soporte impregnado, mostraron que el sistema más activo fue el de NiW/ $TiO_2$ . Los análisis de DRS muestran una banda asignada a especies  $Ti^{3+}$ , estas según J. Ramírez y col [23] podrían tener un efecto promotor bajo condiciones de reacción y así facilitarían la formación de sitios de coordinación insaturada o de vacantes de azufre. Por otra parte el análisis de DRS revela una gran cantidad de próximos vecinos, lo que sugiere una baja dispersión de las especies  $WO_x$ . Sin embargo, es to parece benéfico ya que estas especies podrían facilitar la formación de laminillas longitudinales propuestas por Shimada [14]

## **Conclusiones y perspectivas**

## 8.- Conclusiones y perspectivas.

Se llevaron a cabo las preparaciones de los soportes por los métodos de sol-gel y de ensamblado programado encontrando que estos cumplían con las especificaciones dadas por los autores. Incluso se logró una mejora en la distribución de tamaños de poro para el soporte de sílice. Asimismo, los soportes cumplieron con el requisito de diámetros de poro recomendados para materiales de HDS de DBT. El soporte AlTi2 preparado por este método presentó la mejores propiedades texturales con aproximadamente  $264 \pm 6 \text{ m}^2/\text{g}$  de área, un volumen de poros de  $0.8 \text{ cm}^3/\text{g}$  y distribución de tamaños de poros unimodal centrada en 55 Å.

Los materiales  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  presentaron picos de DRX asignados a la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , a las fases anatasa y rutilo para la  $\text{TiO}_2$  y a las fases cristalinas de la  $\text{ZrO}_2$  tetragonal y monoclinica. Los materiales de óxidos mixtos no presentaron picos de difracción, lo que sugiere que en los materiales no habría segregación de fases.

Los soportes  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  presentaron mayoritariamente arreglos tetraédricos en su red, mientras que la titania, AlTi2 y ZT6040 presentaron más octaédricos, lo anterior se desprende del análisis de la caracterización de DRS.

En cuanto a los materiales  $\text{WO}_x$ , la impregnación con W y posterior calcinación **no** modificó sustancialmente los espectros de DRX obtenidos de los soportes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ , AlTi2 y ZT6040. El único material que presento señal de cristalitos de  $\text{WO}_3$  fue el de  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$ .

El análisis de DRS reveló una gran cantidad de próximos vecinos en los sistemas  $\text{WO}_x/\text{SiO}_2$  y  $\text{WO}_x/\text{TiO}_2$ , sus energías de borde se aproximan a la reportada para el  $\text{WO}_3$ . La caracterización por DRS nos indica que las especies  $\text{WO}_x$  de simetría tetraédrica podrían ser asociadas con la actividad de los catalizadores pues en los materiales soportados en  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{ZrO}_2$  se observan en mayor proporción, a su vez en AlTi2 y ZT6040 su presencia es aproximadamente igual a las especies de simetría octaédrica. En general, los

materiales que inducen la formación de especies de  $WO_x$  de tipo tetraédrico son más activos por gramo de catalizador.

El material de  $SiO_2$  no es adecuado como soporte de catalizadores NiW para HDS a pesar de tener una gran área superficial y permitir un porcentaje de W impregnado mayor.

Las pruebas catalíticas indican que el catalizador más activo por gramo de soporte resultó ser el sistema NiW/AlTi<sub>2</sub>. Además, se registró un aumento del 15% en la actividad del sistema NiW/AlTi<sub>2</sub> al variar la temperatura de sulfuración, esto sugiere que el optimizar las propiedades de este sistema pudiera acarrear resultados favorables. Podría intentarse por ejemplo modificar o cambiar el proceso de impregnación para tener una mayor cantidad de especies tetraédricas. Otra posible línea de investigación sería dilucidar la morfología del soporte mixto así como del catalizador, por técnicas como microscopia de transmisión de electrones (TEM) XPS y TPR y así llevar a cabo modificaciones estructurales. Es probable que además de una mejora en las propiedades mecánicas y texturales de los soportes de óxidos mixtos, se necesiten llevar a cabo barridos de las densidades de impregnación de átomos de tungsteno por nanómetro cuadrado y de la relación fase activa promotor. Esto para garantizar que los parámetros utilizados sean los óptimos para cada soporte. Si lo anterior se logra y los resultados anteriores son mejorados, entonces valdría la pena probar el catalizador NiW/AlTi<sub>2</sub> con una molécula más refractaria como el 4,6 DMDBT.

Por último, en este trabajo se pusieron en evidencia diferencias en cuanto a interacción electrónica entre la fase activa de NiWS y soportes óxidos diversos en la formación de la fase sulfuro. Se encontró que un catalizador de NiW soportado en alúmina modificada por titania condujo a actividades significativamente más altas en la HDS de DBT que un catalizador de referencia (NiMo/g-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Se confirmó que el sistema NiWS es más complejo que equivalente de NiMoS y que existen muchos parámetros tanto en la preparación como en las pruebas catalíticas que requieren ser optimizados, por lo que es difícil dissociar los diferentes efectos observados.

## Bibliografía

## 9.- Bibliografía:

- [1] NORMA Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental.
- [2] G.C. Laredo, J.A. De los Reyes, J.L. Cano, J.J. Castillo, Appl. Catal. A: Gen. 207 (2001) 103.
- [3] M.J. Girgis, B. C. Gates, Ind. Eng. Chem. Res., 30 (1991) 2021-2058
- [4] Toshiaki Kabe, Atsushi Ishihara, Weihua Qian. "Hydrodesulfurization and hydrodesnitrogenation" Ed Kodansha (1999)
- [5] T. Kabe a. Ishihara and H. Tajima, Indand Eng. Chem. Res 31. (1992) 1577
- [6] N.Houalla, K. Nag, A.V. Sapre, D.H Broderick and B.C Gates, ALCHE J. 24 (1978) 1015
- [7] E. Altamirano Sánchez. Tesis de Maestría UAM-I (2000)
- [8] D.H. Broderick, B.C. Gates, AIChE J., 27 (1981) 663.
- [9] M.L. Vrinat Appl. Cat. 6 (1983) 137
- [10] M. Egorova and R. Prins., J. Catal. 225 (2004) 417-427
- [11] Chunshan Song, Xiaoliang Ma., Appl. Cat 41, (2003), 207-238
- [12] F. Dumeignil, J-F Paul, E. Veilly, E. W. Qian, A Ishihara, E. Payen, T. Kabe Appl. Cat. 289 (2005) 51-58
- [13] H. Topsoe, B.S. Clausen and F.E. Massot, "Hydrotreating Catalysis" Ed. Springer (1996)
- [14] H. Shimada, Catalysis Today 86 (2003) 17-29
- [15] P. J. Magnus, A. Bos, J.A. Moujlin, Journal of catalysis 146, (1994) 437-448
- [16] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa Appl. Cat. 295 (2005) 11-22
- [17] Lenntech Corp Holding página web. B.V. Rotterdamseweg 402 M 2629 HH Delft, Holanda
- [18] F.A. Cotton, G. Wilkinson "Química inorgánica avanzada" Limusa (1999)



