



Casa Abierta al Tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

---

UNIDAD IZTAPALAPA  
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRAULICA

**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALITICA DEL SISTEMA  
MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**

Que presenta:

**M. en C. Alejandro Montesinos Castellanos**

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
**DOCTORADO EN CIENCIAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

Asesor: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

México, D.F. 2007

## **AGRADECIMIENTOS**

AL CONACYT POR LA BECA OTORGADA CON NUMERO DE BECARIO 141737

AL DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA POR APORTAR SUS RECURSOS Y SUS CONOCIMIENTOS A ESTE PROYECTO

AL DR. ENRIQUE LIMA POR APORTAR SUS CONOCIMIENTOS EN EL ANÁLISIS DEL TRABAJO

AL DR. ARMADNO VAZQUEZA POR APORTAR SUS CONOCIMIENTOS EN EL ANÁLISIS DEL TRABAJO

A TODOS QUE DE MANERA DIRECTA E INDIRECTA COLABORARON CON ESTA TESIS DESDE LA PLANTA HASTA EL W006.

## Resumen

Las restricciones legislativas con respecto al contenido de azufre en combustibles como el diesel han llevado al desarrollo de nuevas tecnologías y rediseño en el proceso industrial que se usa para desulfurar al diesel conocido como hidrotratamiento. Un punto medular en este proceso es el catalizador que tradicionalmente es fabricado con base en sulfuros de Mo y W. Sin embargo, tales catalizadores no han logrado, sin cambios sustanciales al proceso, alcanzar los niveles de desulfuración necesaria para alcanzar concentraciones tan bajas como 15 ppm.

Los fosfuros de metales de transición han presentado una alternativa a los catalizadores tradicionales de hidrotratamiento con resultados muy satisfactorios; de tales fosfuros los más destacados son sin duda los de Ni y/o Mo, siendo el MoP uno de los menos estudiados en la literatura especializada.

Dado que existen pocos estudios acerca del fosfuro de Mo soportado en alúmina de alta área superficial, el efecto de la concentración de Mo-P fue analizado en los catalizadores de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los sistemas fueron preparados mediante reducción a temperatura programada con flujo de hidrógeno usando temperaturas desde 823 hasta 1123 K. Los materiales resultantes fueron caracterizados mediante fisisorción de nitrógeno, XRD, resonancia magnética nuclear (NMR), difracción de electrones, TEM convencional y de alta resolución (HRTEM); los materiales fueron evaluados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT) a 593 K. Los resultados mostraron que dependiendo de la concentración de Mo-P se pueden detectar especies como monofosfatos y polifosfatos así como también AlPO<sub>4</sub> cuando la concentración de fósforo es mayor que 6.5% en peso. Los resultados de actividad catalítica mostraron que el catalizador preparado a 1123 K con 9.9 % en peso de Mo mostró la mayor actividad. Este material fue dos veces más activo que un catalizador con base en sulfuros con el mismo contenido de Mo. Finalmente proponemos un modelo esquemático del MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> que depende del contenido de Mo-P.

El efecto de la relación de P/Mo fue también estudiado mediante la preparación de catalizadores con diferentes relaciones teóricas de P/Mo que van desde 0.5 a 3. Los materiales fueron caracterizados por las mismas técnicas mencionadas con antelación y evaluadas de con HDS de DBT. Los resultados mostraron que los catalizadores más activos

fueron aquellos con una relación de  $P/Mo = 1$  y  $1.1$ . La actividad catalítica desciende cuando se aumenta la relación de  $P/Mo$  al mismo tiempo que el área superficial de los materiales. Polifosfatos y  $AlPO_4$  fueron identificados en los materiales con exceso de P ( $P/Mo \geq 2$ ). El análisis de TEM con filtrado de energía (EFTEM) muestra que en la muestra con exceso de P, los fosfatos se colocan alrededor de MoP bloqueando de esta manera el acceso a los sitios catalíticos.

Finalmente el efecto de la temperatura de reducción fue estudiada en los materiales con contenido de 9.9, 15 y 40 % en peso de Mo a una relación de  $P/Mo=1$ . Los resultados mostraron que los materiales reducidos a menor temperatura (823 K) presentan la mayor actividad en HDS de DBT. Sin embargo, debido a la baja temperatura de reducción cierta cantidad de molibdeno permanece como  $Mo^0$ . Los tamaños de partícula calculados mediante XRD y HRTEM de MoP y la dimensión fractal pueden ser correlacionados con la actividad catalítica resultante.

En conjunto, todos los resultados destacan el potencial real de aplicación de los catalizadores de  $MoP/Al_2O_3$  en reacciones de hidrotratamiento industrial.

## *Índice*

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
<b>2. Generalidades</b>	<b>4</b>
<b>2.1. Hidrodesulfuración (HDS)</b>	<b>4</b>
2.1.1. HDS de DBT	7
<b>2.2. Catalizadores con base en sulfuro de Mo</b>	<b>8</b>
2.2.1. P como aditivo	11
<b>2.3. Fosfuros de metales de transición</b>	<b>13</b>
2.3.1. Propiedades fisicoquímicas	14
2.3.2. Estructura	15
2.3.3. Síntesis	17
<b>3. Antecedentes</b>	<b>18</b>
<b>3.1. Fosforo de Molibdeno</b>	<b>18</b>
3.1.1. Síntesis	18
3.1.2. Propiedades catalíticas	22
<b>4. Planteamiento del problema y objetivos</b>	<b>26</b>
<b>4.1. Planteamiento del problema</b>	<b>26</b>
<b>4.2. Hipótesis</b>	<b>28</b>
<b>4.3. Objetivos</b>	<b>28</b>
<b>5. Procedimiento experimental</b>	<b>30</b>
<b>5.1. Plan de actividades</b>	<b>30</b>
<b>5.2. Síntesis</b>	<b>32</b>
5.2.1. Síntesis de precursores de MoP másico y soportado	32
5.2.2. Síntesis de materiales de referencia	33
<b>5.3. Caracterización</b>	<b>33</b>
5.3.1. Fisisorción de N <sub>2</sub>	34
5.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)	34
5.3.3. Difracción de rayos X (DRX)	34
5.3.4. Difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS)	35
5.3.5. Microscopía electrónica convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM)	36
5.3.6. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)	36
5.3.7. Actividad catalítica en HDS de DBT	37
5.3.7.1. Operación por lotes	37
5.3.7.2. Operación en continuo	38
5.3.7.3. Cálculo de constante de velocidad de reacción y de velocidad de reacción	40

<b>6 Resultados y discusión</b>	<b>41</b>
<b>6.1 Síntesis de catalizadores</b>	<b>41</b>
6.1.1 Síntesis de MoP másico y soportado	41
6.1.2 Discusión	46
6.1.3 Conclusiones	49
<b>6.2 Soporte</b>	<b>50</b>
<b>6.3 Efecto de la concentración de Mo-P en el catalizador de MoP soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>53</b>
6.3.1 Evaluación catalítica	53
6.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR)	55
6.3.3 Fisorción de nitrógeno	62
6.3.4 Difracción de rayos X (XRD)	65
6.3.5 <sup>31</sup> P MAS NMR	66
6.3.5.1 Reducción de AlPO <sub>4</sub>	71
6.3.6 <sup>27</sup> Al MAS NMR	73
6.3.7 TEM y HRTEM	76
6.3.8 Discusión	85
6.3.9 Conclusiones	89
<b>6.4 Efecto de la relación molar P/Mo en el catalizador de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>90</b>
6.4.1 Evaluación catalítica	91
6.4.2 TPR	93
6.4.3 Fisorción de nitrógeno	95
6.4.4 XRD	97
6.4.5 NMR	98
6.4.6 HRTEM	100
6.4.7 Discusión	102
6.4.8 Conclusiones	106
<b>6.5 Efecto de la Temperatura de reducción en los catalizadores de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	<b>107</b>
6.5.1 Dimensión fractal de los catalizadores de MoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> y su actividad en HDS de DBT.	108
6.5.1.1 Aspectos estructurales	108
6.5.1.2 Aspectos Morfológicos	113
6.5.1.3 Evaluación catalítica	116
6.5.1.4 Discusión	116
6.5.1.5 Conclusiones	120
6.5.2 Tamaños de partícula del MoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	120
6.5.2.1 Evaluación catalítica	121
6.5.2.2 Fisorción de N <sub>2</sub>	123
6.5.2.3 XRD	124
6.5.2.4 NMR	124
6.5.2.5 HRTEM	127
6.5.2.6 Discusión	131
6.5.2.7 Conclusiones	134
<b>7 Resumen de conclusiones</b>	<b>135</b>
<b>8 Bibliografía</b>	<b>137</b>
<b>9 Agradecimientos</b>	<b>144</b>
<b>10 Anexos</b>	<b>145</b>
Anexo A: Análisis cromatográfico	145
Anexo B: calculo de constante de velocidad en un reactor por lotes	148

---

---

<b>Anexo C: Evaluación catalítica en un reactor continuo de 2 fases</b>	<b>153</b>
<b>Anexo D: Características generales de la alúmina</b>	<b>156</b>
D.1 Preparación de catalizadores con P usando $Al_2O_3$ como soporte	160
<b>Anexo E: Estructuras cristalinas</b>	<b>164</b>
E.1 Sulfuro de Mo	164
E.2 Fosfuro de Mo	165
<b>Anexo F: Ecuaciones de BET y del método BJH</b>	<b>167</b>
<b>Anexo G: Distribuciones de tamaños de partícula</b>	<b>168</b>
<b>11 Acrónimos</b>	<b>170</b>
<b>12 Glosario</b>	<b>171</b>

## 1. Introducción

Los óxidos de carbono ( $\text{CO}_x$ ), nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) y azufre ( $\text{SO}_x$ ) son peligrosos contaminantes del medio ambiente debido a que son capaces de producir el efecto invernadero, la lluvia ácida y enfermedades humanas como el asma, afecciones pulmonares, cardíacas, entre otras. Las principales fuentes de tales óxidos son la combustión de compuestos derivados del petróleo como el diesel o la gasolina. La principal estrategia para reducir la emisión de  $\text{SO}_x$  a partir de la quema de combustibles es reducir la cantidad de azufre en el hidrocarburo desde su fabricación. Con esta idea, la legislación mexicana emitió en enero de 2006 la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 que establece, entre otras cosas, el límite máximo permisible de contenido de S en diesel; actualmente la concentración máxima es de 500 ppm y se espera que para 2009 el límite máximo aplicable sea de 15 ppm.

El proceso industrial destinado a reducir el contenido de azufre en diesel es conocido como hidrotratamiento catalítico y se realiza a temperatura de  $\sim 523$  a 700 K y presiones de  $\sim 5.5$  a 17.3 Mpa. Típicamente los catalizadores utilizados son sulfuros de Mo o W promovidos por Co o Ni y soportados en alúmina. Los límites de concentración de S en diesel establecidos en la nueva norma no se pueden alcanzar mediante el uso de los catalizadores tradicionales y es necesario el desarrollo de nuevos materiales que permitan disminuir los niveles hasta 15 ppm de S. El cambio en el tipo de catalizador es, teóricamente, la solución que involucra el menor costo de implementación y es la línea que permite conservar los procesos sólo con cambios menores. Cambios en la fase activa, cambio de soportes y cambios de formulación son sólo algunos de los temas relacionados al desarrollo de nuevos catalizadores.

Los carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición son un grupo de materiales que recientemente se están utilizando en las reacciones de hidrotratamiento. De los tres conjuntos de materiales, los más destacados son los fosfuros, dadas sus propiedades catalíticas y su gran estabilidad en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  en las condiciones de hidrotratamiento [1-5].

Los fosfuros de metales de transición preferidos son aquellos que de acuerdo a su estequiometría tienen alto contenido de fósforo cuya relación de fósforo/metal es mayor o

igual a 1. Los más utilizados son los fosfuros de Ni, Co, Mo y W. Los que hasta el momento han destacado sobre el resto son el Ni<sub>2</sub>P y el MoP, debido a las capacidades catalíticas del primero y la estabilidad en condiciones de reacción del segundo [1-5].

A pesar de los diversos estudios sobre los fosfuros de Ni y Mo, sólo unos cuantos han hecho énfasis en la determinación de las fases que se forman debido a las interacciones de metal y el fósforo con el soporte [1-28]. En la mayoría de los estudios reportados sobre fosfuros de Mo y/o Ni se utilizan soportes con baja área superficial ( $\sim 90 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) o soportes como la SiO<sub>2</sub> que no son atractivos para usos prácticos en hidrotratamiento. Sólo unos cuantos utilizan materiales con alta área superficial [15, 18 29-32] y los menos utilizan alúmina pero de baja área [8, 33].

La síntesis de los fosfuros mediante reducción con hidrógeno a alta temperatura es el procedimiento más utilizado en los diferentes estudios [1-33]. Sin embargo, presenta una serie de inconsistencias entre los diferentes estudios reportados que impiden observar claramente el efecto de los diferentes parámetros de reducción y su efecto real sobre la actividad catalítica [27]. Además, algunos efectos importantes como la relación P/metal no ha sido estudiada en materiales como el MoP.

De acuerdo a lo mencionado en los párrafos anteriores, en este trabajo se propone la preparación de catalizadores de MoP soportados en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los materiales se caracterizaron por diversas técnicas para determinar las fases presentes, los tamaños de partícula y la morfología entre otras propiedades. Adicionalmente se determinaron sus propiedades catalíticas en la reacción de hidrosulfuración de dibenzotiofeno.

Dadas las discrepancias en la literatura, inicialmente se determinaron los parámetros de síntesis y la existencia de la fase deseada. El conjunto de los resultados ayudó a establecer un modelo esquemático de las fases presentes y de la disposición de estos en la superficie de la alúmina. Efectos como la concentración de fosfuro, la relación de P/Mo, la temperatura de reducción se determinaron con diferentes técnicas de caracterización.

En el capítulo 2 de este trabajo, se discuten las generalidades sobre el proceso de hidrotratamiento con los catalizadores típicos y de los conocimientos ya establecidos sobre los fosfuros de Mo. El capítulo 3 presenta los antecedentes que dan lugar a nuestra investigación, así como los principales logros que se tienen hasta el momento en materia de fosfuros y sobre todo comentarios acerca de las necesidades de investigación en tales

compuestos. De acuerdo al entorno del trabajo, el capítulo 4 establece la problemática existente, las hipótesis y los objetivos de nuestro estudio. Los métodos experimentales utilizados para alcanzar los objetivos se exponen en el capítulo 5 y los resultados obtenidos en el capítulo 6. Dado que la investigación formal se basa fundamentalmente en la interpretación de los resultados experimentales su discusión y la presentación de una serie de modelos que intentan ayudar a entender la estructura y configuración del fosforo de Mo sintetizado en diferentes circunstancias. Finalmente el capítulo 8 contiene las conclusiones de todo el trabajo aquí presentado.

Accesorio a lo anterior, en los capítulos posteriores se muestra la bibliografía utilizada para el estudio de los diferentes temas, los anexos que sirven como base a cuestiones teórico-prácticas que surgen en el trabajo experimental y un apartado de acrónimos que ayudaren a la correcta lectura de tales elementos en el texto.

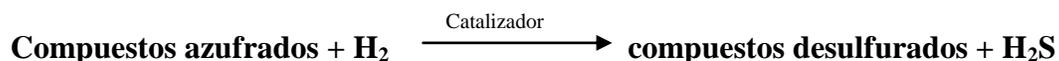
## 2. Generalidades

El hidrotratamiento es el proceso catalítico mediante el cual fracciones de hidrocarburos reaccionan con hidrogeno a altas presiones (~5.5 a 17.3 Mpa) y altas temperaturas (~523 a 700 K) para obtener compuestos saturados (parafinas) y/o moléculas libres de átomos indeseables. Los valores exactos de presión y temperatura dependen de las características de las corrientes de alimentación y del nivel de remoción de heteroátomos. El hidrotratamiento es parte integrante de los procesos que se efectúan en las refinerías y con el pasar de los años, fundamentalmente en los últimos 30 años, ha alcanzado gran importancia debido a que es un proceso indispensable, desde el punto de vista ambiental, en la refinación de combustibles que se usan para el transporte. Generalmente el proceso de hidrotratamiento es asociado directamente con la hidrodesulfuración (HDS). Sin embargo, un proceso de hidrotratamiento implica que de manera simultánea se lleven a cabo reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN), hidrogenación (HID), hidrodesoxigenación (HDO), desmetalización (de Ni o V), craqueo catalítico y térmico, y otras reacciones que producen coque.

### 2.1. Hidrodesulfuración (HDS)

La hidrodesulfuración es la reacción catalítica de moléculas azufradas con hidrógeno cuyo objeto es el de saturarlas y al mismo tiempo remover el heteroátomo de azufre, mediante el rompimiento del enlaces C-S e hidrogenación, dando como productos compuestos desulfurados (hidrocarburos) y H<sub>2</sub>S, sin alterar significativamente el peso molecular promedio de la carga [34-35].

La reacción de HDS se expresa de manera general como sigue:



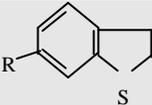
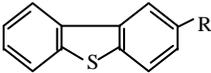
Las reacciones de HDS son termodinámicamente exotérmicas (10 a 20 Kcal por átomo de  $H_2$  consumido) e irreversibles [35]. Las redes de reacción comunes en los compuestos azufrados incluyen una vía de hidrogenación (la hidrogenación es reversible), y una vía de hidrodesulfuración directa.

Los reactores más utilizados en la hidrodesulfuración son los de lecho percolador y los de lecho ebullente, en los cuales las corrientes de alimentación son líquidas. Los catalizadores más utilizados en la HDS son óxidos de Co (o Ni) y Mo (o W) soportados en alúmina ( $\gamma-Al_2O_3$ , un análisis general de este soporte se muestra en el anexo D), que previo a su uso son activados mediante una corriente de  $H_2S$  o con algún compuesto que sea capaz de producir  $H_2S$ , como el  $CS_2$  o algún gasóleo ligero. Los contenidos totales de Co y Mo varían alrededor de 4 y 12 % en peso respectivamente para dar un total de entre 10 y 20 % en peso; el Co y/o Ni son conocidos como promotores del catalizador [34-36]. Los catalizadores industriales tienen otros compuestos adicionales a los ya mencionados. Las partículas catalíticas son extruidos que miden de 1.5 a 5 mm, su forma puede ser cilíndrica, trilobular, etc.