- 
- [19] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. Langevel, P.J. Kooyman, J.A.R. Van-Veen, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 196 (2000) 315
- [20] D.G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 103, (1999) 630-640
- [21] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li *Cat. Today* 93–95 (2004) 751–760
- [22] M. J. Vissenberg, Y. Van der Meer, E. J. M. Hensen, V. H. J. De Beer, A. M. Van der Kraan, R. A. Van Santen, and J. A. R. Van Veen. *J. of Catal.* 198, (2001) 151–163
- [23] A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramírez, I. Jimenez, M. Peñuelas-Galaz, P. Sanchez-Neri, *Cat. Today* 98 (2004) 19–30
- [24] M. Breyse, P.I Afanasiev, C. Geantet, M. Vrinat *Cat. Today* 86 (2003) 5–16
- [25] D.D. Whiterhurst, T.Isoda, I. Mochida *Adv. Catal.*,42(1998) 345
- [26] J. A. Montoya de la Fuente. Tesis de doctorado UAM-I 1996
- [27] A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramírez, I. Jimenez-del V., M. Peñuelas-Galaz, P. Sanchez-Neri, P. Torres-Mancera, *Cat. Today* (2005) *Cat. Today* 107-108 (2005 879-884)
- [28] I. Shinichi, H. Kudou, A. Muto, and Takeo Ono. *Appl.Catal.* 41(2003)181
- [29] M.L. Guzmán-Castillo, F. Hernández-Beltrán, J.J. Fripiat, A. Rodríguez-Hernández, R. García de León, J. Navarrete-Bolaños, A. Tobón-Cervantes *Cat. Today* 107–108 (2005) 874–878
- [30] B. C. Gates and J. R. Katzer *Chemistry of Catalytic processes*. Ed.Mc Graw Hill 1989
- [31] E. Altamirano S. Tesis de doctorado UAM-I 2005
- [32] H. C. Lee. *Ame. Chem. Soc.* 125, (2003), 2882-2883
- [33] J. Escobar, J. A. De los Reyes, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000), 666-672

- [34] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, F. Murrieta, J. García. *Cat. Today* 98 (2004) 131-139
- [35] D. Hamon Tesis de doctorado 1991 IRC Lyon Francia
- [36] D. Mao. *Appl. Catal. A* 244 (2003) 273-282
- [37] J. Ramirez L.Ruiz-Ramirez, L. Cedeño V. Harle, M. Vrinat, M. Breyse. *Appl. Catal. A* 93 (1993)163-180
- [38] W. Zhaobin, Qin, X.; Xiexian, G. Sham, E. L. Grange, P. Delmon, *Appl. Catal. A: Gen.* 1990, 63, 305.
- [39] T. E. Klimova, J. R. Solis, *Mater. Sci. Forum* 309. (1994), 152-153,
- [40] J.Ramirez. G. Macias L. Cedeño, A.Gutierrez-Alejandre, R. Cuevas, P. Castillo. *Cat. Today* 98 (2004) 19-30
- [41] S. Yin-Lai, W. Pan, C.Fai. *Appl. Catal. B* 24 (2000) 207-217
- [42] X. Fu, W. A. Zeltner, Q. Yang, M.A. Anderson. *J. Catal.* 168 (1997) 482
- [43] C. Das, H. K. Mishra, A.K. Dalai, K.M. Parida *Appl. Catal. A.* 243 (2003) 271-284
- [44] H. Zou, Y.S. Lin *Appl. Catal. A* 265 (2004) 35-42
- [45] M.C. Barrera, M. Viniegra, J. Escobar, C. Marin, J.A. de los Reyes, J.G. Pacheco, F. Murrieta *Petr. Sci. Tech* Vol 22 (2004)87-101
- [46] X. Liu, B Tian, C. Yu, F. Gao., S. Xie, B.Tu, R. Che, L-M. Peng D, Zhao *Angew. Chem.* 20 (2002) 41
- [47] Quantacrom corporation "Gas sorption system manual" 1987 Ed. Spinger
- [48] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. "Principios de análisis instrumental" Ed. Mc. Graw Hill 2001 quinta edición.
- [49] R. C. Denney, R. Sinclair "UV-Vis Spectroscopy" Ed. ACOL1993 London UK
- [50] R. S. Webber *J. Catal.*151, (1995) 407-474



- 
- [51] Norman B. Colthup "Introduction to infrared and raman spectroscopy" Academic press 1990 Tercera edición.
- [52] H. S. Fogler "Elementos de ingeniería de las reacciones". Prentice Hall 2001 Tercera edición.
- [53] C.N.Satterfield, T.K. Sherwood "The role of diffusion in catalysis" Addison-Wesley 1963 primera edición.
- [54] M. Valigi, D. Gazzoli, I. Pettiti, G. Mattei, S. Colonna, S. De Rossi, G. Ferraris. *Appl. Catal. A* 231 (2002) 159–172
- [55] S.R. Yoganarasimhan, C.N.R. Rao, *Trans. Farad* 3 1962.1579-89,
- [56] F. Di Gregorio, V. Keller. *J. Catal.* 225 (2004) 45–55
- [57] V.Y Gusev, X. Fena, Z. Bu, G.L Haller. *J. Phys Chem.* Vol. 100,6, (1996)
- [58] M. Hungerr, U.Shenk, M. Breuninger, R. Glaser, J. Weitkamp; *Micro. Mesop. Mater.* 9 (1997) 261-271
- [59] P.Afanasiev, C. Geantet, M. Breyse. *J. Catal.* 153 (1995) 17
- [60] J.C. Vartuli, J.G. Santiesteban, P. Traverso, N. Cardona-Martínez, C.D. Chang, S.A. Stevenson. *J. Catal.* 187 (1999) 131
- [61] J.G. Santiesteban, J.C. Vartuli, S. Han, D. Bastian, C.D. Chang, *J. Catal.* 168 (1997) 431, S.R. Vaudagna, S.A. Canavese, R.A. Comelli, N.S. Fígoli, *Appl. Catal.* 168 (1998) 93
- [62] Efraín Altamirano tesis de doctorado UAM-I 2005.
- [63] M. Fournier, C. Louis, M. Che, P Chiquin , D. Masure, *J. Catal* 119 (1989) 400
- [64] M.L. Hernández, J.A. Montoya, P. Del Angel, I. Hernandez, G. Espinosa a, M.E. Llanos. *Cat. Today* 116 (2006) 169–178
- [65] F. Bataille, J. L. Lemberton, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelañ. *J. Catal.* 191, (2000)409–422

## Apéndices

## Apéndice A

Metodología para la estimación de productos y reactivos de la HDS [31].