En el diesel es común encontrar compuestos que contienen azufre como los que se muestran en la tabla 2.1.1. Los compuestos heterocíclicos con pesos moleculares altos y/o aquellos donde el heteroátomo de azufre se encuentra bloqueado estéricamente impiden obtener constantes de velocidad de alto valor, de ahí que algunos de los compuestos más utilizados en la investigación relacionada con la HDS son el benzotiofeno, el dibenzotiofeno (DBT), el 4-metildibenzotiofeno (4MDBT), el 4,6-dimetildibenzotiofeno (46DMDBT) y moléculas similares.

El dibenzotiofeno es una de las moléculas más estudiadas en reacciones de HDS y se dispone de información acerca de la cinética y mecanismo reaccional de su transformación. El dibenzotiofeno es utilizado como molécula modelo de manera adecuada, ya que es representativa de los azufrados en el diesel cuando ya se tienen bajas concentraciones de azufre (~500 ppm) y al mismo tiempo tiene alto peso molecular. La HDS de DBT es una reacción que sirve como evaluación de catalizadores para hidrotratamiento sobre todo para aquellos donde se inicia una línea de investigación alterna a las existentes.

**Tabla 2.1.1** Compuestos sulfurados presentes en diesel (condensada de [35])

Clase de compuesto	Ejemplo	<sup>1</sup> Compuesto con S	<sup>2</sup> Contenido de azufre (ppm)	<sup>3</sup> Const. de velocidad de pseudo primer orden [min <sup>-1</sup> ]
Benzotiofeno (BT)		C <sub>1</sub> -BT(1)	11	>0.20
		C <sub>2</sub> -BT(4)	306	>0.20
		C <sub>3</sub> -BT(5)	539	0.091
		C <sub>4</sub> -BT(11)	826	0.079
		C <sub>5</sub> -BT(4)	366	0.15
		C <sub>6</sub> -BT(6)	374	0.058
		C <sub>7</sub> -BT(2)	78	0.054
Dibenzotiofeno (DBT)		DBT	169	0.058
		4MDBT	209	0.018
		C <sub>1</sub> -DBT(3)	335	0.063
		4,6DMDBT	146	0.006
		C <sub>2</sub> -DBT(6)	684	0.014
		C <sub>3</sub> -DBT(7)	669	0.007
		C <sub>4</sub> -DBT(6)	384	0.024
C <sub>5</sub> -DBT(2)	127	0.009		

<sup>1</sup>La nomenclatura usada en esta tabla para la columna “compuestos con S”, indica (número de carbonos que tiene el sustituyente)-Estructura base (número de isómeros encontrados). De tal manera que C<sub>2</sub>-BT(4) indica que se trata de benzotiofenos con un alquil-sustituyente de dos carbonos y que en el diesel se encontraron 4 isómeros con estas características.

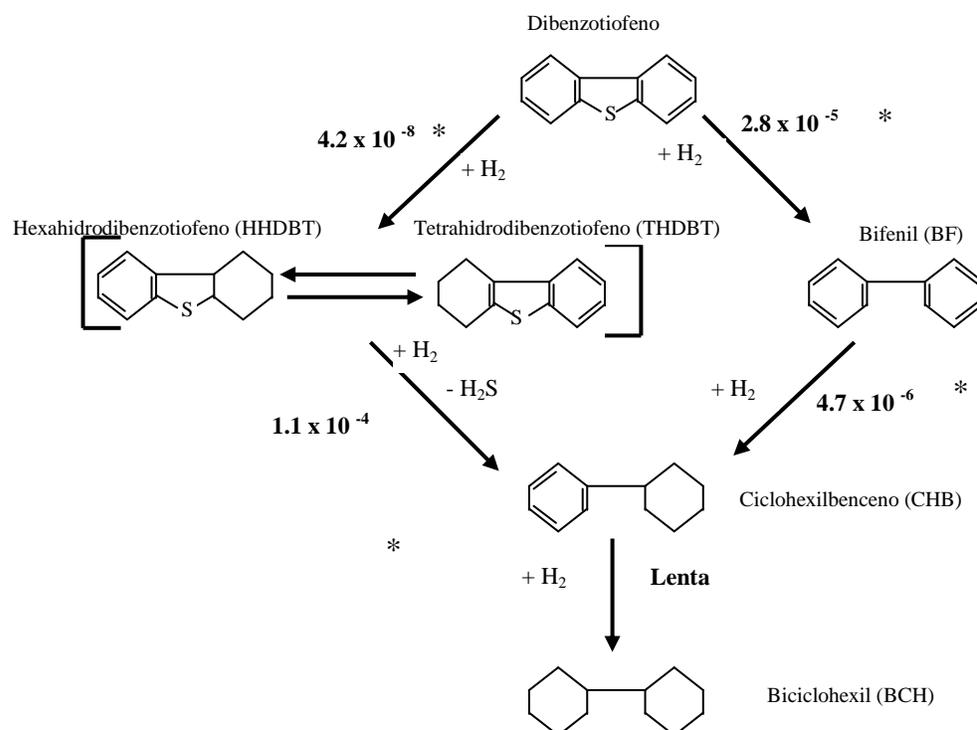
<sup>2</sup>Se refiere a la concentración total de todos los isómeros.

<sup>3</sup>Solo se indica la constante de velocidad menor de entre todos los isómeros o el único dato disponible. Base catalizador CoMo.

### 2.1.1. HDS de DBT

Las vías de reacción en la HDS de DBT son conocidas y aceptadas por la comunidad especialista. Desde 1980, Houalla y col [37] propusieron la red de reacción generalmente aceptada para HDS de DBT (figura 2.1.1).

La red propuesta presenta dos vías paralelas de reacción. Una que involucra la ruptura de los enlaces C-S conservando la aromaticidad de los anillos y produciendo bifenil (BF) que posteriormente procede de acuerdo al esquema propuesto en la figura 2.1.1. En catalizadores de CoMo esta vía aporta un 80 % de la velocidad global de HDS [38], Por otro lado la segunda vía es la de hidrogenación (HID) donde el heteroátomo se conserva pero uno de los anillos aromáticos se hidrogena para producir tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y hexahidrodibenzotiofeno (HHDBT). Este par de compuestos reaccionan vía ruptura de enlaces C-S y una segunda HID, para producir ciclohexilbenceno (CHB) que es el producto donde convergen las dos vías ya mencionadas.



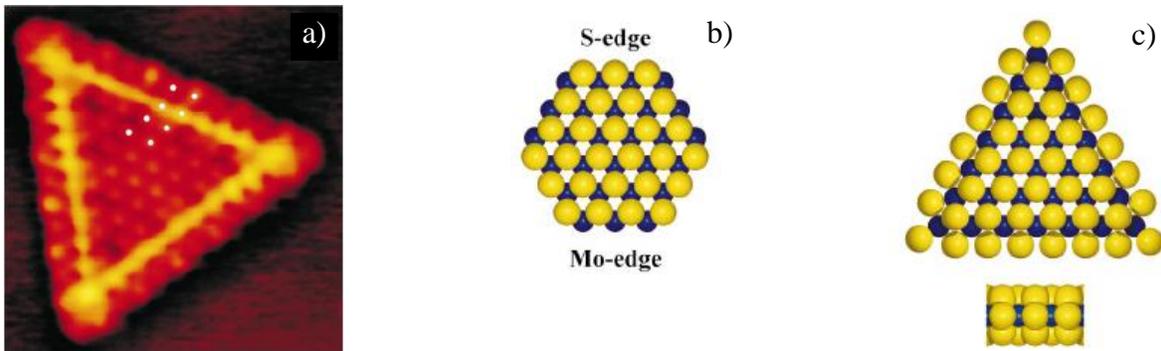
**Figura 2.1.1** HDS de DBT en CoMo/alúmina a 573 K, reactor continuo y por lotes (71 y 177 atm. respectivamente) solvente hexadecano. \* Constantes de velocidad de reacción están en  $l(g \text{ de cat } s)^{-1}$  [39].

Se han realizado diversos estudios sobre la cinética de la HDS de DBT y la mayoría han encontrado que la velocidad se expresó por medio de ecuaciones siguiendo las suposiciones de Langmuir–Hinshelwood. La velocidad observada en la reacción de HDS de DBT también puede ser representada por una ecuación de pseudo primer orden.

El mecanismo de reacción de HDS de DBT no ha sido tan ampliamente estudiado como el de otras moléculas más simples (como el tiofeno) y existen todavía algunas preguntas sin responder al respecto, sobre todo en lo que se refiere la forma de adsorción de la molécula y al tipo y cantidad de sitios involucrados en la reacción.

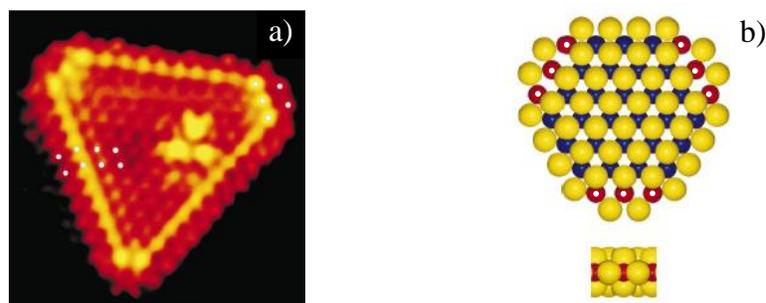
## **2.2. Catalizadores con base en sulfuro de Mo**

Como ya se mencionó antes, los catalizadores convencionales para hidrotratamiento son los constituidos por Mo o W y promovidos con Co o Ni. Las estructuras de las fases activas son todavía materia de debate y grandes avances se han logrado en tal tópico. La mayoría de los estudios con HRTEM mostraron que el MoS<sub>2</sub> adquiere forma hexagonal. Sin embargo, recientes estudios con STM (scanning tunneling microscopy) muestran que la forma de las nano-partículas de MoS<sub>2</sub> es triangular (figura 2.2.1 a). Lauritsen y col. [40] señalan que las placas de MoS<sub>2</sub> tiene dos tipos de extremos: extremos de azufre y extremos de Mo (figura 2.2.1 b). La forma triangular es debida principalmente a que los extremos de S son más estables que los de Mo; esta afirmación se reforzó con cálculos teóricos de DFT (density functional theory). A pesar de los resultados espectroscópicos, no podemos perder de vista que las imágenes de STM representan una convolución complicada de las estructuras geométrica y electrónica; además de que las imágenes se obtuvieron mediante un catalizador modelo de MoS<sub>2</sub> soportado en oro y no en alúmina que es el soporte normalmente utilizado en este catalizador.



**Figura 2.2.1** a) Imagen de STM de MoS<sub>2</sub> soportado en Au, b) Estructura hipotética del MoS<sub>2</sub> como hexágono mostrando el extremo de S y el extremos de Mo c) Estructura triangular hipotética del MoS<sub>2</sub> a partir de STM. Las esferas claras son S, las oscuras Mo [40].

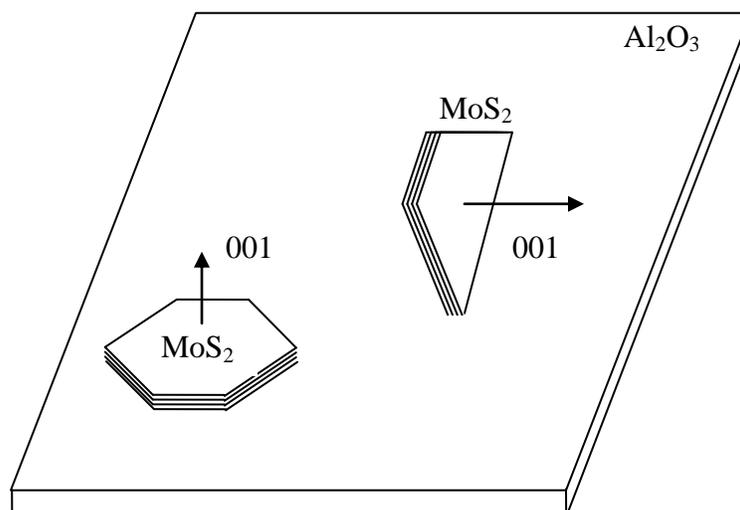
Aparentemente, la morfología general y la fase en el catalizador de Mo no cambian sustancialmente cuando se agrega Co o Ni como promotor, el Mo se observa como MoS<sub>2</sub> y la forma de la placa es a grandes rasgos, la misma que cuando no se tiene promotor. Sin embargo también se ha demostrado por STM que al agregar Co al MoS<sub>2</sub> las placas pasan de forma triangular a forma hexagonal truncada como se observa en las figuras 2.2.2 a) y b). Las imágenes de STM no sólo ayudaron a observar la morfología de la fase activa, sino que también ayudaron a observar la posición del promotor; algunos autores ya habían propuesto que el Co se posicionaba en los extremos de las placas del MoS<sub>2</sub>. Las imágenes de STM son la primera evidencia directa de la posición del promotor. En todo caso se supone que la conformación del promotor y el sulfuro de molibdeno resultan en una combinación de fases que desarrollan mejor actividad [36].



**Figura 2.2.2** a) Imagen de STM de MoS<sub>2</sub> con Co, b) Estructura hipotética de MoS<sub>2</sub> con Co. Las esferas claras son S, las oscuras Mo y las oscuras con punto blanco Co [40].

Existen fundamentalmente dos corrientes que intentan explicar la promoción; una se basa en cambios estructurales en la fase  $\text{MoS}_2$  y la otra se basa principalmente en cambios a niveles electrónicos. Sin embargo, la mayoría coincide que las “placas” están asociadas al soporte mediante enlaces Mo-O-Al en el plano “basal” o en los “extremos” y forma apilamiento como se muestra en la figura 2.2.3.

Además de los componentes comunes (Co/Ni y Mo/W) en los catalizadores de HDS se encuentran algunos elementos químicos tales como Ga, P, K, Na, Ca, Mg, etc. que sirven como aditivos para funciones especiales. El fósforo es el elemento más utilizado como un segundo promotor en los catalizadores de hidrotratamiento; en algunos casos se refieren al fósforo como un aditivo o modificador. El entendimiento completo de los efectos debidos al fósforo no se ha logrado y un punto donde se ha logrado consenso es en el hecho de que agregar cantidades específicas de P a los catalizadores de NiMo y CoMo mejora la actividad en reacciones de HDS



**Figura 2.2.3** Orientación de las placas de bisulfuro de Molibdeno en la superficie del catalizador de alúmina.

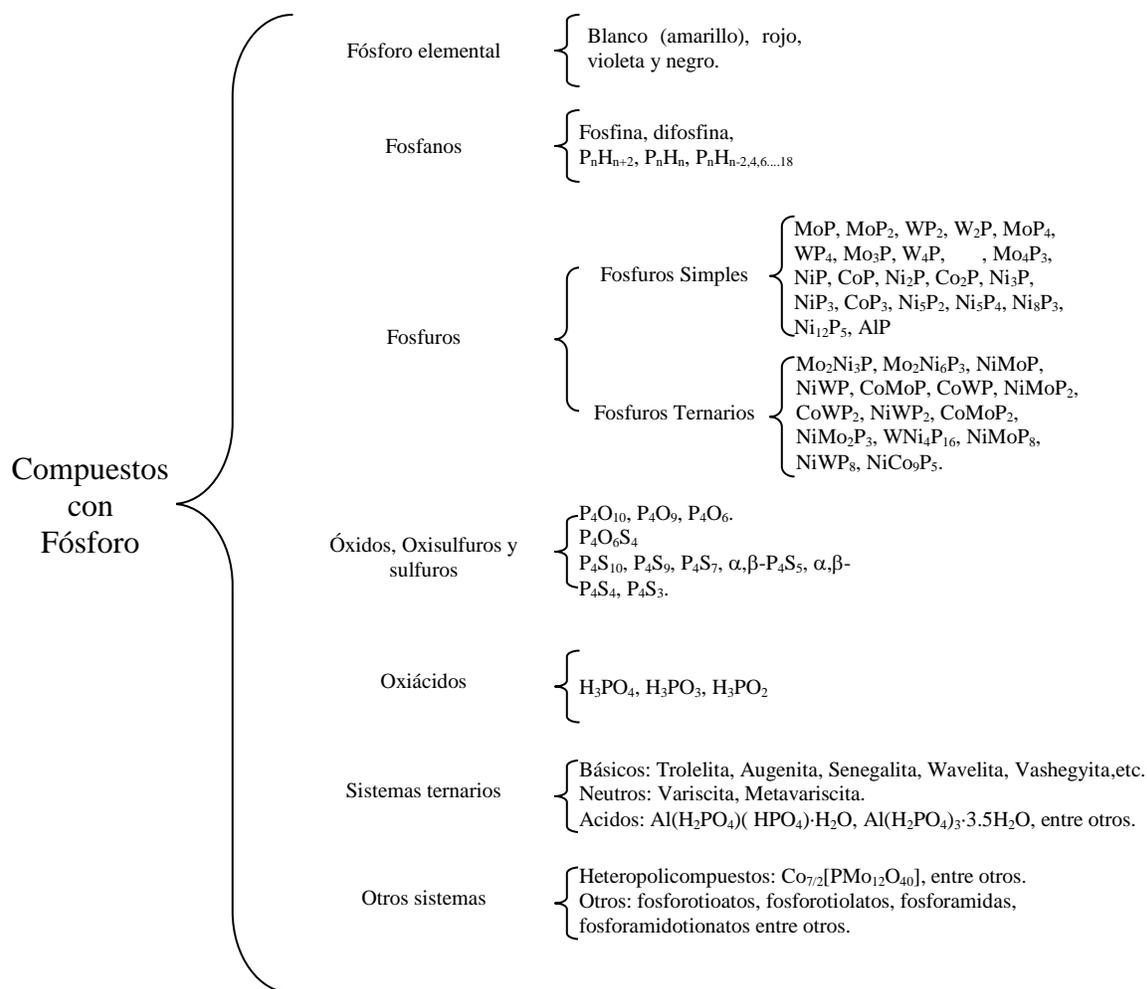
### 2.2.1. P como aditivo

El fósforo es un metaloide del Grupo V, con un peso molecular de  $30.97 \text{ g mol}^{-1}$  y número atómico de 15. Su nombre deriva de *phosphoros* que quiere decir “luz proveniente de Venus antes del amanecer”.

La figura 2.2.4 muestra un resumen de las fases química que pueden estar presentes (relacionadas al P) en un catalizador convencional de hidrotratamiento cuando se usa P como aditivo.

En estado elemental el fósforo tiene varias formas alotrópicas que van desde fósforo blanco o amarillo hasta rojo, violeta y negro. El fósforo blanco está formado por moléculas tetraédricas de  $\text{P}_4$ . Bajo condiciones adecuadas el fósforo blanco pasa a rojo o violeta, siendo el fósforo negro el más estable termodinámicamente.

El fósforo se adiciona a los catalizadores de hidrotratamiento mediante varios tipos de ambientes químicos, por ejemplo se ha adicionado como oxo-compuestos, aluminofosfatos, heterocompuestos de fosfatos y molibdeno, compuestos orgánicos que contienen fósforo y otras especies [5].



**Figura 2.2.4** Compuestos que se pueden formar debido a la presencia de fósforo en los catalizadores para hidrotratamiento.

Como se mencionó anteriormente, el efecto positivo del fósforo en la actividad de reacciones de HDS, HDN y HID es conocido ampliamente. Se ha tratado de explicar el efecto positivo en la actividad catalítica por medio de distintas hipótesis:

- La presencia de fósforo incrementa la solubilidad del molibdato, además de que incrementa la estabilidad térmica y mecánica de la alúmina mediante la formación de  $AlPO_4$  esto puede explicar la mejor actividad de estos sistemas
- Como se dijo anteriormente, los fosfatos reaccionan preferentemente con la superficie de la alúmina y por tanto disminuyen la adsorción directa de los molibdatos en el soporte, de esta forma, las interacciones entre Mo y alúmina

- disminuyen, de tal suerte que se modifica la dispersión, la sulfurabilidad y el grado de apilamiento de la fase  $\text{MoS}_2$ , es decir su estructura y morfología.
- c) El fósforo puede modificar la acidez del material , principalmente la acidez Brönsted lo cual puede modificar la capacidad para hidrocrqueo, HDN, isomerización y en ciertos casos modifica la deposición de coque .
  - d) Una explicación adicional debido a los resultados en el efecto del P, indica que la mejoría se debe principalmente a que se generan más especies  $\text{Co(Ni)MoS}$  tipo II.
  - e) El P impide la formación de aluminatos de  $\text{Co(Ni)}$  de esta forma la cantidad de promotor realmente disponible para decorar las placas de  $\text{MoS}_2$  es mayor .

No obstante, no se tienen ideas completamente claras acerca del origen del efecto de P en los catalizadores de hidrotratamiento, lo único que no se ha prestado a debate, en la mayoría de los casos, es el efecto positivo sobre la actividad catalítica.

Existe una explicación que intentó dar luz acerca de los efectos del fósforo y qué por la naturaleza de la misma es más interesante en este estudio. De acuerdo a la mencionada teoría, la presencia de P llevó a la formación de fosfuros y estos son lo encargados de aumentar la actividad de los catalizadores con P principalmente en el sistema  $\text{Ni-P/Al}_2\text{O}_3$  [6,41]. Andreev y colaboradores [41] mostraron que un catalizador de  $\text{NiPS}_3$  tiene buena actividad para reacciones de HDS de tiofeno, HID e isomerización. Los autores arguyen que el efecto positivo del fósforo en catalizadores de hidrotratamiento es debido a la formación de  $\text{NiPS}_3$  dispersada en la superficie del soporte. Robinson y colaboradores [6] indican que la fase  $\text{NiPS}_3$  se descompone en  $\text{Ni}_2\text{P}$  en presencia de  $\text{H}_2\text{S}$  mediante condiciones de hidrotratamiento común. Robinson y colaboradores [6] indican que la fase encargada de mejorar el catalizador de  $\text{Co(Ni)Mo-P/Al}_2\text{O}_3$  es un fosfuro del tipo  $\text{Ni}_2\text{P}$  o  $\text{Co}_2\text{P}$ .

### **2.3. Fosfuros de metales de transición**

Los fosfuros no son bien conocidos en el campo de la catálisis pero dados los resultados reportados en materia de hidrotratamiento, es necesario conocer con mayor

profundidad su estructura, sus propiedades físico-químicas, la forma en que pueden sintetizarse y sobre todo sus propiedades catalíticas.

### 2.3.1. Propiedades fisicoquímicas

Existen fosfuros de varios tipos, pero los fosfuros de metales de transición, con estequiometría rica en metal, es decir, los que tienen fórmula química MP, o M<sub>2</sub>P y propiedades metálicas son los que mejores propiedades catalíticas han mostrado. Los fosfuros ricos en P son de interés por sus propiedades eléctricas como semiconductores pero son menos estables que los fosfuros ricos en metal. Los fosfuros ricos en metal tienen propiedades físicas muy parecidas a las de los compuestos metálicos llamados carburos, nitruros, boruros y otros compuestos con silicio. Todos estos compuestos destacan por su dureza, su conductividad térmica y eléctrica y por su estabilidad térmica y química [2]. La tabla 2.3.1 expone algunas de sus propiedades físicas. Una propiedad fundamental de muchos fosfuros es su capacidad de reaccionar fácilmente con el oxígeno del ambiente para formar fosfatos.

**Tabla 2.3.1** Propiedades físicas de los fosfuros de metales de transición.

Punto de Fusión	Calor de Formación	Microdureza	Resistencia eléctrica
>1300 K	>85 kJ mol <sup>-1</sup>	~600 Kg mm <sup>-1</sup>	<200 μΩ cm

La diferencia fundamental entre los fosfuros y sus similares carburos y nitruros, es que los últimos tienen estructuras más simples del tipo cúbica centrada en las caras, hexagonal simple y hexagonal compacta. La relación de radios atómicos entre metal y carbón o nitrógeno está entre 0.41 y 0.59 para carburo y nitruros respectivamente. La relación atómica entre P y el metal para fosfuros es mucho mayor dado que el radio del P es de 0.109 nm mientras que el radio del carbón es de 0.071 nm y el de nitrógeno es de 0.065nm. La relación entre radio atómico de P y radio atómico de metal favorece la coordinación octaédrica del no metal, de ahí que el fósforo se encuentra en el centro de prismas trigonales formados por el metal [2, 42].

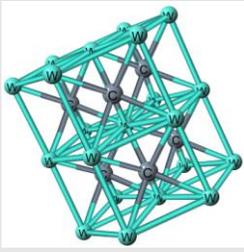
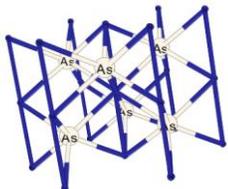
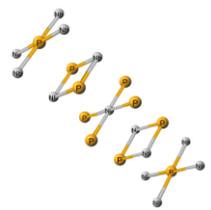
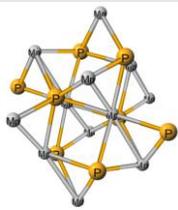
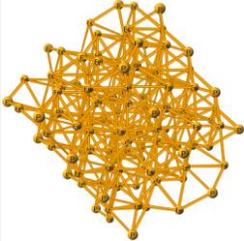
### 2.3.2. Estructura

La estructura cristalina de los diferentes fosfuros se muestra en la tabla 2.3.2. El MoP tiene la misma estructura que el WC; el P está incorporado en el centro de prismas trigonales en cuyos vértices se encuentran los átomos de Mo; En fosfuros como el W los átomos de P forman cadenas; el Ni<sub>2</sub>P forma estructuras hexagonales pero su descripción es un tanto compleja y finalmente el CoP forma estructuras ortorrómbicas que son los fosfuros más destacados y estudiados en reacciones de hidrotratamiento [1,2].

Los fosfuros son identificados por medio de DRX, EXAFS y <sup>31</sup>P-MAS-NMR sobre todo en catalizadores másicos o en catalizadores soportados con altas concentraciones del fosfuro [1-5].

Los sulfuros y fosfuros tienden a formar prismas trigonales como su bloque básico para formar sus propias estructuras, pero los sulfuros tienden a formar placas, hecho que no sucede con los fosfuros. Los sulfuros tienden a formar partículas planas con los planos basales expuestos, mientras los fosfuros tienen morfologías isotrópicas que dan lugar a formas globulares. Esto se destacó en distintas ocasiones como una explicación a la mejor actividad de fosfuros sobre los sulfuros, la forma globular permite tener una mayor superficie expuesta y por tanto una mayor cantidad de sitios activos potenciales [1-5].

**Tabla 2.3.2** Estructura cristalina de diferentes fosfuros (prototipos se pueden encontrar en <http://cst-www.nrl.navy.mil/lattice>)

Compuesto	Estructura	Esquema
MoP	Tipo WC Hexagonal Bh $P_{6m2}$	
VP	Tipo NiAs Hexagonal B8 $P_{6h}^4 - P6_3/mmc$	
NbP, TaP	Tipo NbAs Cubica $C_4^6 - I4_2$	
WP, CrP, MnP, FeP	Tipo MnP Ortorrónica B31 D2h-Phnm	
Ni <sub>2</sub> P, Fe <sub>2</sub> P	Tipo Fe <sub>2</sub> P Hexagonal C22 P62m	
CoP	Tipo FeB Ortorrónica B27 Pnma	

### 2.3.3. Síntesis

Existen varios métodos para sintetizar fosfuros, la tabla 2.3.3 resume las más comunes. La mayoría de esos métodos requieren de altas temperaturas o el uso de materiales altamente peligrosos como la  $\text{PH}_3$ . [1,29] o en ciertos casos se producen compuestos indeseables. El método más común con intereses catalíticos es el de reducción de los fosfatos en hidrógeno a alta temperatura (entre 773-1300 K) [1-4, 29].

**Tabla 2.3.3** Métodos de síntesis de los Fosfuros [modificada de 2]

<b>Método</b>	<b>Reacción</b>
Combinación de los elementos	$\text{M}^0 + x\text{P}^0(\text{red}) \rightarrow \text{MP}_x$
Metástasis en estado sólido	$\text{MCl}_x + \text{Na}_3\text{P} \rightarrow \text{MP} + \text{NaCl}$
Reacción con fosfina	$\text{MCl}_x + \text{PH}_3 \rightarrow \text{MP} + \text{HCl} + \text{H}_2$
Descomposición de organometálicos	$\text{TiCl}_4(\text{PH}_2\text{C}_6\text{H}_{11})_2 \rightarrow \text{TiP} + \text{PH}_3 + \text{HCl} + \text{C}_6\text{H}_{10}$
Electrólisis de sales fundidas	$\text{MO}_x + \text{NaPO}_y \rightarrow \text{MP} + \text{Na}_2\text{O}$
Reducción de fosfatos	$\text{MPO}_x + \text{H}_2 \rightarrow \text{MP} + x\text{H}_2\text{O}$

### 3. Antecedentes

Los fosfuros son una nueva clase de materiales que presentaron grandes ventajas catalíticas en reacciones de hidrotratamiento, principalmente en HDN [11,12]. Los fosfuros representan una oportunidad para la nueva generación de catalizadores de hidrotratamiento ya que son compuestos metálicos muy estables y resistentes al azufre.

#### 3.1. Fosfuro de Molibdeno

##### 3.1.1. Síntesis

Los primeros Estudios que tratan sobre MoP usado para hidrotratamiento surgen alrededor del año 1998 con Stinner y Prins [12] y Li y colaboradores [11]. Stinner y Prins [12] prepararon MoP másico mediante la reducción del fosfato en un flujo de hidrógeno a 923 K. El fosfato se preparó con una solución acuosa de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (P/Mo=1). Los autores encontraron, mediante espectroscopia Raman que en la solución acuosa se formaban principalmente aniones de  $\text{P}_2\text{Mo}_5\text{O}_{23}^{6-}$  (fosfomolibdatos),  $\text{MoO}_4^{2-}$  y  $\text{HPO}_4^{2-}$ . Después de calcinar esta mezcla se obtuvo una sustancia sólida azul oscuro característica del fosfato de Mo que después de reducción con hidrógeno se convirtió en MoP de color negro.

Otros autores también presentaron su metodología de síntesis [8-13, 15, 17, 43] y los parámetros principales se resumen en la tabla 3.1.1.

El proceso de reducción con temperatura programada es una reacción en flujo continuo y por tanto el tiempo de contacto entre hidrógeno y catalizador determinan las temperaturas necesarias para obtener una especie reducida. Como se observa en la tabla 3.1.1 las temperaturas de reducción, los flujos de hidrógeno y las rampas de calentamiento difieren entre si. Esto indica que la literatura reportada no se consideró de manera adecuada el efecto del tiempo de contacto.

**Tabla 3.1.1** Parámetro de síntesis para MoP másico estudiados en la literatura, se utilizan  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  como precursores con relación atómica P/Mo=1.

Temperatura de calcinación con aire	Rampa de Calentamiento reducción	Temperatura de Reducción	Flujo de reducción $\text{H}_2$ “puro”	Pasivación	Ref.
773 K (6h-5h)	1 K $\text{min}^{-1}$	923 K	150 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (4.88 g) <sup>a</sup>	0.5 % $\text{O}_2/\text{He}$	[9, 12]
773 K(6h)	1 K $\text{min}^{-1}$	923 K	1000 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1} \text{g}^{-1}$	0.5 % $\text{O}_2/\text{He}$	[8,11]
773 K(5h)	1 K $\text{min}^{-1}$	923 K	650 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (1000 $\text{cm}^3 \text{g}^{-1} \text{min}^{-1} \text{NTP}$ ) <sup>a</sup>	0.5 % $\text{O}_2/\text{He}$	[10,17]
773 K(6h)	5 K $\text{min}^{-1}$	913 K	300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ (0.6 g) <sup>b</sup>	0.5 % $\text{O}_2/\text{He}$	[13]
773 K(4h)	2 K $\text{min}^{-1}$	923 K(2h)	350 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	0.1 % $\text{O}_2/\text{N}_2$	[15]
773 (6h)	1 K $\text{min}^{-1}$	1200 K(2h)	120 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$	2 % $\text{O}_2/\text{He}$	[43]

<sup>a</sup> Los gramos reducidos se calcularon con base en las moles de fosfato que se supone entraron al proceso de reducción. La fórmula del fosfato la suponemos como  $\text{MoPO}_{5.5}$ , tomada de [8].

Independientemente del procedimiento de reducción, los resultados de TPR indican que el fosfato de molibdeno reacciona directamente con el hidrógeno para producir MoP másico y que la reducción se lleva a cabo a aproximadamente 920 K [11].

Otros procedimientos de síntesis se han propuesto para el MoP másico. Por ejemplo, Cheng y colaboradores [44] sintetizaron MoP másico con 122  $\text{m}^2/\text{g}$  de área superficial mediante reducción con hidrógeno de un fosfato preparado en la presencia de ácido cítrico. En otro estudio se propone el uso de metano en vez de hidrógeno como gas reductor [45].

$\text{Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{SiO}_2$  son los materiales que más se han usado para soportar MoP. Para preparar MoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se utilizó la impregnación incipiente de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  y  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ . El soporte impregnado se calcinó a 773 K en flujo de aire; el material resultante se redujo con flujo de hidrógeno a temperatura programada. De la misma manera como sucede con la síntesis del MoP másico, la síntesis MoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentada en la literatura se resumen en la tabla 3.1.2.

**Tabla 3.1.2** Parámetro de síntesis para MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estudiados en la literatura, se utilizan (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> como precursores a razón de P/Mo=1.

Temperatura de calcinación con aire	Rampa de Calentamiento reducción	Temperatura de Reducción	Flujo de reducción H <sub>2</sub> “puro”	Pasivación	Ref.
773 K (6h)	5 K min <sup>-1</sup>	1123 K(2h)	98 μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (150 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> NTP) <sup>a</sup>	0.1% O <sub>2</sub> /He luego 5 % O <sub>2</sub> /He	[8]
773 K(6h)	5 K min <sup>-1</sup>	1123 K(2h) 1223 K	650 μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (1000 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> NTP) <sup>a</sup>	0.1% O <sub>2</sub> /He luego 5 % O <sub>2</sub> /He	[1]

<sup>a</sup> Flujo a NTP (normal temperature and pressure), condiciones normales de temperatura y presión.

En los dos trabajos reportados para MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se utiliza el soporte Aluminumoxid-C (Degussa) que tiene gran utilidad en la investigación pero con pocas posibilidades industriales ya que sólo tiene 91 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> de área específica y produce materiales de 50 a 75 m<sup>2</sup>/g.

El uso de SiO<sub>2</sub> como soporte para el MoP ha sido preferido ya que, según los autores, permite una mejor caracterización del MoP debido a la menor interacción del P con el soporte. El resumen de procedimientos de síntesis para MoP/SiO<sub>2</sub> se muestra en la tabla 3.1.3, donde se observa que también existen diferencias en las temperaturas finales de reducción. Clark y colaboradores [13] sustentaron sus temperaturas de reducción mediante los perfiles de TPR para el material MoP/SiO<sub>2</sub> y demostraron que la temperatura que utilizan (923 K) es la adecuada para obtener el fosfuro. Los parámetros presentados en las tablas 3.1.2 y 3.1.3 muestran que en la síntesis del MoP soportado tampoco se consideró de manera adecuada el tiempo de contacto en el proceso de reducción de los catalizadores.

Es importante mencionar que en la mayoría de los estudios reportados acerca de los materiales de MoP/SiO<sub>2</sub> muestran áreas de aprox. 90 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>. Esto representa una desventaja para el uso de estos materiales en reacciones con cargas reales. Sólo pocos estudios han reportado áreas de interés aplicable en reacciones de HDS [15].

**Tabla 3.1.3** Parámetro de síntesis para MoP/SiO<sub>2</sub> reportados en la literatura, se utilizan (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O y (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> como precursores a razón de P/Mo=1.