Para un reactor heterogéneo en fase gas la actividad catalítica ( $r_s$ ) se puede calcular utilizando la aproximación a un reactor diferencial, para una reacción de orden 1, en nuestro caso se supondrá que es de pseudoprimer orden dadas las condiciones de reacción)  $-r_{DBT}=kC$ .

El balance de materia para una sección diferencial del catalizador ( $\Delta m$ ) se expresa por la ecuación 1:

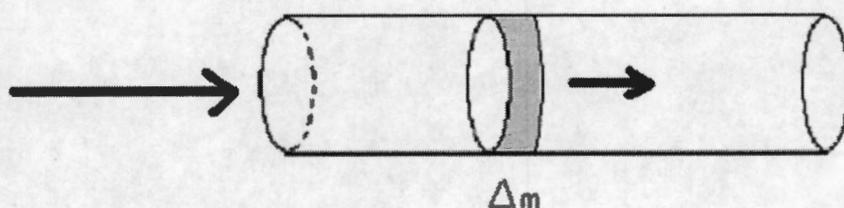


Figura A.1 Sección diferencial de catalizador en el reactor continuo en fase gas.

$$F_0 = (F_0 + dF_0) + (-r_{DBT})\Delta m \quad \text{Ec.A.1}$$

Donde  $F_0$ =flujo de entrada moles/tiempo

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

La desaparición del DBT puede expresarse también como:

$$dF = F_0 dX = -r_{DBT}\Delta m = kC\Delta m \quad \text{Ec.A.2}$$

Y tomando a  $C=C_0(1-X)$

Podemos integrar la ecuación A.2:

$$F_0 \int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = kC_0 \int_0^m \Delta m \quad \text{Ec.A.3}$$



De donde al resolver para k

$$k = - \frac{F_0}{m * C_0} * \text{Ln} (1 - X) \quad \text{Ec.A.4}$$

De esta expresión al graficar  $-\text{Ln}(1-X)$  vs X y X vs X se obtiene lo siguiente:

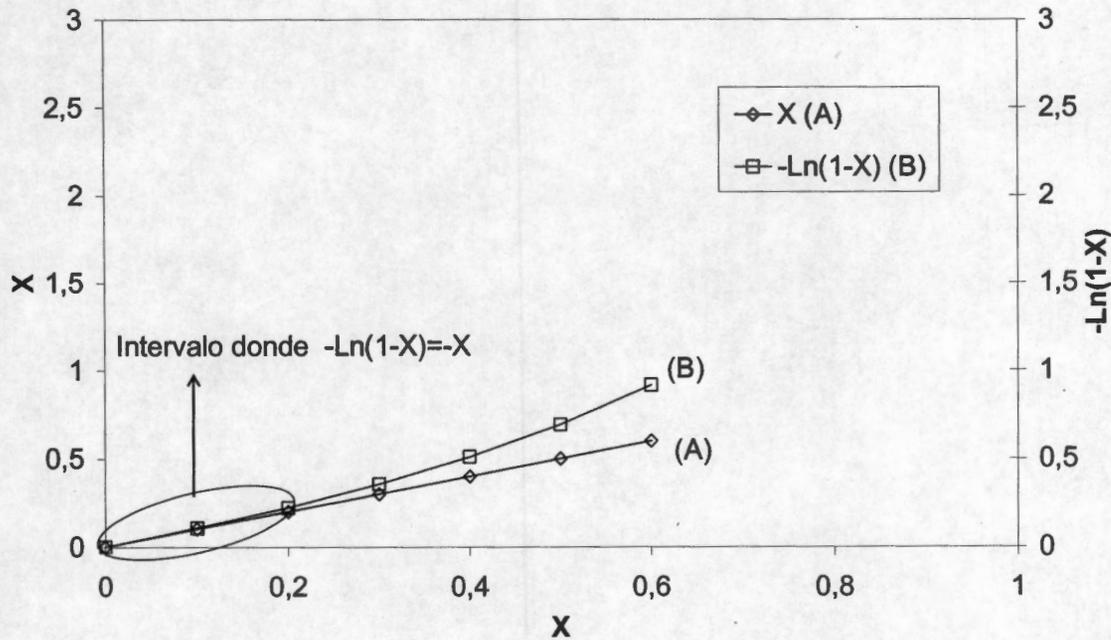


Figura A.2 Zona donde la velocidad de transformación aparente del DBT es lineal.

Se puede apreciar que si el reactor opera por debajo de 20% de conversión la diferencia entre las curvas  $-\text{Ln}(1-X)$  y X es aproximadamente cero. En adición cabe mencionar que si se trabaja por debajo de 5% de conversión se tendrían problemas para la cuantificación de los productos y reactivos de la reacción debido a la sensibilidad del cromatógrafo utilizado.



## Apéndice B

### Evaluación de la actividad catalítica

Los resultados de actividad, se calcularon a partir de los cromatogramas obtenidos en continuo durante las reacciones. Para el cálculo de la conversión se utilizó la siguiente expresión:

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

Donde:

$A_B$  es el área bajo la curva del producto B

$A_A$  es el área bajo la curva del reactivo.

Para el rendimiento se utilizó la ecuación B.2:

$$R_A = \frac{A_B}{\sum (A_B + A_A) - A_A} \quad \text{Ec.B.2}$$

La concentración de DBT en equilibrio con hidrógeno 140°C se obtuvo con el programa Aspen Plus11.1. La concentración al equilibrio es aproximadamente:

$$C_{\text{DBT}} = 3.03\text{E-}9 \text{ mol de DBT cm}^{-3}$$

### Apéndice C Temperatura de sulfuración.

Para llevar a cabo estas determinaciones se la mezcla de sulfuración así como la rampa de calentamiento se mantuvieron constantes. Se modificó la temperatura de reacción para verificar el comportamiento del sistema así como para obtener las energías de activación de cada uno de los catalizadores. Se graficó el  $\ln(k)$  vs  $1/T$  en grados K. La energía de activación se calculó multiplicando la pendiente por la constante  $R=1.985 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ .

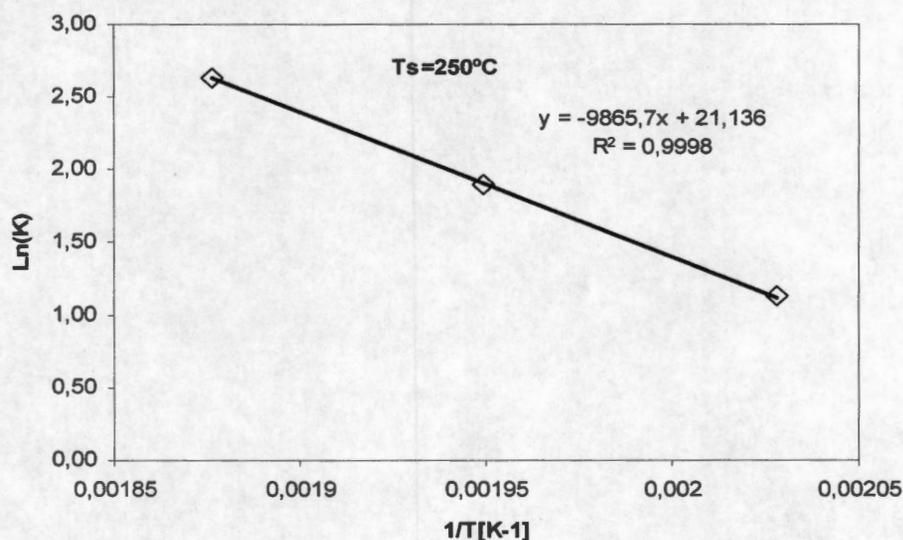


Figura C.1 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi2 sulfurado a 250°C.

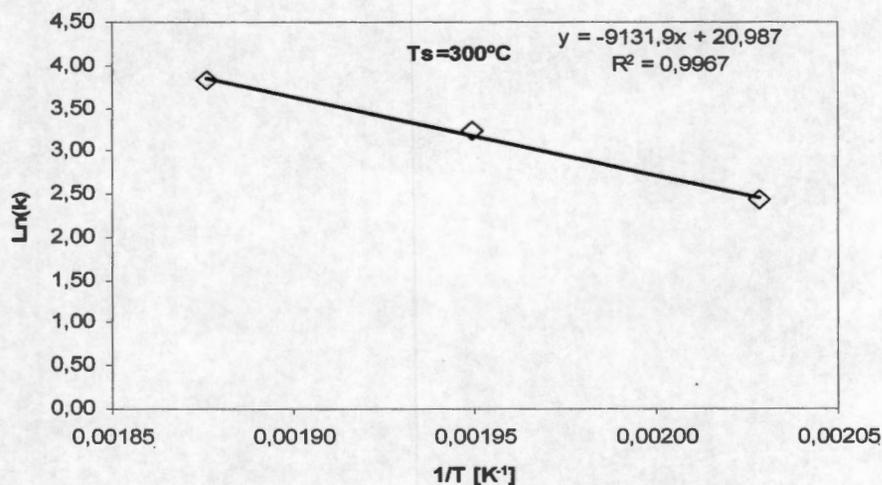


Figura C.2 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi2 sulfurado a 300°C.

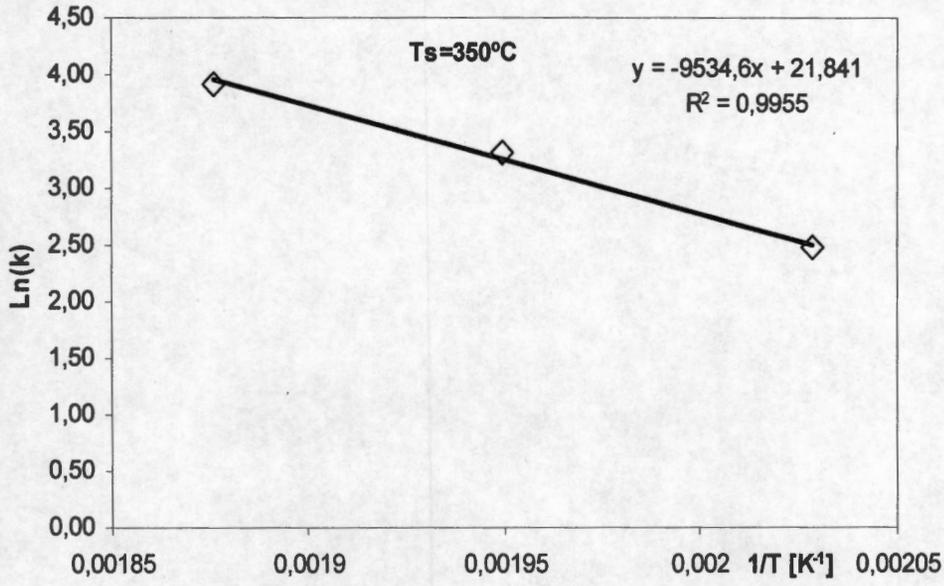


Figura C.3 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi<sub>2</sub> sulfurado a 350°C.

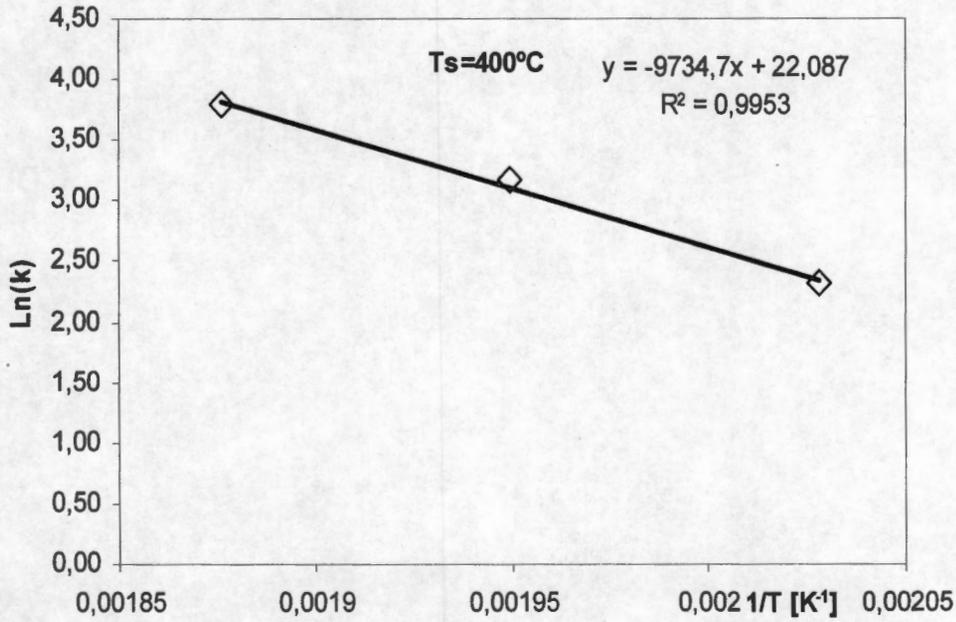


Figura C.4 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi<sub>2</sub> sulfurado a 400°C