Temperatura de calcinación con aire	Rampa de Calentamiento reducción	Temperatura de Reducción	Flujo de reducción H <sub>2</sub> “puro”	Pasivación	Ref.
773 K (3h)	1 K min <sup>-1</sup>	923 K	150 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (5 g) <sup>a</sup>	1 % O <sub>2</sub> /He	[9]
773 K (6h)	5 K min <sup>-1</sup>	850 K(2h)	650 μmol g <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> (1000 cm <sup>3</sup> g <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> NTP) <sup>b</sup>	0.1% O <sub>2</sub> /He luego 0.5 % O <sub>2</sub> /He	[13,14]
773 K (4h)	2 K min <sup>-1</sup>	923 K(2h)	350 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	1% O <sub>2</sub> /N <sub>2</sub>	[15]
623 K	5 K min <sup>-1</sup>	1173K(2h)	10 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> (0.2 g) <sup>c</sup>	0.5 % O <sub>2</sub> /He	[3]
773 K (4h)	5 K min <sup>-1</sup> 1 K min <sup>-1</sup>	573 K- 973K(2h)	300 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>	1 % O <sub>2</sub> /He	[18]
773 K(3h)	15 K min <sup>-1</sup>	298-1273 K	~20 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> <sup>d</sup>		[43]

<sup>a</sup> Es la cantidad de gramos de soporte que se supone sintetiza en una sola vez.

<sup>b</sup> Flujo a NTP (normal temperature and pressure), condiciones normales de temperatura y presión.

<sup>c</sup> Flujo es de 4.8 % H<sub>2</sub>/Ar, se uso de esta forma para estudio de TPR.

<sup>d</sup> Flujo de 5 % H<sub>2</sub>/He, se uso de esta forma para estudio de TPR.

De acuerdo a la literatura, existen diferencias fundamentales entre la síntesis de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y la de MoP/SiO<sub>2</sub>, sobre todo en la temperatura de reducción. El MoP/SiO<sub>2</sub> se produce mediante dos procesos de reducción con temperatura final media de 1090 K, mientras que el MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se reduce mediante tres procesos con temperatura final media de ~1300 K. De acuerdo a las interpretaciones la reducción en alúmina requiere de mayor temperatura debido a la formación de especies como el AlPO<sub>4</sub>, mientras que la reducción en sílica es más directa ya que no existe la misma interacción entre las especies de fósforo y el soporte [1, 3, 13].

### 3.1.2. Propiedades catalíticas

De acuerdo a un estudio teórico, los fosfuros tienen las propiedades electrónicas adecuadas para ser mejores que los nitruros, los carburos e inclusive el Mo metálico. Liu y colaboradores [16] calcularon las distancias de enlace y las cargas de Mulliken para los diferentes de compuestos de Mo y algunos de Ni (tabla 3.1.4).

**Tabla 3.1.4** Parámetros optimizados para compuestos de Mo calculados mediante DFT [16,43].

Compuesto	$D(\text{Mo}_{\text{sup}}-\text{Mo}_{\text{sup}})^*$	$d(\text{Mo}_{\text{sup}}-\text{X}_{\text{sub}})^*$	$q_{\text{Mo}_{\text{sup}}}$ **	$q_{\text{X}_{\text{sub}}}$ **
$\gamma$ -MoC(001)	3.046	2.118	0.558	-1.079
$\delta$ -MoN(001)	2.875	2.132	0.438	-0.910
MoP(001)	3.235	2.379	0.045	-0.077
Mo(001)	3.165	2.646	0.040	-0.051
NiMoP			-0.07(Ni) 0.03(Mo)	0.04***
MoS <sub>2</sub>			0.38	

\*  $d$  es la distancia de enlace,  $\text{Mo}_{\text{sup}}$  es el átomo de Mo en la superficie,  $\text{X}_{\text{sub}}$  corresponde a carbón, nitrógeno, fósforo o Mo, según sea el caso.

\*\*  $q$  es la carga de Mulliken.

\*\*\* Valores promedio.

Los valores de  $q$  para el carburo y el nitruro indican que la transferencia de electrones se da del Mo hacia el C y el N respectivamente. Las carga de Mulliken muy pequeñas indican que el enlace en tales compuestos es muy poco iónico y se parece más a un enlace covalente. De acuerdo a las energías de formación calculadas [16], el fosfuro de Mo es más estable que el carburo, el nitruro y/o el Mo metal, además de tener gran capacidad de adsorber especies para reaccionar. De acuerdo a Liu y colaboradores [16] la actividad catalítica de los compuestos de Mo evoluciona de acuerdo al siguiente orden Mo < MoC < MoN < MoP.

Además del estudio teórico, existe una base experimental fuerte que permite observar la capacidad del MoP en reacciones de HDN y HDS. Los primeros estudios acerca de la actividad del MoP se realizaron en referencia a la HDN de la *o*-propilanilina [12]; en

tal caso se observó que el MoP másico tiene 6 veces más actividad por sitio que un catalizador de Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado.

Reacciones de HDN de *o*-propilnilina y *o*-metilnilina con y sin H<sub>2</sub>S realizadas con los catalizadores de MoP másico y soportado [3,17] demostraron que la presencia de H<sub>2</sub>S aumentó la actividad catalítica del MoP sólo cuando el H<sub>2</sub>S es eliminado de la corriente de alimentación. De acuerdo a lo anterior una explicación supone que el catalizador de MoP forma MoS<sub>2</sub> durante el contacto con el elemento sulfurante, es decir el MoP sirve como un soporte del MoS<sub>2</sub> bien disperso. Una segunda explicación considera la formación de un compuesto mixto formado por Mo-P-S, es decir un fosfosulfuro [17]

De acuerdo a otros estudios [9], un catalizador de 15 % MoP/SiO<sub>2</sub> fue 4 veces más activo que un catalizador de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> con la misma carga de Mo para la reacción de HDS de tiofeno, comparados con base en masa de catalizador. De acuerdo al estudio descrito [9] el MoP/SiO<sub>2</sub> destaca por la tendencia inusual a aumentar su actividad catalítica durante la reacción, lo cual también se observó por otros pero con distintas explicaciones [3,15,17]. La tendencia inusual a aumentar la velocidad en reacción fue interpretada como un cambio de fase del MoP.

Un estudio teórico-experimental sobre la aplicación de fosfuros soportados en SiO<sub>2</sub> demostró que en la HDS de tiofeno la capacidad catalítica obedece la siguiente relación: MoP > sulf. NiMo > NiMoP > sulf. Mo [43] y este resultado se correlacionó con la capacidad de los fosfuros para transferir electrones al tiofeno.

Wu y colaboradores [15] observaron que el catalizador de MoP/SiO<sub>2</sub> incrementa su actividad con respecto al tiempo en la reacción de HDS de tiofeno, lo cual indica que en las condiciones de reacción el MoP es modificado de tal manera que se forma una fase más activa que el MoP mismo. Cuando el catalizador de MoP/SiO<sub>2</sub> se sometió a diferentes temperaturas de sulfuración (H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub>), la actividad disminuyó conforme aumentó la temperatura de sulfuración, pero cuando el catalizador se sometió a oxidación y luego re-reducción, el catalizador recuperó y superó su actividad original. La comparación de actividades entre el MoP/SiO<sub>2</sub> versus MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> en la HDS de tiofeno indica que el catalizador sulfuro es ligeramente superior al fosfuro (2.43 para MoP y 2.48 para MoS<sub>2</sub> en nmol de tiofeno m<sup>-2</sup> de cat s<sup>-1</sup>). Sin embargo, cuando los compararon con TOFs, la superioridad del MoP es evidente. Los autores atribuyen la diferencia entre su resultado y el

obtenido por Phillips y colaboradores [9] a que el tiempo de reacción no fue el adecuado para que el MoP cambiara de fase. Wu y colaboradores [15] encontraron que el catalizador de MoP/SiO<sub>2</sub> es parcialmente sulfurado en las condiciones de reacción formando una especie de fosfosulfuro. La idea del fosfosulfuro fue también manifestada por Stinner y colaboradores [17].

MoP másico también se evaluó en HDS de 46DMDBT [46] donde mostró mejor actividad que el catalizador de Ni<sub>2</sub>P másico. Abu y colaboradores [46] encontraron que la superficie de los fosfuros tienen sitios con acidez Brönsted asociados con especies como H<sub>x</sub>PO<sub>4</sub><sup>(x-4)</sup> y sitios metálicos que absorben CO.

Estudios adicionales de Oyama y colaboradores [8] reportan que la actividad del MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es superior a la de un catalizador de NiMoS/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en HDS, HDS, HDO y HDN de una mezcla modelo. Los resultados indican que el catalizador de 13 % MoP/SiO<sub>2</sub> es 3 veces mejor en HDN y ligeramente superior en HDS. Oyama y colaboradores [8] mostraron que en el MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> los enlaces Mo-P permanecen con características de fosfuro; el fósforo permanece reducido y el Mo ligeramente oxidado por los enlaces Mo-O-Al, pero en todo caso en una estructura totalmente definida y diferente al MoS<sub>2</sub>.

Clark y colaboradores [13] encontraron que el MoP/SiO<sub>2</sub> tienen mejor actividad en HDN y menor en HDS que el catalizador de MoS<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>. Los autores también encuentran que los fosfuros soportados en SiO<sub>2</sub> tienen menor actividad que los másicos debido, según ellos, a que los primeros alcanzan un alto grado de oxidación al contacto con el ambiente. De acuerdo al estudio [13], los autores sugieren que la mejor actividad de los fosfuros (másicos y soportados) es debida a que sus partículas tienen forma esférica y por tanto tienen mayor cantidad de sitios potenciales para reacción.

En un trabajo más de Clark y colaboradores [1] exploraron una serie de catalizadores de MoP soportados en alúmina con diferentes concentraciones de MoP. Los resultados mostraron que la diferencia de carga de MoP no tiene efecto importante sobre la actividad en HDS y HDN. Los autores sugieren que la actividad en el MoP es debido solamente a partículas pequeñas (~1.2 nm), y que las partículas grandes (~140 nm) no contribuyen con la actividad catalítica. Clark y colaboradores [1] mostraron que el catalizador de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es superior al de MoP/SiO<sub>2</sub>.

Finalmente, como se ha expuesto en los párrafos precedentes existen varios trabajos en torno a la actividad del catalizador de MoP pero existe un gran inconveniente, la mayoría de los trabajos utilizan bases de comparación en cuanto al número de sitios activos y no con una idea de aplicación industrial. Para comparar sulfuros y fosfuros algunos comparan con base en el número de sitios titulados por adsorción de CO para fosfuros y O<sub>2</sub> para sulfuros [1, 2, 8, 13], algunos comparan con base en suposiciones acerca de los sitios activos en los extremos para el caso de los sulfuros y con planos cristalinos expuestos para los fosfuros [12], algunos con la quimisorción de CO para fosfuros y sulfuros [15, 18], algunos mas con la quimisorción de CO para fosfuros y con las suposiciones de sitios en los extremos para sulfuros [3]. Para comparar fosfuros entre si, se ha utilizado principalmente el número de sitios titulados por adsorción de CO y para fosfuros máxicos se utilizó como base en el área superficial. Sólo un grupo de investigadores comparó los catalizadores con base en masa de catalizador [9, 43]. Además, este grupo indica que la base de sitios titulados por quimisorción de CO, no es la adecuada para comparar el catalizador de MoP con los sulfuros o con otros fosfuros, ya que encontraron que este catalizador presenta una inusual tendencia a aumentar su actividad durante el periodo de reacción (~140 horas) y su capacidad para adsorber CO se cambia en las condiciones de reacción. Esta tendencia también se observó por otros autores en reacciones con moléculas sencillas [3,15,17]. Sin embargo, en la HDS de DBT [18] no se observó este fenómeno aunque sólo se reportan 6 horas de reacción y los autores en [18] reconocen que en las condiciones de reacción, el MoP formó un fase diferente a la original; tampoco se observó el fenómeno en reacciones simultaneas de HDS, HDN, HDO y HID [1, 8, 13].

Como se reporta en [9] y [43] el único catalizador que presentó la tendencia a aumentar la actividad en reacción fue aquel cuyo contenido de MoP fue de 25% en peso. En todos los casos donde no se observó este fenómeno el catalizador utilizado contiene menor concentración de MoP a excepción de los estudiados en [1] donde se tienen materiales con concentraciones mayores a la mencionada pero no se determinó con claridad si el fenómeno existió y no se hace mención a este hecho después de 60-80 horas de reacción.

## 4. Planteamiento del problema y objetivos

### 4.1. Planteamiento del problema

De acuerdo a la revisión bibliográfica expuesta en los capítulos anteriores, los avances en materia de fosfuros es extensa pero existen varios puntos que carecen de claridad científica. A continuación se enumeran una serie de problemas y cuestionamientos a los cuales se pretende dar respuesta a lo largo de esta investigación.

1. La reducción con temperatura programada es un proceso que está influenciado por el flujo de gas reductor, la temperatura y por la velocidad de calentamiento. En la síntesis de los fosfuros mediante reducción a temperatura programada, existen diferencias fundamentales entre los diferentes estudios [1,8-15, 17-18, 43], sobre todo en el tiempo de contacto. Los autores han sintetizado los diferentes fosfuros sin resaltar la relevancia de los parámetros de síntesis.
2. Los resultados de actividad catalítica de los fosfuros de Molibdeno en reacciones de HDS y HDN presentan una motivación a la investigación de tales compuestos. No obstante, la mayoría de los soportes utilizados hasta ahora tienen la desventaja de tener baja área superficial y no son atractivos para la práctica industrial, de tal suerte que hace falta investigación sobre los fosfuros de metales de transición soportados en materiales de alta área superficial ( $\sim 300 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ ) donde las observaciones permitan extrapolación hacia aplicaciones reales. El uso de materiales con área superficial grande permite adicionar más fases activas al soporte con buenas dispersiones y por ende, mayor densidad de sitios activos por masa de catalizador.
3. Las comparaciones en términos de velocidad de reacción se han realizado con base en titulaciones con adsorción de CO; de acuerdo a la literatura estudiada, Los fosfuros probablemente cambian de fase durante las reacciones de hidrotratamiento, esto sugiere que las titulaciones con CO no son necesariamente confiables. De lo anterior surge la necesidad de hacer comparaciones más representativas desde el punto de vista de la investigación aplicada. Usando como base la masa de catalizador, se pueden hacer comparaciones entre materiales independientemente de la fase activa que se esté

utilizando, además permite un cálculo directo de las cantidades necesarias para trabajar con un reactor con diferentes dimensiones.

4. Las fases presentes en los catalizadores con base en fosfuros han sido reportadas en la literatura de manera muy general y sólo unos pocos estudios han intentado describirlas de manera específica. A pesar de que ya se tiene conocimiento al respecto de las fases presentes, no existe un modelo que ayude a reconocer la presencia y disposición espacial de las fases presentes en la superficie de un catalizador con base en fosfuros y sobre todo su funcionalidad con respecto a la cantidad de metal y fósforo cargado al soporte. Por ejemplo, los modelos esquemáticos no contemplan la presencia de varios tipos de fosfatos ni de su posible rol en la actividad catalítica [49].
5. El contenido inicial relativo de P (P/metal) es un parámetro importante en la síntesis y en la actividad catalítica del fosfuro de Ni de acuerdo a la literatura estudiada previamente [ 20, 22, 24, 32, 49], en este sentido, el efecto de la relación P/Mo no ha sido estudiada para el caso del fosfuro de Mo. Como se discutió en la sección 3.1 y 3.2, durante la síntesis de los fosfuros cierta cantidad de P se pierde durante la reducción con hidrógeno a alta temperatura, por lo tanto es de esperarse que en la misma medida el metal (Ni o Mo por ejemplo) no queda completamente fosforado, de ahí que la relación de P/Mo o más específicamente la cantidad de P sea relevante en la síntesis y evaluación catalítica del MoP soportado.
6. La relación entre la actividad catalítica y el tamaño de partícula de MoP soportado se reconoció por Clark y colaboradores [1] en relación a sus resultados con MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. De acuerdo a la literatura mencionada, los autores proponen que en el MoP solo las partículas pequeñas (~1.2 nm) tienen actividad catalítica. Dado que los estudios sobre el MoP son todavía escasos, no existe un estudio científico acerca de la funcionalidad entre los tamaños de partícula (o alguna otra propiedad relacionada como la dimensión fractal) de MoP y su actividad intrínseca en una reacción de HDS.

## 4.2. Hipótesis

1. La concentración inicial (teórica) de Mo y P usadas para sintetizar el MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determina las fases, distribución y morfología de las fases formadas en la superficie del catalizador, de tal suerte que la fase MoP no es la única que se forma sobre todo en catalizadores con cargas altas.
2. Debido a que durante la síntesis de MoP cierta cantidad de P se pierde vía la formación de PH<sub>3</sub>, es necesario que en la preparación del material se agreguen cantidades relativamente mayores a la estequiométrica, es decir, la relación P/Mo varíe hacia valores > 1. La cantidad en exceso de P compensará la pérdida del mismo durante la reducción y al mismo tiempo mantendrá al Mo con fósforo. No obstante, el exceso de P bloqueará el acceso a los sitios activos en las partículas de MoP.
3. Variaciones en la temperatura de preparación permitirá cambios en los tamaños de partícula y en la dimensión fractal del MoP soportado en alúmina. Usar temperaturas de reducción menores permitirá disminuir los tamaños de partícula promedio y por ende aumentar la dispersión y la actividad por unidad de masa de catalizador. Finalmente, contar con una variedad de tamaños de partícula y/o de dimensiones fractales permitirá establecer una correlación entre estas propiedades y la actividad catalítica por unidad de masa.

## 4.3. Objetivos

**Objetivo General:** Sintetizar y caracterizar catalizadores de fósforo de Mo soportados en alúmina con alta área superficial (~300 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>).

### Objetivos particulares:

1. Determinación de los parámetros de síntesis adecuados para la obtención de fosfuros de Mo máxicos y soportados.
2. Caracterización de los materiales mediante diversas técnicas físico-químicas y determinación de tamaños de partícula, fases presentes, morfología y distribución espacial.

3. Determinación de las propiedades catalíticas en la reacción de HDS de DBT del fosforo de Mo en materiales con concentraciones de Mo desde 9 hasta 40 % en peso.
4. Determinar la influencia de la relación atómica P/Mo inicial y la temperatura de reducción sobre la actividad catalítica.
5. Establecer un modelo esquemático de la disposición y morfología de las fases presentes del catalizador de MoP soportado en alúmina .

## 5. Procedimiento experimental

### 5.1. Plan de actividades

De acuerdo a los objetivos de este trabajo el plan de actividades contempla desde el establecimiento de parámetros de síntesis hasta la preparación de diferentes materiales con diferentes formulaciones que permiten determinar algunos efectos y correlaciones de interés sobre estos materiales.

1. Determinación de los parámetros de síntesis. Se prepararán materiales sin soporte (másicos) que permitirán establecer el flujo de gas reductor por unidad de masa, la rampa de temperatura y la temperatura final de reducción, mediante una serie de experimentos donde se hace variar uno a uno los parámetros a ser determinados. Los catalizadores másicos, también sirvieron como referencia en la identificación de fases.
2. Determinación de las propiedades del soporte de alúmina que se utilizará para la preparación de los distintos materiales soportados.
3. Preparación de una serie de catalizadores con diferentes concentraciones de Mo y P a una relación molar de P/Mo=1 de acuerdo a la tabla 5.1.1

**Tabla 5.1.1** Composición teórica de los catalizadores de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Nomenclatura*	% Mo	%P	P/Mo	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
MoP	75.6	24.4	1	0
9MoP-1/Al	9.0	2.9	1	88.1
10MoP-1/Al	9.9	3.2	1	86.9
15MoP-1/Al	15.0	4.8	1	80.2
20MoP-1/Al	20.0	6.5	1	73.5
30MoP-1/Al	30.0	9.7	1	60.3
40MoP-1/Al	40.0	12.9	1	47.1

\* La nomenclatura toma como base el contenido de Mo teórico, la relación de P/Mo y el soporte, de tal suerte que 10MoP-1/Al representa una muestra que contiene teóricamente 10 % en peso de Mo con relación P/Mo=1 y soportado en alúmina

Estos materiales serán evaluados con distintas técnicas de caracterización y servirán como base para establecer modelos que contemplaran la distribución y las fases presenten en la superficie del catalizador de acuerdo a su concentración de Mo y P.

4. Determinación del efecto de la relación P/Mo en el MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se partirá de la muestra 10MoP-1/Al para preparar materiales con distintas relaciones de P/Mo y así determinar los cambios en la propiedades catalíticas. Las muestras que se prepararán se describen en la tabla 5.1.2.

**Tabla 5.1.2** Composición teórica de los catalizadores de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes relaciones de P/Mo

Nomenclatura	% Mo	%P	P/Mo	Soporte
10MoP-0.5/Al	9.90	1.5	0.50	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-0.6/Al	9.90	1.88	0.60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-0.75/Al	9.90	2.37	0.75	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-1/Al	9.90	3.2	1.00	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-1.11/Al	9.90	3.55	1.11	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-0.8/Al	9.90	4.26	1.33	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-0.6/Al	9.90	5.07	1.60	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-2/Al	9.90	6.4	2	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
10MoP-3/Al	9.90	9.6	3	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>

Todas las muestras serán evaluadas en HDS de DBT, pero sólo las muestras que están en línea sombrea en la tabla 5.1.2 serán caracterizadas mediante varias técnicas como NMR, DRX y TEM.

5. Determinación del efecto de la temperatura de reducción en dos muestra representativas de MoP. Se utilizarán dos muestras (10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al), la primera por haber presentado lo mejores resultados en actividad catalítica como se verá en la secciones 6.3 y 6.4 y el segundo por ser un material con alta concentración de MoP que facilita la identificación de fases y aportará información desde el punto de vista científico. La temperatura de reducción fue de 1123 y 823 K. Se determinará la dimensión fractal con técnicas de XRD a bajo ángulo (SAXS) que en conjunto con funciones de distribución

radial (RDF) aportarán información relevante acerca de la morfología y estructura de las especies formadas en la superficie del soporte.

6. Determinación del efecto de la temperatura de reducción en dos muestras con características texturales similares. Los catalizadores 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al, que de acuerdo a los objetivos permitirá observar los cambios en los tamaños de partícula sobre todo en el material 15MoP-1/Al el cual presenta propiedades estructurales adecuadas (sección 6.3) con tamaños de partícula de MoP relativamente grandes cuando se reduce a 1123 K. El dominio de valores corresponde a 4 temperaturas entre 823 y 1123 K.

## 5.2. Síntesis

En esta sección se presenta la metodología de síntesis de los precursores utilizados para los fosfuros.

### 5.2.1. Síntesis de precursores de MoP másico y soportado

Másico.- Cantidades estequiométricas de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (3g, Sigma mínimo 99 %) y  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (4 g, Sigma, 81.4 % como  $\text{MoO}_3$ ) se disolvieron en 20  $\text{cm}^3$  de agua desionizada y mezcladas con agitación constante; la solución se deja reposar por 12 horas y luego se seca a 393 K por 4 horas. El material resultante es un sólido blanco que se calcina en flujo de aire ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a razón de  $2 \text{ K min}^{-1}$  hasta 773 K por 5 horas, después de la calcinación el material se tornó azul oscuro.

Soportados. El método que se utiliza es el de impregnación incipiente o de llenado de poro. Inicialmente se disuelve el  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  en un volumen de agua desionizada igual al volumen de poro del soporte ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). La solución se pone en contacto con el soporte y se deja reposar por 12 h posteriormente se seca por 5 h a 393 K. El material seco se impregna ahora con una solución de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  cuyo volumen es igual al volumen de poro; igualmente se deja reposar por 12 h y luego se calcina en flujo de aire ( $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) a razón de  $2 \text{ K min}^{-1}$  hasta 773 K por 5 horas. Este procedimiento se ha utilizado por los varios grupos, como se ha mencionado en secciones anteriores y es la ruta

que mejores resultados ha mostrado. La calcinación en flujo de aire produce la formación de fosfatos de molibdeno que posteriormente serán reducidas para formar fosfuros. El soporte se recalcinó a 1173 K previo a ser impregnado para las diferentes sales.

Las cantidades de sales que se disolvieron se establecieron para obtener catalizadores con contenidos teóricos de acuerdo a la tabla 5.1.1. Para el caso de catalizadores con alta carga (% en peso de  $\text{Mo} \geq 20$ ) se utilizaron varias impregnaciones debido al límite de disolución de la sales.

### 5.2.2. Síntesis de materiales de referencia

Adicional a los catalizadores mencionados, se prepararon materiales para ser usados como referencias con diversos objetivos.

$\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .- Se prepararon tres diferentes muestras de catalizadores de Mo soportados en alúmina industrial mediante impregnación incipiente de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (Sigma, 81.4 % como  $\text{MoO}_3$ ). Las cantidades de sal se determinaron con el objeto de obtener materiales con concentración teórica de 9, 9.9 y 40 % en peso de Mo (9Mo/Al, 10Mo/Al y 40Mo/Al). Los materiales se utilizaron en diferentes determinaciones y solo el 10Mo/Al se usó como referencia para actividad catalítica, la muestra 10Mo/Al se sulfuró mediante una mezcla de 15 %  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  a razón de 4 l/h con rampa de calentamiento de  $10 \text{ K min}^{-1}$  hasta 673 K donde permanece por 1 h o se redujo mediante un flujo de hidrógeno bajo las condiciones utilizadas para reducir a los catalizadores de MoP soportados.

$\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .- Se preparó un catalizador de fósforo soportado en alúmina industrial mediante impregnación incipiente de  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$  (3g, Sigma mínimo 99 %), con una cantidad tal que se obtiene un material con carga teórica de 10% en peso de P.

### 5.3. Caracterización

Diferentes trabajos de otros autores [1, 9, 13, 23] indican que los fosfuros son reactivos con el oxígeno formando fosfatos. En la caracterización de las diferentes muestras

se utilizó un protocolo de transporte y carga a la celdas de análisis que en todo momento evita el contacto directo con el oxígeno del ambiente (cajas de guantes, atmósfera de argón y caja de transporte con atmósfera controlada). El caso excepcional es la captura de patrones mediante XRD debido a que la cámara que se utiliza no está aislada del ambiente y en todo caso los análisis requieren de un tiempo considerable.

### **5.3.1. Fisisorción de N<sub>2</sub>**

Se utiliza la fisisorción de nitrógeno para determinar el área superficial de cada catalizador mediante el uso de la ecuación de BET. La distribución de diámetros de poro se calcula mediante el método BJH. Previo al análisis la muestra se desgasifica a 477 K al vacío. El análisis se lleva a cabo a 77 K en un equipo Quantochrome Autosorb 1. Para un resumen de las ecuaciones de BET y del método BJH ver el apéndice F.

### **5.3.2. Reducción a temperatura programada (TPR)**

Se utilizó para determinar temperaturas de reducción y procesos de reducción involucrados en una muestra, además se pudo calcular el consumo de hidrógeno de acuerdo a una estequiometría propuesta. El equipo que se utilizó es un I.S.R.I. RIG-100 provisto con detector de conductividad térmica. El flujo de reducción es una mezcla de 10 % H<sub>2</sub>/Ar. La temperatura aumenta a razón de 10 K min<sup>-1</sup> hasta ~1073 K.

### **5.3.3. Difracción de rayos X (DRX)**

Se utiliza la difracción de rayos X (XRD) para determinar las fases cristalinas presentes, el parámetro de red. El equipo utilizado es un difractómetro Siemens Kristalloflex, usando radiación K $\alpha$  de un ánodo de Cu ( $\lambda=1.541$ ). La radiación se seleccionó mediante un monocromador de campo refractado.

Para las determinaciones en la sección 6.5.1 se utilizó el mismo equipo pero con un ánodo de Mo. La radiación se seleccionó mediante un monocromador de campo refractado. La función de distribución radial se calculó a partir de el patrón de XRD completo como se

demonstró por Magini y Cabrini [50]. Con la idea de obtener valores altos del parámetro angular  $h=4\pi\sin\theta/\lambda$ , Los difractogramas se midieron mediante incrementos en los intervalos angulares de  $0.08^\circ$ .  $D=K\lambda/\beta \cos \theta$

Para el cálculo de los tamaños de partícula se utilizó la ecuación de Debye-Scherrer (ec 5.3.1).

$$D = K\lambda/\beta \cos \theta \dots\dots\dots Ec 5.3.1$$

donde K es la constante de Scherrer y es igual a 0.9

$\lambda$  es la longitud de onda utilizada en las determinaciones.

$\beta$  es el ancho del pico a la altura media en referencia a un pico sin influencia de tamaño de partícula ( $\beta-\beta_{ref}$ ).

$\theta$  es el ángulo de difracción del plano seleccionado.

#### 5.3.4. Difracción de rayos X a bajo ángulo (SAXS)

Una cámara tipo Kratky acoplada a un ánodo de Cu se usó para adquirir las curvas SAXS. La distancia entre las muestras y el contador lineal proporcional fue de 25 cm. Un filtro de Ni se utilizó para filtrar la radiación Cu  $K\alpha$ . Las muestras se introdujeron dentro de un tubo capilar. La intensidad  $I(h)$  se midió durante 9 minutos para obtener calidad estadística.

Los datos obtenidos de las determinaciones de SAXS se procesaron mediante el programa ITP [51-55], donde el parámetro angular ( $h$ ) está definido como  $h=2\pi\sin\theta/\lambda$ , donde  $\theta$  y  $\lambda$  son el ángulo de difracción y la longitud de onda respectivamente.

La gráfica de Kratky que es  $h^2I(h)$  versus  $h$  proporciona la difracción de las morfologías heterogéneas. Por ejemplo, si las formas son globulares, la gráfica de Kratky presentará un pico. Finalmente, de la pendiente de  $\log I(h)$  versus  $\log (h)$  se calculó la dimensión fractal de los objetos dispersantes.

### 5.3.5. Microscopía electrónica convencional y de alta resolución (TEM y HRTEM)

Imágenes digitales de diversos catalizadores se obtuvieron mediante dos microscopios electrónicos. Las imágenes de microscopía electrónica convencional (TEM) se obtuvieron usando un microscopio electrónico JEOL-100CX con una resolución punto a punto de 0.35 nm. Las imágenes de alta resolución se obtuvieron usando un microscopio electrónico con campo de emisión JOEL 2010 provisto de un pieza polar de ultra alta resolución ( $\lambda=0.00251$  nm, resolución de 0.17 nm). Se utilizó el Software GATAN para obtener las distancias interplanares y el tamaño de partícula.

### 5.3.6. Espectroscopía de Resonancia Magnética Nuclear (NMR)

Espectros de resonancia magnética nuclear (NMR) de un pulso en estado sólido se obtuvieron en condiciones de rotación en el ángulo mágico (MAS) usando un espectrómetro Bruker ASX-300 con un campo magnético de 7.05 Tesla, que corresponde a la frecuencia de Larmor de 121.4 MHz que corresponde al  $^{31}\text{P}$ . Los espectros se obtuvieron con varias velocidades de rotación, aunque la base fue de 5 kHz. Los desplazamientos químicos se determinaron usando como referencia una solución de 85 % de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ .

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR se obtuvieron operando el espectrómetro a 78.3 MHz. La calibración para un pulso de  $\pi/2$  fue de 2  $\mu\text{s}$  y los tiempos de reciclo fueron de 0.5 s. Los desplazamientos químicos de  $^{27}\text{Al}$  están referidos a un estándar externo de solución acuosa de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ .

Los espectros de  $^{95}\text{Mo}$  MAS NMR se obtuvieron usando una sonda de 7 mm especial para bajas frecuencias, operando a 19.5 MHz. La calibración para un pulso de  $\pi/2$  fue de 20  $\mu\text{s}$  y los tiempos de reciclo fueron de 1 s. Dada la baja receptividad de este núcleo (0.001741 relativa a  $^{13}\text{C}$ ), los espectros se adquirieron mediante un número de scaneos desde 17500 a 107000. Las señales están referidas a una solución acuosa de heptamolibdato de amonio.

Para obtener los espectros de las muestras en estado reducido, estas últimas se colocaron en atmósfera de Ar dentro de una caja de guantes, luego fueron colocadas en los rotores de  $ZrO_2$  inmediatamente después de la preparación. El tiempo para recolectar un espectro de NMR no fue mayor a 10 minutos.

### 5.3.7. Actividad catalítica en HDS de DBT

Sin importar el modo de operación, las muestras reducidas siempre se colocaron dentro del disolvente (para lotes) o del reactor (para continuo). Las muestras se manipularon en casa de guantes con argón para evitar su oxidación por el ambiente.

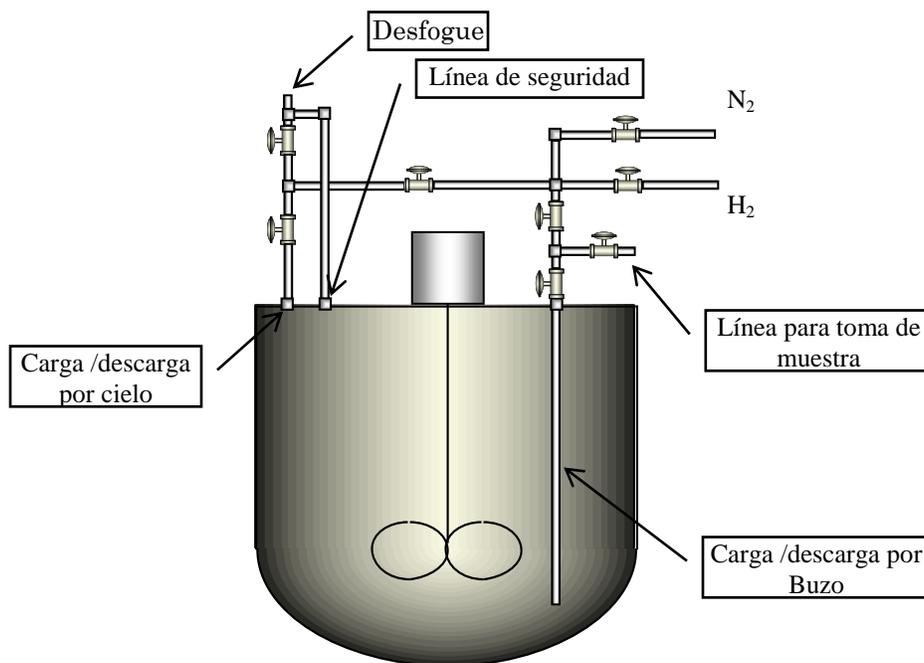
#### 5.3.7.1. Operación por lotes

Para realizar las pruebas catalíticas en modo de operación por lotes se utilizó un reactor marca Parr modelo 4950 de  $450\text{ cm}^3$  de capacidad, presión máxima de 20.7 MPa y temperatura máxima de 623 K y cuyo esquema e instalación se representa en la figura 5.3.1. El reactor cuenta con una línea de seguridad conectada al desfogue, cuya función es la de abrir su diafragma en caso de exceder la presión máxima de seguridad. El reactor está provisto de agitación mediante un motor que comunica el torque por medios magnéticos y de una chaqueta de calentamiento con resistencia eléctrica; la temperatura se mide con un termopar tipo K colocado dentro del líquido como en el diagrama de la figura 5.3.1. La temperatura se controla de manera automática con un PID; la presión y la velocidad de agitación se controlan manualmente con ayuda de un manómetro y un tacómetro respectivamente.

Las condiciones de reacción se eligieron para evitar problemas de control de la reacción por difusión y transferencia de masa externa e interna, las cuales se detallan a continuación:

*Presión de operación:* 5.5 MPa  
*Temperatura de operación:* 593 K  
*Solvente:*  $100\text{ cm}^3$  de hexadecano.

<i>Concentración:</i>	680 ppm de azufre en DBT (0.2 g de DBT)
<i>Velocidad de mezclado:</i>	1100 rpm
<i>Masa de catalizador:</i>	0.2 g (80-100 mesh)
<i>Tiempos de muestreo:</i>	4 cada 15, 4 cada 30 y 5 cada 60 minutos.