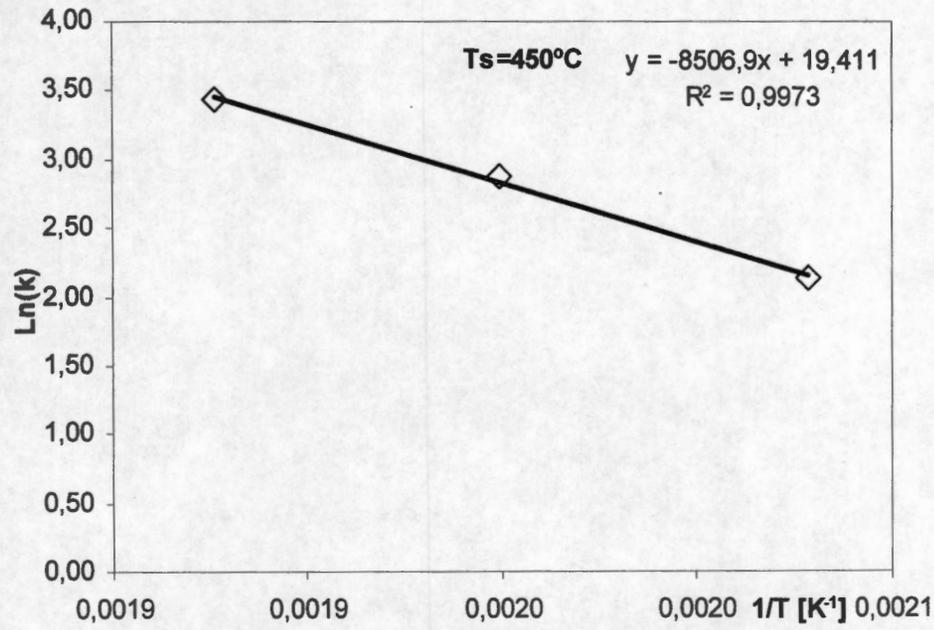


Figura C.5 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi2 sulfurado a 450°C.

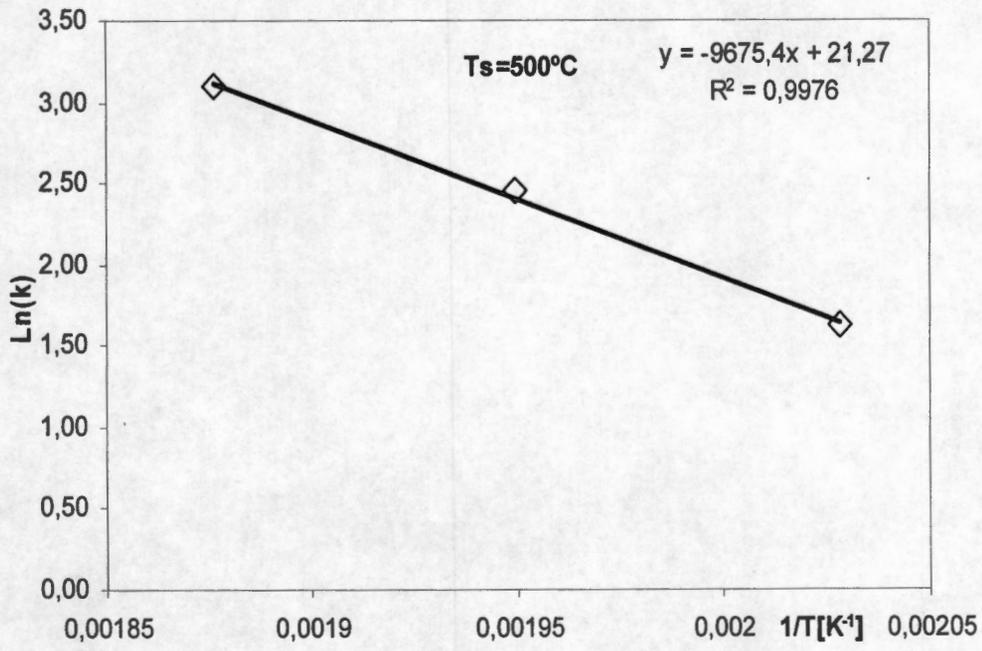


Figura C.6 Gráfica de Arrhenius de las constantes de velocidad de reacción para el catalizador NiW/AlTi2 sulfurado a 500°C.



En la tabla C.1 se presentan las energías de activación para el catalizador NiW/AlTi<sub>2</sub> a diferentes temperaturas de sulfuración.

<b>Ts</b>	<b>Ea</b>
250	19,73
300	18,26
350	19,07
400	19,47
450	17,01
500	19,35

Tabla C.1 Energías de activación aparente para cada temperatura de sulfuración.



## Apéndice D

### Evolución de la velocidad de reacción hasta estado estacionario.

Los catalizadores generalmente presentan un periodo de estabilización al inicio de las reacciones, en catalizadores de HDS este periodo corresponde a las transformaciones iniciales de las fases activas CoMoS, NiMoS y/o NiWS, así como a los procesos de reducción-sulfuración iniciales. Adicionalmente en reactores continuos, se presentan efectos de homogeneización de la concentración en el flujo. Sin embargo, la actividad de un catalizador disminuye a medida que se va utilizando, unas veces esta disminución es muy rápida y otras es muy lenta, de tal manera que la regeneración o sustitución solo es necesaria después de emplearlo durante varios años. En los catalizadores de HDS generalmente se presentan efectos de sinterizado del soporte por las condiciones de operación de las unidades ( $T > 300^{\circ}\text{C}$  y  $P \approx 50$  atmósferas). A escala laboratorio este fenómeno también se presenta por lo que es necesario verificar que los catalizadores llegan a estabilizarse y las variaciones debidas a la desactivación son despreciables. A continuación se muestran las graficas de la evolución de las velocidades de reacción hasta el estado pseudoestacionario a 10 horas de reacción.