**Figura 5.3.1** Reactor por lotes para prueba de actividad

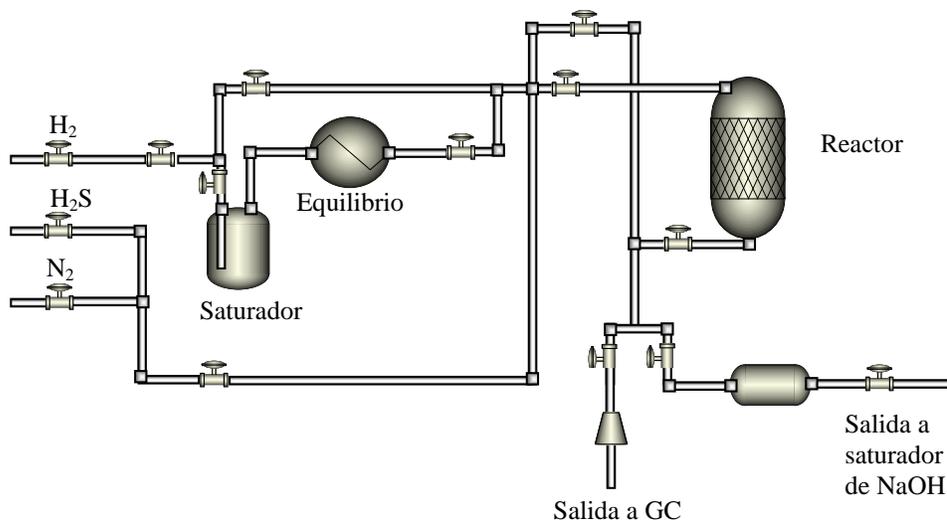
### 5.3.7.2. Operación en continuo

Para evaluar los catalizadores en reacciones de HDS de DBT en continuo se utilizó un reactor de dos fases (gas sólido) como el que se muestra en la figura 5.3.2. En este reactor, se hace pasar una corriente de hidrógeno a través de un saturador que contiene DBT en estado líquido (443 K); posteriormente la corriente de  $H_2 + DBT$  se hace pasar por un serpentín que sirve para poner la temperatura de la corriente a 413 K y establecer el equilibrio de fases a esta temperatura. La corriente se hace llegar al reactor donde se encuentra el catalizador mediante una serie de tuberías calientes para evitar la condensación o solidificación del DBT. La corriente reacciona en la cama catalítica y sale del reactor; una parte del flujo se va al cromatógrafo de gases para análisis y otra a un saturador con NaOH para retener el  $H_2S$  producido en la reacción y luego se manda al ambiente. Las condiciones

de reacción se eligieron para evitar problemas de transferencia de masa externa e interna y se detallan a continuación:

<i>Presión de operación:</i>	3.4 MPa
<i>Temperatura de operación:</i>	553, 573, 593 K
<i>Masa de catalizador:</i>	0.05 g (80-100 mesh)
<i>Tiempos de muestreo:</i>	cada 15 min.
<i>Concentración de DBT:</i>	$3.03338E^{-06}$ mol l <sup>-1</sup> (calculada por ASPEN, ec. De Peng-Robinson a 413 K)

Todas las muestras (en reactores por lotes o continuo) se analizaron mediante cromatografía de gases. Se utilizó un cromatógrafo de gases Perkin Elmer modelo Autosystem XL equipado con un detector de ionización de flama (FID) y columna capilar Alltech Econo-cap EC-5 (5 % fenilmetilsilicón y 95 % metilpolisiloxano) de 30 m x 0.25mm x 0.25 µm.



**Figura 5.3.2** Reactor de flujo continuo de dos fases.

La relación de reactivos utilizados en las reacciones se detalla en la tabla 5.3.1.

**Tabla 5.3.1. Reactivos utilizados para cada reacción**

<b>Reactivo</b>	<b>Proveedor</b>	<b>Pureza</b>	<b>Cantidades utilizadas por prueba</b>
DBT	Aldrich	98 %	0.3146 g (680 ppm de S) para lotes
Hexadecano	Aldrich	99 %	100 cm <sup>3</sup>
H <sub>2</sub> *	Praxair	Ultra alta pureza	
N <sub>2</sub> *	Praxair	Grado 4.8	
Aire*	Praxair	Extra seco	

### 5.3.7.3. Cálculo de constante de velocidad de reacción y de velocidad de reacción

Para los cálculos de velocidades de reacción y/o de constantes de velocidad de reacción, asumimos que la reacción de HDS de DBT se comporta de acuerdo a una ecuación de pseudo primer orden. Para el caso específico de reactor continuo se fijaron las condiciones para que funcione como un reactor diferencial (Ver anexo B y C). Para el reactor continuo las velocidades se compararon después de 20-25 horas de reacción.

## 6 Resultados y discusión

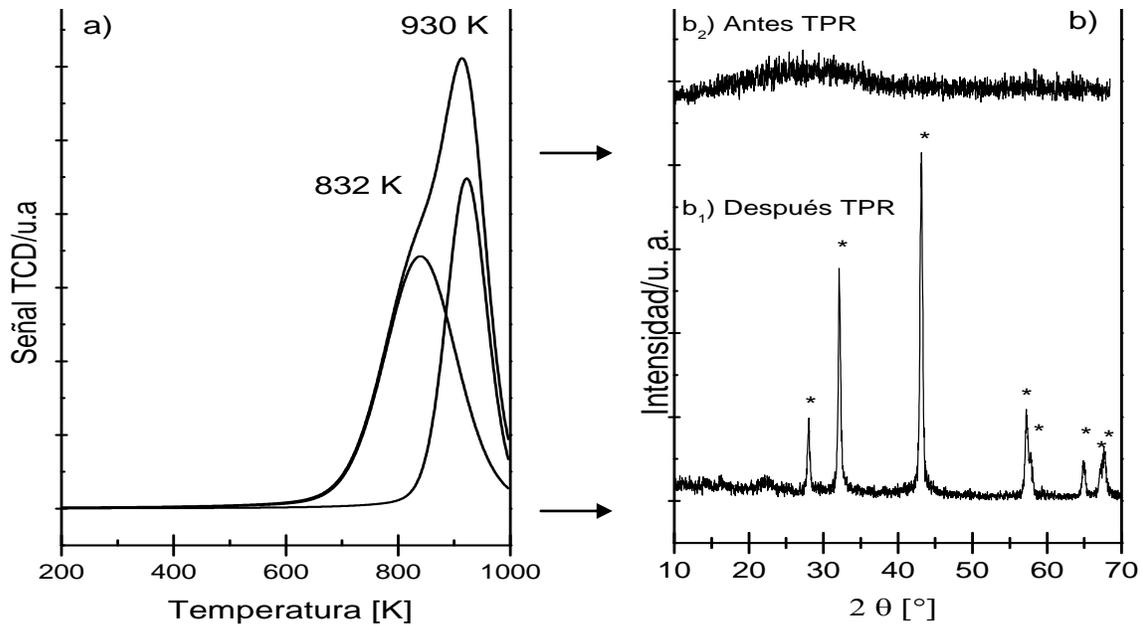
### 6.1 Síntesis de catalizadores

Debido al ya mencionado problema con la condiciones de reducción (sección 4.1 punto número 1) En esta sección presentamos los principales resultados acerca de la investigación realizada en torno a la determinación de los parámetros de síntesis. Inicialmente, la técnica de TPR se utilizó en paralelo con la XRD para determinación de las fases después del proceso de reducción.

#### 6.1.1 Síntesis de MoP másico y soportado

El precursor para fosfuro de molibdeno másico se redujo con temperatura programada en una corriente de hidrógeno diluido como se describió en la sección 5.3.2. El proceso se llevó a cabo desde temperatura ambiente hasta 1073 K a razón de  $10 \text{ K min}^{-1}$ . El perfil de TPR y los difractogramas antes y después de la reducción se muestran en la figura 6.1.1.

El perfil de TPR para el precursor de MoP presenta dos procesos de reducción, que se resolvieron mediante deconvolución; el máximo del primer proceso está en 832 K y el máximo del segundo proceso está en 930 K (figura 6.1.1 a). Estos resultados coinciden con lo observado por Clark y colaboradores [13], quienes encontraron un comportamiento similar para el perfil de TPR de la muestra de MoP másico. A diferencia de nosotros, los autores citados encontraron el máximo de los picos a  $\sim 770$  y  $\sim 920$  K que representan temperaturas menores con respecto a las encontradas aquí. Nuevamente las diferencias son debidas a diferencias en los tiempos de contacto del hidrógeno sobre la muestra. Las principales implicaciones debidas al uso de temperaturas mayores de reducción están relacionadas con el sinterizado de las partículas de MoP y en todo caso del soporte.

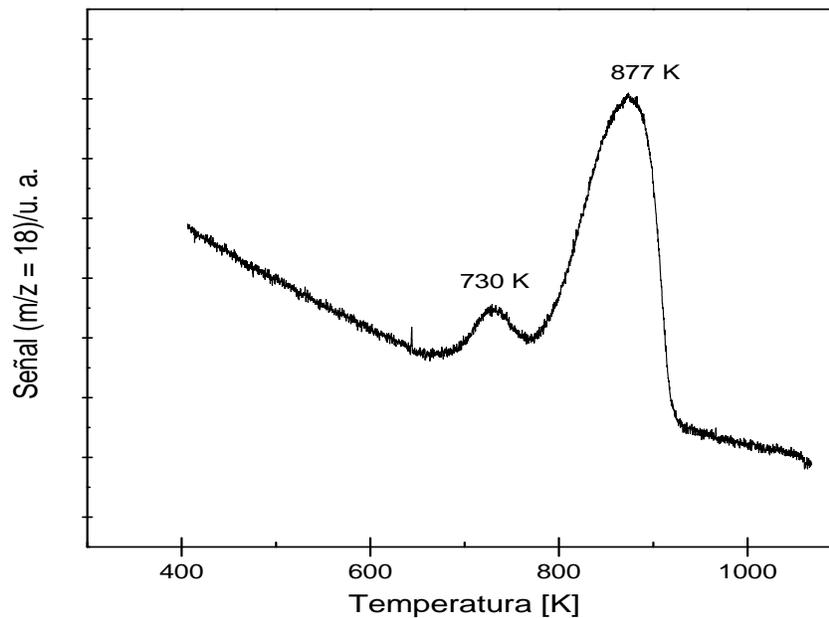


**Figura 6.1.1** a) Perfil de TPR para el catalizador de fosforo de Mo másico, b) Espectro de XRD para el mismo material antes y después del proceso de TPR, \* indican el patrón para el MoP (JCPDS 24-0771)

Con respecto al espectro de XRD, se observa que la muestra no produjo ningún pico de difracción si se analiza antes del proceso de TPR (figura 6.1.1 b<sub>2</sub>), pero cuando se analiza después del proceso de reducción, se observan picos a 28.03, 32.07, 43.20, 57.19, 57.73, 64.85, 67.12 y 67.74 grados, que corresponde al estándar conocido del MoP (JCPDS 24-0771, figura 6.1.1 b<sub>1</sub>). Ninguna otra fase se detectó por medio de esta técnica.

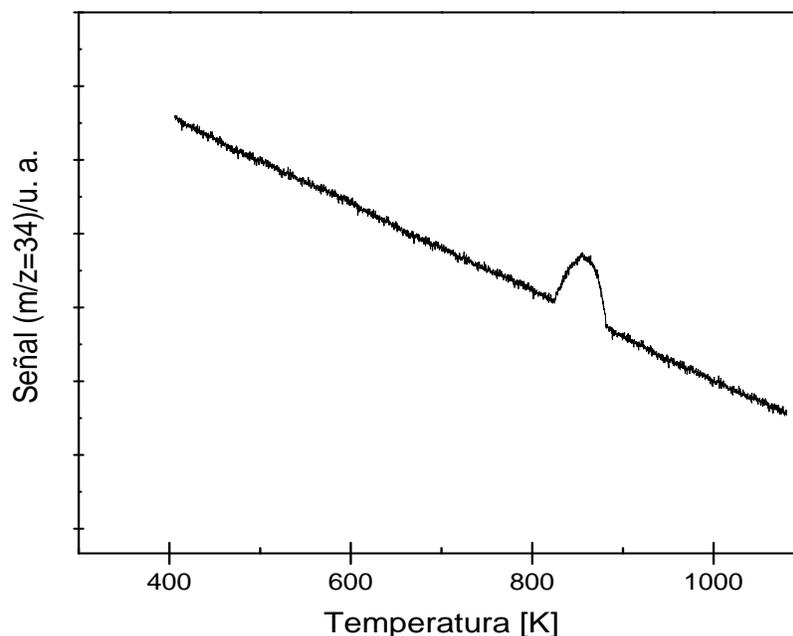
También se sintetizó el MoP másico con hidrógeno puro para obtener un material adecuado para caracterización por otras técnicas y para pruebas en reacción catalítica. Se utilizó un flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y se utilizó un espectrómetro de masas en la salida del equipo de reducción. La señal de ión 18 (agua) versus la temperatura del reactor se expone en la figura 6.1.2, en la cual se destacaron dos picos con la señal de ión 18 o lo que es lo mismo, dos señales que indican la producción de agua en el proceso de reducción. El primer proceso se destacó con un pico con máximo ubicado a la temperatura de 730 K y el segundo en 877 K. La reducción con hidrógeno puro tiene concordancia con lo observado por Clark y colaboradores [13]. El patrón de difracción obtenido de la muestra después de reducción sólo presentó los picos característicos de la fase MoP (idéntico al presentado en la figura 6.1.1 b).

Con base en los resultados de reducción con hidrógeno puro podemos concluir que para sintetizar MoP másico se requiere una temperatura de  $\sim 923$  K con un flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $\text{g de precursor}^{-1}$ ).



**Figura 6.1.2** Perfil de TPR para el catalizador de fosforo de Mo másico a  $5 \text{ K min}^{-1}$ , flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  ( $\text{g de precursor}^{-1}$ ), señal de masa = 18.

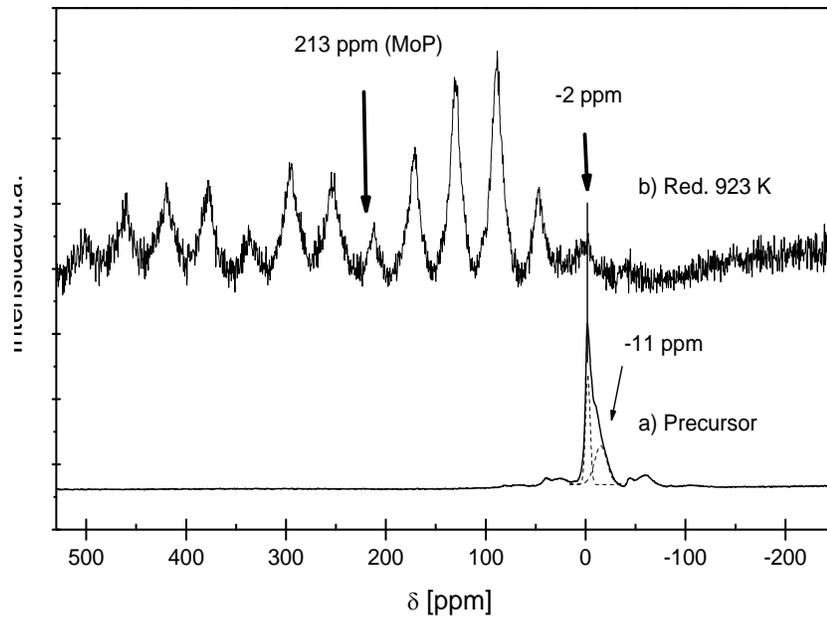
Se formó una deposición amarillenta en la parte baja de los reactores durante el proceso de reducción de los fosfatos. Esta deposición es probablemente fósforo elemental que se transporta en fase gas como  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_4$  y  $\text{PH}_3$ . Con esta idea el ión 34 ( $\text{PH}_3$ ) también se monitoreó durante la reducción del fosforo másico y los resultados se presentan en la figura 6.1.3 en la que es notoria la aparición de fosfina cuando la temperatura de reducción alcanza  $\sim 820$  K.



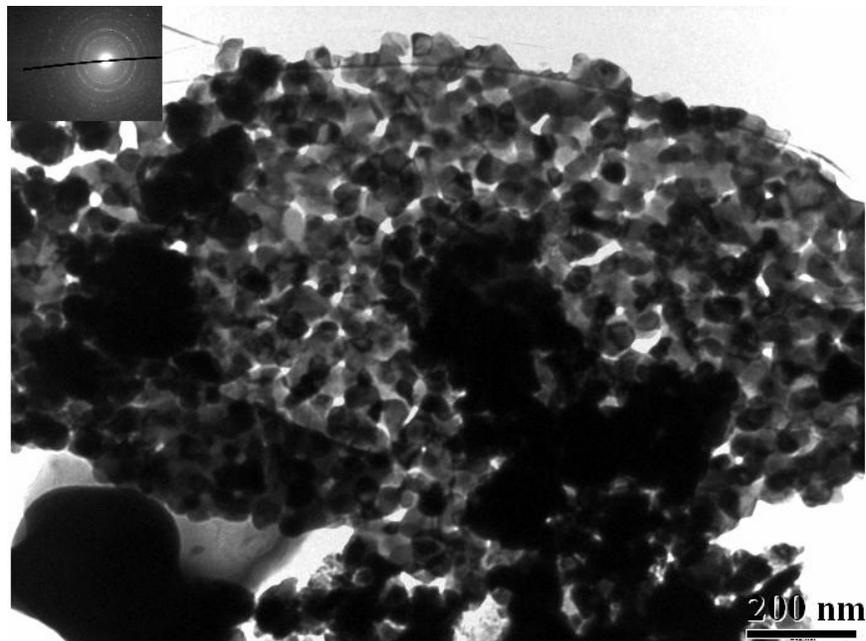
**Figura 6.1.3** Perfil de TPR para el precursor del catalizador de fosfuro de Mo másico a  $5 \text{ K min}^{-2}$ , flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} (\text{g de precursor})^{-1}$  señal de masa = 34.

La fase MoP del catalizador másico también se caracterizó mediante NMR y los resultados se muestran en la figura 6.1.4. El espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR del precursor muestra una resonancia isotrópica principal en  $\sim -2$  ppm y una secundaria en  $\sim -11$  ppm (figura 6.1.4 a) que son asociadas a los fosfatos, ninguna otra especie de fósforo se identificó en el precursor [5]. Si ahora observamos el espectro de NMR de la muestra de MoP reducida a 923 K (figura 6.1.4 b) podemos notar que existe una evolución a partir de la muestra desde el precursor calcinado. Esta evolución se traduce en la casi total desaparición de las bandas asociadas a los fosfatos y a la aparición de una serie de bandas asociadas al fosfuro, con la banda o pico anisotrópico ubicado a 213 ppm [12].

Finalmente, la especie MoP también se identificó mediante difracción de electrones y su morfología se reveló mediante TEM. La Figura 6.1.5 muestra que la morfología de la muestra de MoP reducida a 923 K es muy parecida a un “racimo de uvas”, es decir, es una serie de partículas aglomeradas de forma esferoidal y de tamaño uniforme, con tamaño de partícula promedio de 22 nanómetros.



**Figura 6.1.4** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR a) del precursor de MoP después de la calcinación y b) después de reducción con hidrógeno puro a 923 K x 2 h. Las líneas punteadas son la deconvolución de la banda.



**Figura 6.1.5** Imagen de microscopía de transmisión convencional (campo claro) de la muestra de MoP másico reducido a 923 K. En la esquina está el patrón de difracción de electrones para tal muestra.

Mediante la indización del patrón de difracción de electrones presentado en la figura 6.1.5 se determinó que las distancias entre planos en esta muestra fueron 3.190, 2.799, 2.128, 1.614 y 1.437 Å que corresponden a los planos (001), (100), (101), (110) y (111) respectivamente, del patrón de la especie MoP(JCPDS 24-771). La especie MoP tiene estructura hexagonal del tipo del carburo de tungsteno, donde los átomos de P están en el centro de prismas trigonales contruidos por átomos de Mo (sección 3.1 y anexo E<sub>2</sub>), luego entonces, el patrón de difracción obtenido es correspondiente con cristales hexagonales de MoP. Ninguna otra fase se detectó mediante difracción de electrones. Estos resultados concuerdan con los obtenidos mediante XRD y NMR, donde la fase MoP se detecto. En las tres determinaciones la fase mayoritaria fue la del MoP hexagonal.

Para la síntesis de los materiales de MoP soportados en alúmina Clark y Oyama [1] mostraron que se requieren de 200 K adicionales a la temperatura necesaria para reducir el MoP másico. Con base en estos conocimientos y el resultado de TPR con espectrómetro de masas, se utilizó 1123 K para reducir los catalizadores soportados.

### 6.1.2 Discusión

El flujo de gas reductor es un parámetro importante en la reducción de metales o compuestos tales como los fosfuros. Por ejemplo, un incremento en el flujo de gas reductor (4 % de H<sub>2</sub>) desde 10 a 20 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> a presión constante produce un decremento en la temperatura de reducción de 15-30 K en la reducción de Ni soportado en zeolita, es decir, el tiempo de contacto determina que las temperaturas de reducción descieran siempre y cuando el equilibrio termodinámico lo permita [57].

En ausencia de control por fenómenos de transferencia de masa, cuando se incrementa el flujo de gas reaccionante, la conversión de este disminuye, es decir, la concentración global de tal gas es mayor que cuando se tienen flujos menores. La velocidad de reacción es función directa de la concentración de reactivos, por lo tanto, cuando se aumenta la concentración de gases que reaccionan, la velocidad de reacción (reducción) aumenta y la temperatura necesaria para llegar al mismo grado de reducción es menor.

La teoría de TPR predice que la temperatura de reducción es independiente de la masa de material a reducir (sin considerar efectos difusivos). Sin embargo, los resultados

experimentales muestran que cuando la cantidad de masa aumenta hasta un cierto límite, la resolución de los picos de reducción disminuye, a grado tal, que lo que antes eran un par de picos se transforma en un solo pico con temperatura mayor que los dos anteriores [57]. De acuerdo a los estudios presentados, la mejor resolución se logra cuando se tiene masas menores a 50 mg [57].

En lo que respecta al fosforo de molibdeno, su precursor fue posiblemente el  $\text{MoPO}_{5.5}$  [13]. En 20 mg se tienen 93  $\mu\text{moles}$  de  $\text{Mo}^{+6}$  y  $\text{P}^{+5}$ , es decir se necesitan 1024  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$ , lo cual se correlaciona con las 1132  $\mu\text{mol}$  de  $\text{H}_2$  que se calcularon experimentalmente con una diferencia de 10 % de mayor gasto. De acuerdo con Rodríguez y colaboradores [43] la fase  $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{PO}_4$  también puede ser el precursor del MoP, lo cual no coincide con nuestros resultados dado que en el difractograma de la figura 6.1.1 b) no se observó ninguna fase antes del TPR. En segundo término, la formación de tal compuesto requiere de cierto grado de hidratación; en nuestra muestra la calcinación se hizo con aire extraseco y la formación de  $\text{Mo}(\text{OH})_3\text{PO}_4$  se hace menos probable.

La existencia de un fosfato hipotético del tipo  $\text{MoPO}_{5.5}$  involucra la existencia de una mezcla de fosfatos de Mo como lo demuestra la figura 6.1.5 a) donde se detectó que el precursor está compuesto por dos clases de fosfatos. El perfil de TPR (figura 6.1.1 a) y 6.1.2) muestra un par de procesos de reducción, que fueron debidos a la reducción de los dos tipos de fosfatos presentes en la muestra con formula general  $\text{MoPO}_{5.5}$ . No obstante, esto puede tener dos explicaciones. La primera indica que la reacción se llevó a cabo mediante un proceso de capa-coraza por lo tanto el primer proceso de reducción estaría asociado a la reducción de las capas más externas de los fosfatos y el proceso a alta temperatura estaría asociado a la reducción profunda de las partículas y por tal razón requiere de mayor temperatura. La segunda explicación es que el proceso se llevó a cabo en dos etapas debido a la distribución de tamaños de partículas donde las más pequeñas se reducen primero y las más grandes a mayor temperatura. Los tamaños de partícula del MoP (figura 6.1.5) indican que las partículas son de tamaño uniforme y lo suficientemente grandes (40 nm) para suponer el modelo de reducción en capa-coraza. Además, cuando se observa el espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR del MoP másico (figura 6.1.4 b), se observa que la señal asociada a los fosfatos precursores permanece aún después de la reducción, lo que

sugiere una reducción incompleta en el centro de la partículas de MoP como era de esperarse en proceso de capa-coraza.

El perfil de TPR obtenido mediante reducción con hidrógeno puro se presentó en la figura 6.1.2, donde se utilizaron  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} (\text{g precursor})^{-1}$ , y una velocidad de calentamiento de  $5 \text{ K min}^{-1}$ . El perfil de TPR con hidrógeno puro (figura 6.1.2) muestra nuevamente que el flujo de gas reductor es determinante en la temperatura de reducción y en la resolución de los picos. En este perfil de TPR se observa que las temperaturas de los nuevos picos están a 730 y 877 K, que respectivamente están a 102 y 53 K menos con respecto a los picos de reducción en el perfil de TPR con hidrógeno diluido (figura 6.1.1 a).

Como se mencionó antes el precursor de MoP reducido con hidrógeno puro a 923 K durante 2 h presentó un difractograma (no mostrado) que evidencia la presencia de únicamente la fase MoP, pero, debido a que se utiliza una temperatura menor se obtiene un efecto sobre el tamaño de partícula (tabla 6.1.1). Los tamaños de partícula se calcularon con base en la ecuación de Scherrer y el promedio sobre las difracciones en los planos (001), (100) y (101).

**Tabla 6.1.1** Tamaños de partícula de las diferentes muestras de MoP másico reducidas con flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} (\text{g precursor})^{-1}$

Temperatura de reducción [K]	Velocidad de calentamiento [K min <sup>-1</sup> ]	Tamaño de partícula [nm]	Parámetros de Red [Å]	
			a	c
1073*	10	42	3.222	3.189
923	5	25	3.221	3.191

\* Temperatura alcanzada en el sistema de TPR donde se reduce con hidrógeno al 10%.

Como se observa en la tabla 6.1.1 la temperatura de reducción afectó el tamaño de partícula final, debido principalmente al sinterizado de las partículas. El utilizar hidrógeno puro con un flujo relativamente alto, involucra la disminución de la presión de agua en la muestra sometida a reducción. Por tal razón las temperaturas de reducción necesarias fueron menores, la resolución de los picos de reducción mejoró y al mismo tiempo se produjeron materiales con menor tamaño de partícula. Es importante recalcar que la estimación del tamaño de partícula utilizando la ecuación de Debye-Scherrer representa un

promedio de los tamaños de las partículas y no una distribución aunque da una aproximación de lo que está pasando con la partículas de los fosfuros

Finalmente el perfil de TPR con hidrógeno puro en términos de la señal de fosfina (figura 6.1.3) muestra que durante la reducción del precursor de MoP másico existió pérdida de P vía la formación de  $\text{PH}_3$  que se descompone al final del reactor produciendo una deposición amarillenta. Esto ayuda a explicar el exceso de hidrógeno que se requiere para la reducción de los precursores (+10% para MoP). La formación de  $\text{PH}_3$  ya se observó por otros autores en la síntesis de  $\text{Ni}_2\text{P}$  soportado en  $\text{SiO}_2$  con relación de  $\text{Ni}/\text{P} \leq 1$  [22], los autores indican que para sintetizar  $\text{Ni}_2\text{P}$  se necesitó exceso de P debido a que este se pierde en la síntesis. Otros compuestos como  $\text{P}_2$  o  $\text{P}_4$  no se detectaron con el espectro de masas y sus perfiles de TPR no muestran picos de los iones correspondientes.

### 6.1.3 Conclusiones

Se sintetizó fosfuro de Mo másico con alto grado de pureza mediante la reducción de  $\text{MoPO}_{5.5}$ . Se utilizó hidrogeno diluido como gas reductor que permitió determinar las posibles especies que se reducen en el precursor y en cierta medida las temperaturas de reducción. También se empleó hidrógeno puro que permite obtener fosfuros desde bajas temperaturas y con tamaños de partícula de aproximadamente 25 nm.

La eliminación del agua producida durante la reducción de los fosfatos se favoreció mediante el aumento del flujo de gas reductor, de esta manera, en la síntesis de los fosfuros, la presión parcial del agua inhibió la reducción pero una correcta eliminación del agua combinada con el aumento de la concentración de hidrógeno disminuyó hasta 300 K el proceso de reducción.

El efecto de la temperatura de reducción en la síntesis de los fosfuros se observó directamente sobre el tamaño promedio de las partículas. A temperaturas tan altas como 1200 K se formaron partículas de hasta 42 nm, a bajas temperaturas de reducción el sinterizado fue menor y se formaron partículas de ~25 nm.

Finalmente podemos resumir las condiciones encontradas como satisfactorias para la síntesis del fosfuro de Mo (tabla 6.1.2).

**Tabla 6.1.2** Condiciones de reducción para los fosfuros utilizados en este trabajos, flujo de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (g precursor)<sup>-1</sup>

sistema	Velocidad de calentamiento [K min <sup>-1</sup> ]	Temperatura final de reducción [K]	Parámetros de Red [Å]	
			a	c
MoP	5	923 x 2h	3.221	3.191
MoP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5	1123 x 2 h		

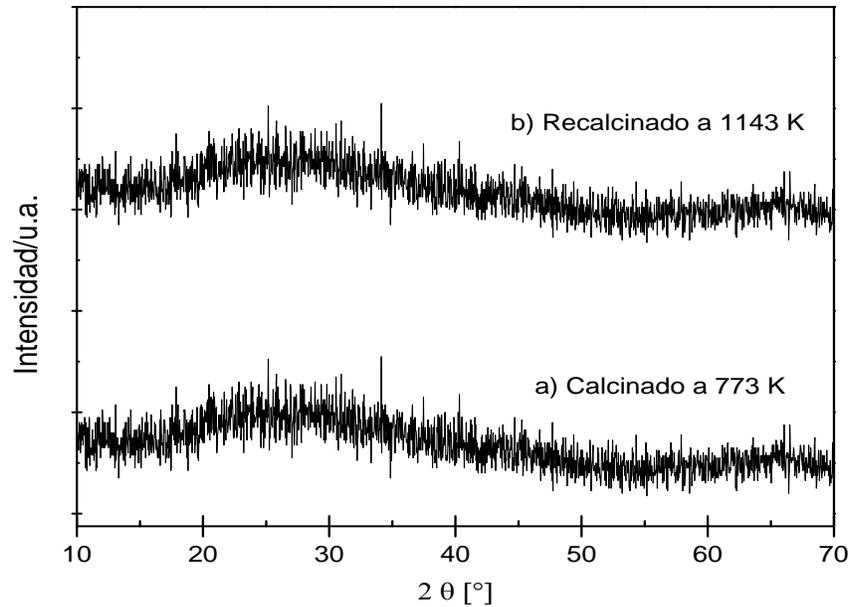
La temperatura elegida para la síntesis del material soportado se discute en la sección 6.3 con base en nuestros resultados de TPR.

## 6.2 Soporte

El interés fundamental de este trabajo fue estudiar el sistema de MoP pero utilizando un soporte con características industriales. El soporte utilizado fue óxido de aluminio (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que se usa para soportar catalizadores de uso industrial del tipo CoMo adicionado con P, y se caracterizó por su resistencia térmica. Originalmente posee  $360 \text{ m}^2/\text{g}$  de área específica calculada mediante la ecuación de BET ( $S_{\text{BET}}$ ),  $1 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  de volumen de poro ( $V_p$ ), y un diámetro promedio de poro de  $56.5 \text{ Å}$  ( $\emptyset$ ), calculado mediante la distribución de poros de BJH, isoterma de desorción.

Dado que los materiales sintetizados serán tratados a temperaturas tan altas como  $\sim 1123 \text{ K}$  nuestro soporte se recalcinó a  $1143 \text{ K}$  (originalmente la calcinación se hace a  $773 \text{ K}$ ). Este procedimiento se realiza con la finalidad de estabilizar el soporte a mayor temperatura y evitar que reacciones de sinterizado o de cambio de fase en el soporte procedan durante la reducción de los catalizadores.

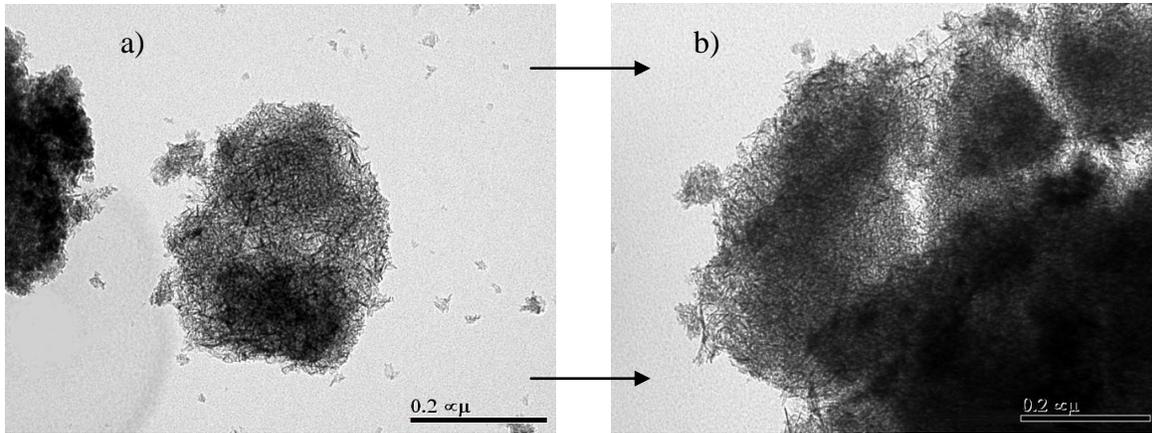
De acuerdo al diagrama de fases presentado en el anexo D (figura D.1), la alúmina en fase gamma se transforma a la fase delta cuando la temperatura asciende hasta  $1173 \text{ K}$ . Pero de acuerdo a la figura 6.2.1 ninguna fase cristalina se detectó mediante XRD antes y después de la recalcinación.



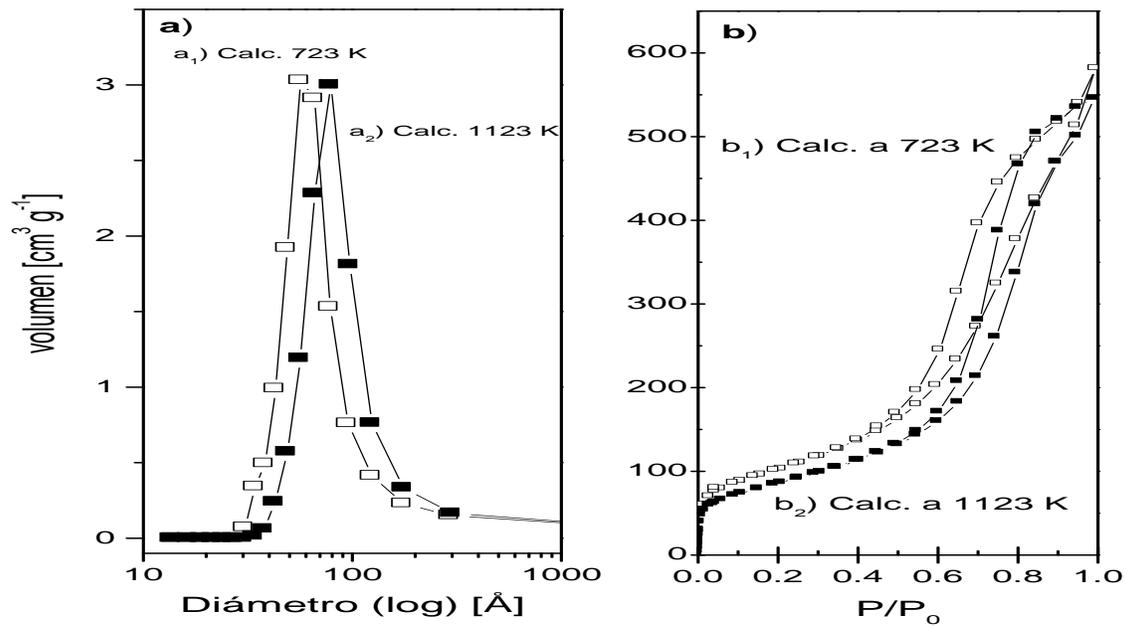
**Figura 6.2.1** Difracción de rayos X para el soporte tal y como llegó y después de calcinación a 1143 K

Lo anterior indica que se trata de una alúmina mal cristalizada con partículas menores a 50 Å. Esto concuerda con lo observado mediante imágenes de microscopía electrónica convencional donde se muestra que el soporte no sufre cambios importantes en su morfología después de la recalcinación (figuras 6.2.2 a) y b). Como se observa en la figuras 6.2.2 a) y b), la morfología del soporte se puede describir como una serie de partículas filamentosas enmarañadas. Si consideramos a las partículas como pequeños cilindros, podemos decir que tienen en promedio 15 nm de diámetro por 57 nm de largo. Estos valores no cambian de manera significativa con respecto al antes y después de recalcinación. Ninguna fase cristalina se identificó mediante la difracción de electrones (no mostrada).