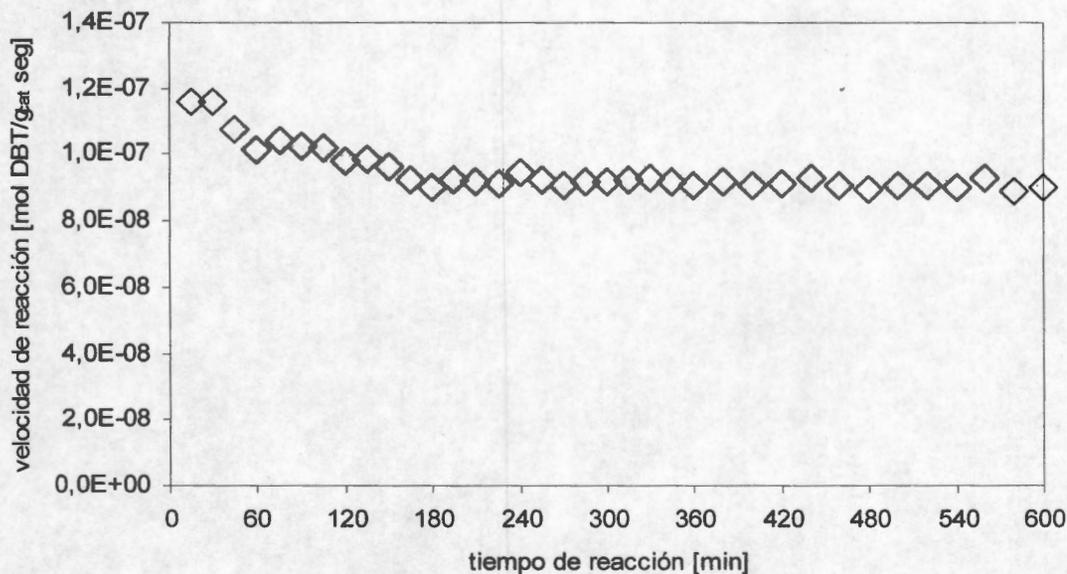


Figura D.1 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  a  $260^{\circ}\text{C}$ , 490psias, 0.039 g de catalizador sulfurado a  $400^{\circ}\text{C}$  y con un flujo de  $450 \text{ cm}^3/\text{min}$

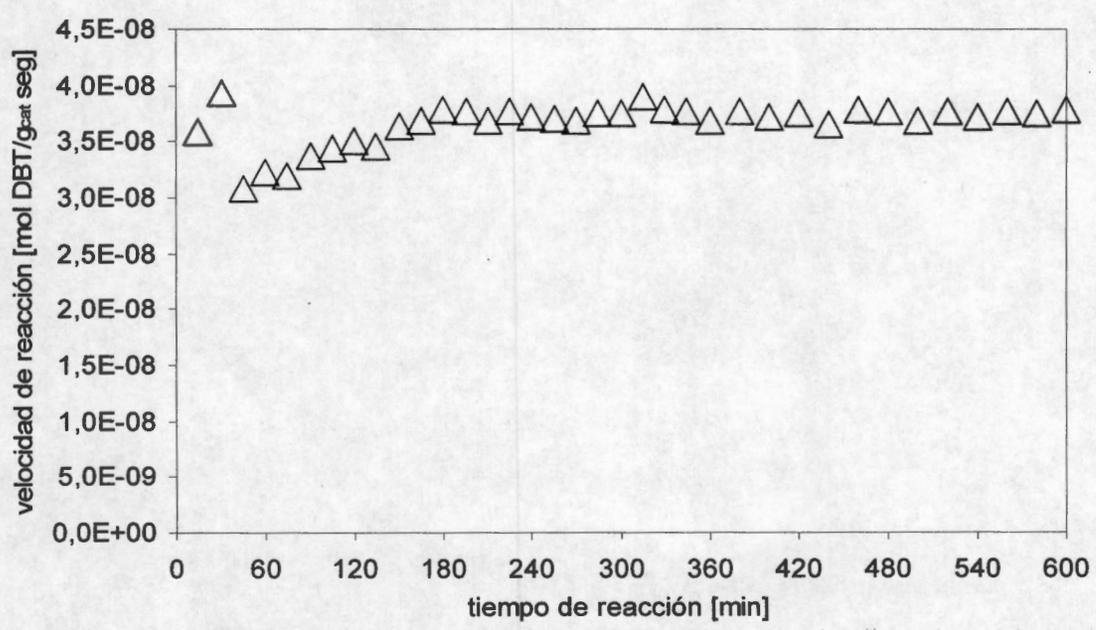


Figura D.2 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/SiO<sub>2</sub> a 260°C ,490psias,0.0663 g de catalizador sulfurado a 400°C y con un flujo de 200 cm<sup>3</sup>/min

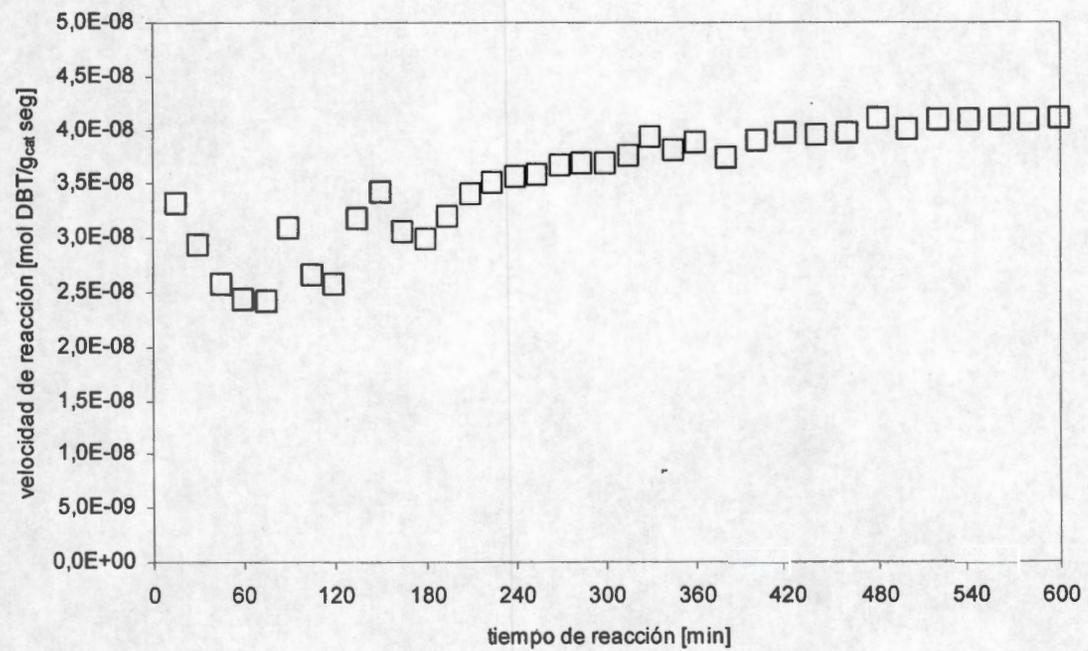


Figura D.3 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/TiO<sub>2</sub> a 260°C ,490psias, 0.0657 g de catalizador sulfurado a 400°C y con un flujo de 400 cm<sup>3</sup>/min

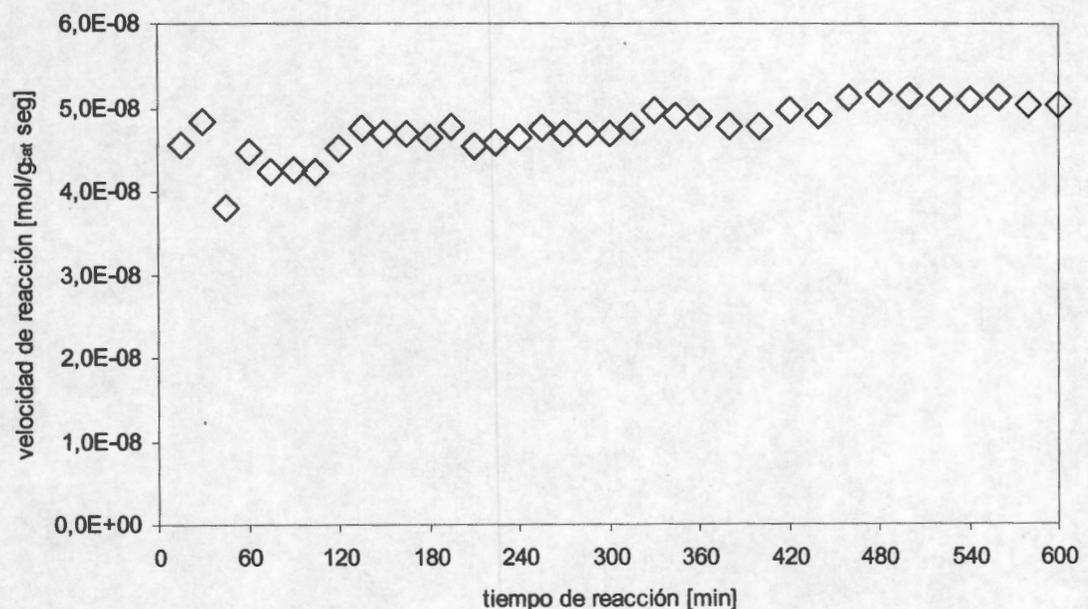


Figura D.4 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/ZrO<sub>2</sub> a 260°C ,490 psias, 0.0528 g de catalizador sulfurado a 400°C y con un flujo de 400 cm<sup>3</sup>/min

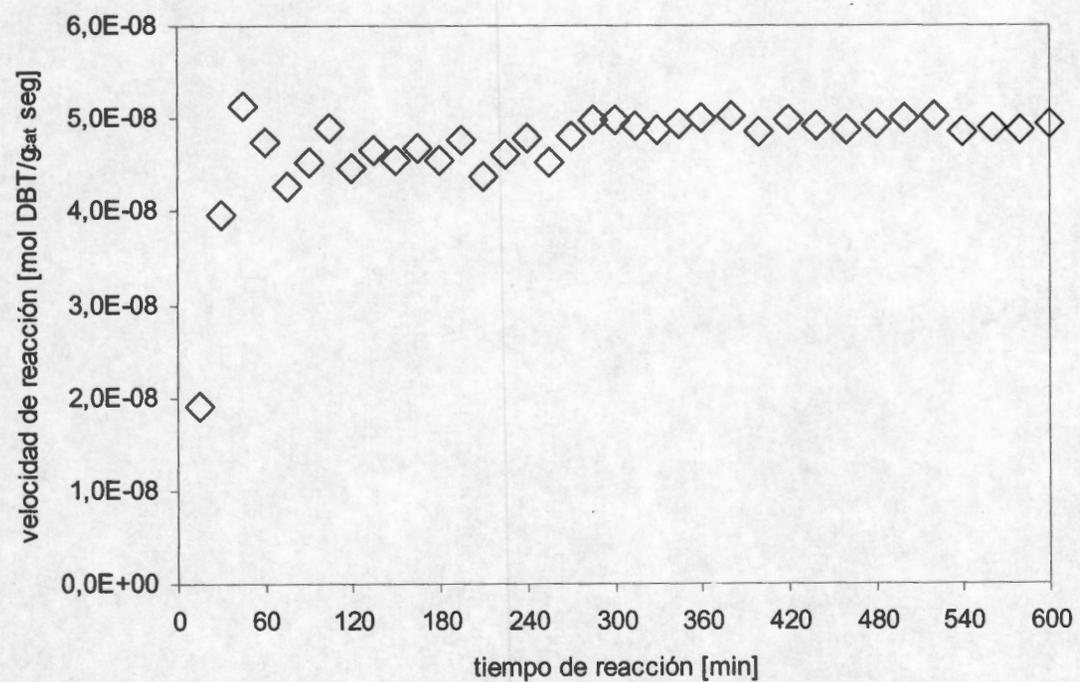


Figura D.5 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/ZT6040 a 260°C ,490 psias, 0.0215 g de catalizador sulfurado a 400°C y con un flujo de 300 cm<sup>3</sup>/min

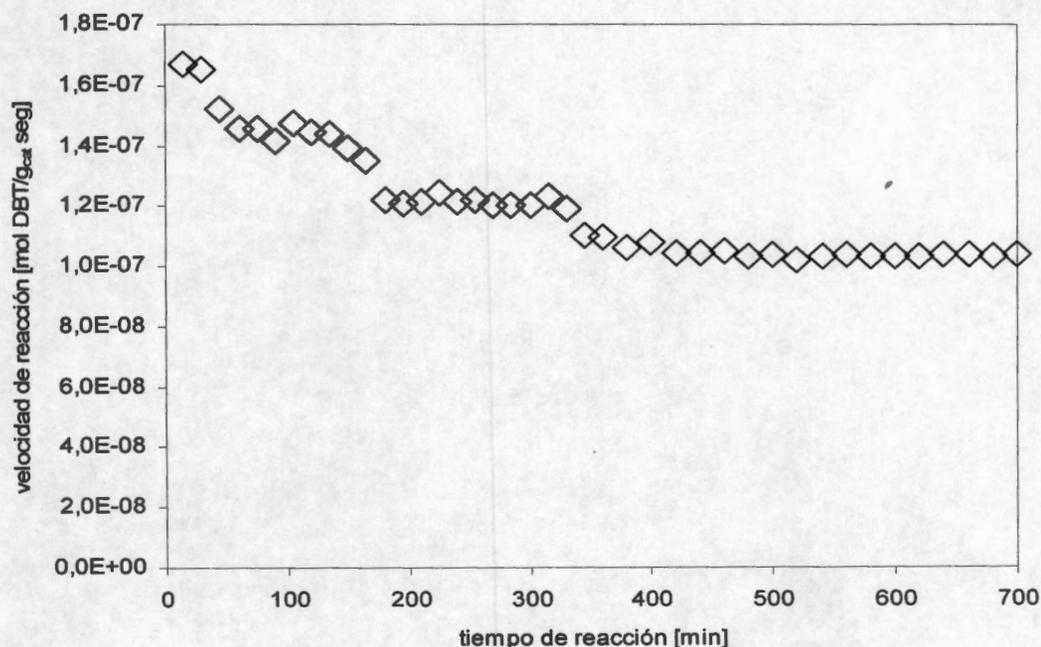


Figura D.6 Evolución de la velocidad de reacción hasta régimen diferencial. Catalizador NiW/AlTi2 a 260°C ,490 psia, 0.0412 g de catalizador sulfurado a 400°C y con un flujo de 600 cm<sup>3</sup>/min

Como pudo ser observado todos los catalizadores probados en la reacción de HDS del DBT en el reactor de fase gas alcanza un estado pseudoestacionario después de pasar por un periodo de estabilización. Este periodo corresponde a las transformaciones iniciales de las fases activas NiWS, así como a los procesos de reducción-sulfuración iniciales. En los catalizadores analizados este periodo no rebasa los 400 minutos, sin embargo, en algunos materiales como NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NiW/ZrO<sub>2</sub> y NiW/ZT6040 el tiempo que tardaron en estabilizarse fue menor (180 min). En 10 horas de reacción, ninguno de los catalizadores presenta señales de desactivación después de haber alcanzado su estado pseudoestacionario.



## Apéndice E DRS de catalizadores NiW

En la figura E.1 se muestran las absorciones del  $Ni_{tet}^{2+}$  de los catalizadores preparados.

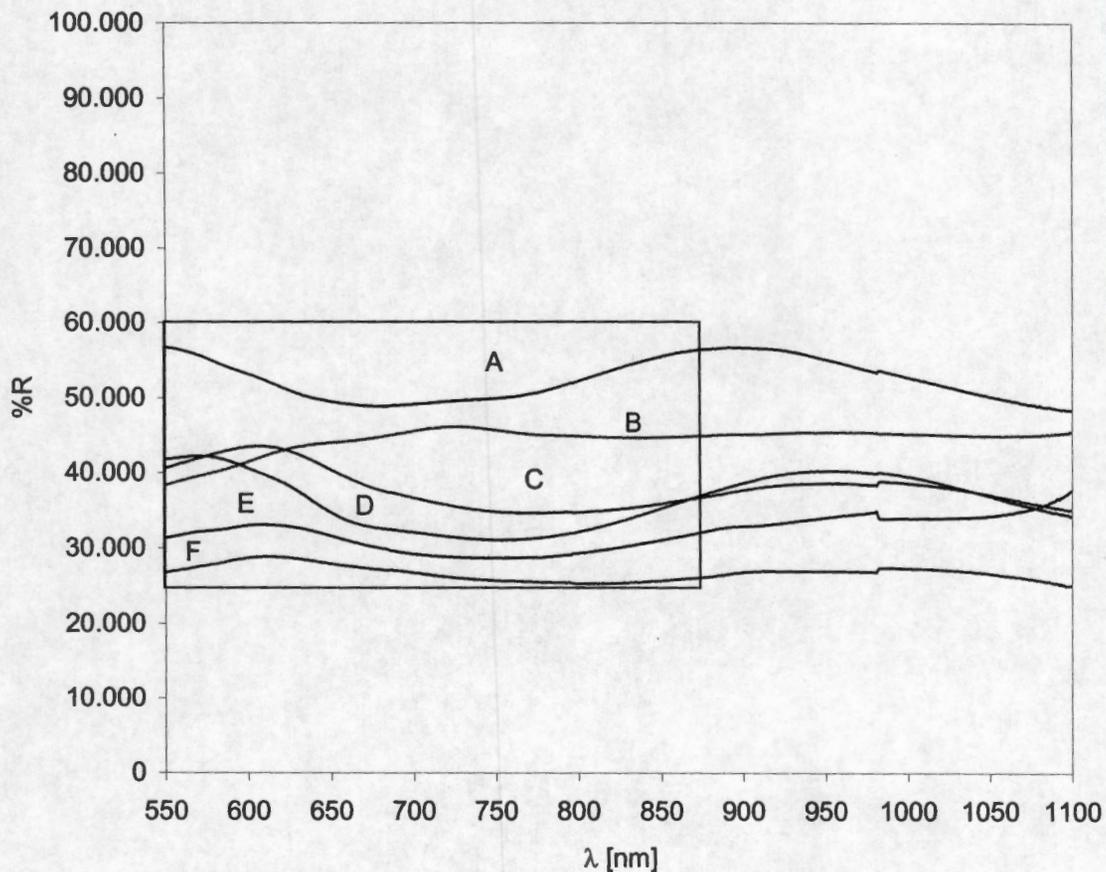


Figura E.1 Espectro de DRS de los catalizadores NiW preparados. Impregnados con 2.8 átomos de W/nm<sup>2</sup> y una relación promotor fase activa de Ni/Ni+W=0.41 calcinados a 400°C A) NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B) NiW/TiO<sub>2</sub>, C) NiW/ZT6040, D) NiW/SiO<sub>2</sub> y E) ZrO<sub>2</sub> F) NiW/AlTi<sub>2</sub>

Se pueden observar claramente las absorciones de níquel tetraédrico en la región dentro del cuadro, no obstante estas no se pudieron relacionar con ningún parámetro experimental. Es de llamar la atención que en el catalizador NiW/TiO<sub>2</sub> (B) no se ve la absorción de estas especies.