Cuando se analizaron la muestras por fisisorción de nitrógeno determinamos que el material después de recalcinación a 1143 K tenía  $S_{\text{BET}} = 304 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ,  $V_p = 0.94 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  y  $\bar{\varnothing} = 77.8 \text{ Å}$ . Estos resultados indican que la temperatura de recalcinación, produjo sinterizado parcial de la alúmina, pero sin cambio de fase aparente. Se disminuyó el área superficial en 17 %, mientras que el volumen de poro disminuyó sólo el 6 % y el  $\bar{\varnothing}$  aumento el 36 %. Las isotermas de adsorción/desorción muestran un comportamiento tipo IV (IUPAC) con histéresis que acusa la presencia de poros cilíndricos mesoporosos, (Figura 6.2.3)



**Figura 6.2.2** Micrografías del soporte de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) calcinado a 773 K, b) recalcinado a 1123 K



**Figura 6.2.3** Análisis de fisisorción del soporte antes y después de la recalcinación a) Distribución de tamaños de poro, desorción BJH, b) isoterma de adsorción-desorción.

La distribución de tamaños de poro indica que el proceso de recalcinación produjo un aumento en el tamaño de poros (figura 6.2.3 a<sub>1</sub> y a<sub>2</sub>), probablemente por que ocurrió sinterizado de los poros más pequeños lo que se tradujo en un desplazamiento de la curva de distribución de tamaños de poros hacia valores mayores. Las isotermas de adsorción-desorción confirman esta observación. A partir de la isoterma de la muestra calcinada a 823 K (figura 6.2.3 b<sub>1</sub>), se ve un desplazamiento hacia la derecha de tal isoterma después de la

recalcinación a 1123 K (figura 6.2.3 b<sub>2</sub>), es decir, para la muestra recalcinada se observó una mayor presión relativa necesaria para alcanzar los mismos volúmenes que la muestra sin recalcinación, esto indica que probablemente hubo sinterizado de los poros más pequeños.

El análisis mediante el método “t” muestra que antes de la recalcinación el soporte tenía 47 m<sup>2</sup>/g de área microporosa con un volumen de 5.9 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, pero después de la recalcinación, el área micro porosa es de 9.49 m<sup>2</sup>/g con un volumen de 1.9 x 10<sup>-3</sup> cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>, lo que confirma la sinterización de poros en la zona micro y los menos en la zona mesoporosa.

En conclusión, el soporte no sufrió cristalización a pesar de la recalcinación a alta temperatura. No cambió su morfología como se pudo observar mediante micrografías. No obstante, ocurrió una pérdida de S<sub>BET</sub> del 17% debido al sinterizado de poros principalmente en la zona micro que en todo caso no resulta ser relevante, ya que de conservarse esa microporosidad no sería útil en las reacciones de hidrotratamiento, donde son deseables poros en la zona meso.

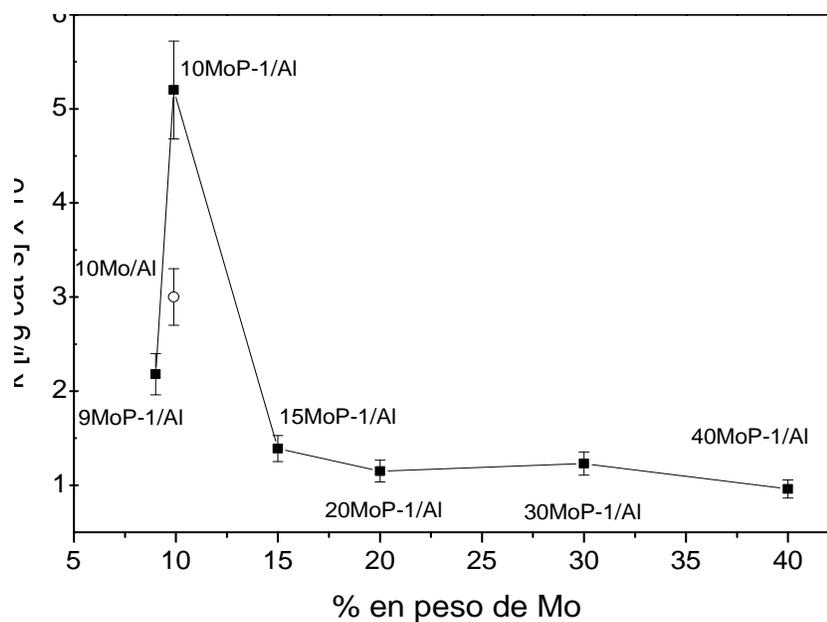
### **6.3 Efecto de la concentración de Mo-P en el catalizador de MoP soportado en Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Los catalizadores soportados en alúmina preparados con base en la tabla 5.1.1 se caracterizaron por diversas técnicas y se evaluaron en reacción de HDS del DBT. Los resultados expresados en este título son el reflejo de muestras que se estudiaron bajo condiciones de fases reducidas, por lo que las muestras se transportaron en atmósfera de argón y procurando evitar la oxidación.

#### **6.3.1 Evaluación catalítica**

Los diferentes catalizadores se probaron en la reacción de HDS de DBT en un reactor por lotes a 593 K y 5.5 MPa. Los catalizadores se redujeron como se describe en la sección 6.1.2. Las constantes de velocidad de pseudo-primer orden se presentan la gráfica 6.3.1

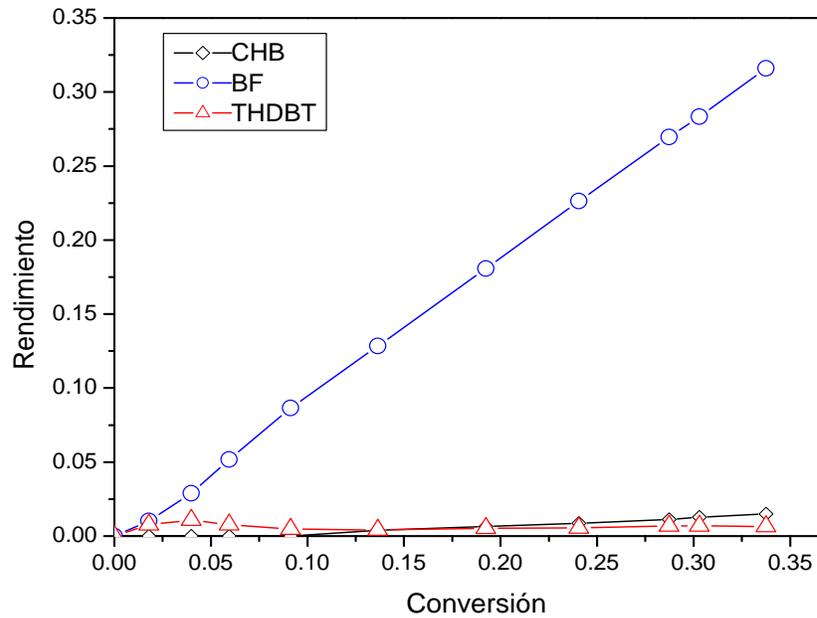
La gráfica 6.3.1 permite comparar los diferentes catalizadores con base en la masa de catalizador, lo cual representa una comparación más realista desde el punto de vista industrial. La mejor capacidad catalítica la tuvo el catalizador con contenido de Mo de 10 % (10MoP-1/Al), además fue 1.6 veces más activo que un catalizador de MoS<sub>2</sub> con el mismo contenido teórico de Mo (10Mo/Al). Los catalizadores con alto contenido de Mo y P (15 MoP-1/Al, 20 MoP-1/Al, 30 MoP-1/Al) mostraron menor capacidad catalítica relativa a la muestra 10MoP-1/Al. Como es claro, el comportamiento catalítico en la reacción de HDS sugiere que el sistema es muy sensible la concentración de Mo.



**Figura 6.3.1** Constantes de velocidad de reacción para las diferentes muestras en función de su contenido de Mo con base en masa de catalizador ■ catalizadores de MoP/Al reducidos a 1123 K y ○ es un catalizador de MoS<sub>2</sub>/Al ( $S_{\text{BET}}=276$ ).

En cuanto a los rendimientos de los productos de DBT observamos que no existen diferencias sustanciales entre las distintas muestras de MoP/Al ya que al 10 % de conversión tenemos un 80 % de selectividad hacia BF y 20 % hacia productos de hidrogenación (THDBT y CHB), figura 6.3.2. Esto sugiere que en todos los catalizadores los sitios catalíticos de los materiales con diferente concentración de Mo tienen fundamentalmente las mismas propiedades. Con base en los resultados de actividad

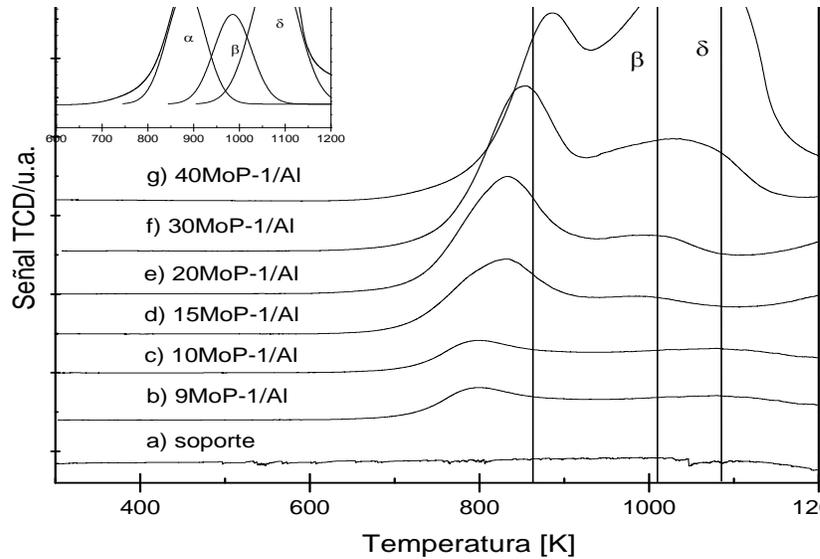
catalítica los distintos materiales de esta sección se caracterizaron por distintas técnicas y los resultados se muestran en las siguientes subsecciones.



**Figura 6.3.2** Rendimientos de los productos de HDS de DBT en el catalizador de 10MoP-1/Al reducido a 1123 K reacción a 593 K y 5.5 MPa.

### 6.3.2 Reducción a temperatura programada (TPR)

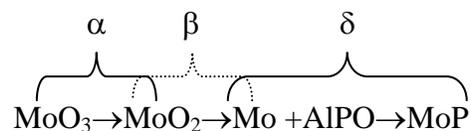
Para determinar los procesos de reducción involucrados en la síntesis de MoP soportado en alúmina se realizaron determinaciones de TPR con hidrógeno diluido. Todos los materiales soportados y preparados de acuerdo a la tabla 5.1.1 se caracterizaron y los resultados se muestran en la figura 6.3.3.



**Figura 6.3.3** Perfil de TPR con hidrógeno diluido para diferentes catalizadores de MoP soportado en alúmina. Se incluye el perfil de TPR del soporte y la deconvolución para el perfil de 40MoP-1/Al.

En la figura 6.3.3 se observa que existieron tres procesos de reducción entre 700 y 1200 K que aparecen en todos los catalizadores a pesar de su concentración de Mo y P y que corresponden a la reducción de diferentes especies de Mo y P. El perfil mejor definido y que nos ayuda a determinar mejor los procesos de reducción es el de la muestra etiquetada como 40MoP-1/Al (figura 6.3.3 g). La deconvolución del perfil de TPR de la muestra 40MoP-1/Al se observa en el interior de la figura 6.3.3 y con la ayuda de este podemos encontrar que los máximos de velocidad en los procesos de reducción se encuentran a 883, 1000 y 1073 K respectivamente.

De acuerdo a trabajos previos [1], los procesos de reducción involucrados en la TPR del sistema MoP/Al son como se esquematiza:

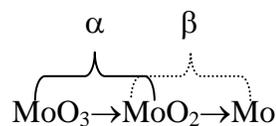


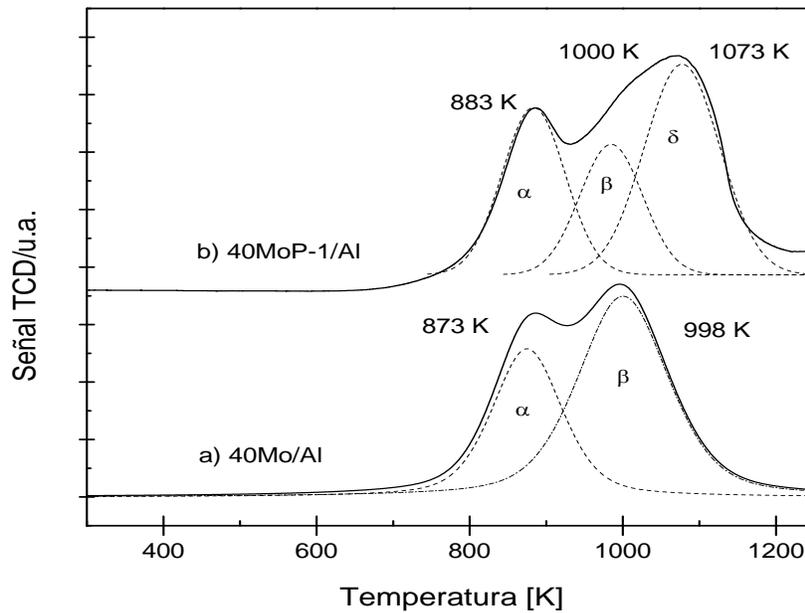
De acuerdo con la figura 6.3.3 el proceso de reducción  $\alpha$  sería la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$ , el proceso  $\beta$  sería la reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$  y finalmente el proceso  $\delta$  sería la formación del MoP de molibdeno a partir de la reducción de AlPO y de la interacción con el  $\text{Mo}^0$ .

Es claro que en las muestras con bajo contenido de Mo y P (15MoP-1/Al, 10MoP-1/Al, 9MoP-1/Al, figura 6.3.3 b)-d) es fácil distinguir el primer proceso de reducción. Sin embargo, el segundo y el tercer proceso (con respecto a la temperatura de aparición) requieren de un esfuerzo mayor para ser observados. Se notó que en la muestra de alto contenido, 40MoP-1/Al (figura 6.3.3 g), los procesos principales son el segundo y el tercero, y en las muestras con bajo contenido el proceso principal es simplemente el primero (figura 6.3.3 b)-d).

Para comparación de los TPR observados para los precursores de MoP y el TPR de  $\text{MoO}_3$  soportado en alúmina, se prepararon dos muestras de referencia (sección 5.1) que permiten comparar el catalizador de mayor concentración (40MoP-1/Al) y los resultados se muestran en la figura 6.3.3.

Como se aprecia en la figura 6.3.4 el perfil de TPR de la muestra 40Mo/Al (figura 6.3.4 a) permite resolver sólo dos procesos de reducción ubicados a 888 y 1015 K, Kadkhodayan y Brenner [60] obtuvieron un perfil de TPR similar al de la figura 6.3.4 a); los autores sugieren que los procesos de reducción involucrados son:





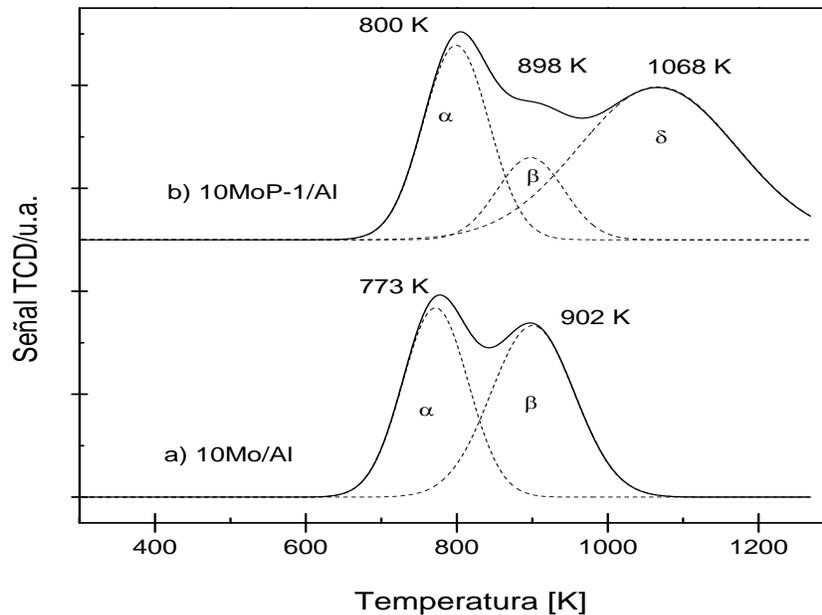
**Figura 6.3.4** Perfiles de TPR para las muestras de 40MoP-1/Al y 40Mo/Al. Las líneas punteadas muestran la deconvolución de la segunda.

Usando los resultados reportados antes [1,60] podemos decir que en la reducción de la muestra 40Mo/Al (figura 6.3.4 a) el proceso  $\alpha$  correspondería a la reducción de  $\text{Mo}^{6+}$  a  $\text{Mo}^{4+}$  y el proceso  $\beta$  sería la reducción de  $\text{Mo}^{4+}$  a  $\text{Mo}^0$

Si comparamos el perfil de TPR de las muestras 40Mo/Al y 40MoP-1/Al (figura 6.3.4 a) y b) podemos observar que el primero posee un perfil muy parecido al segundo pero no tiene el proceso de reducción de mayor temperatura (el ubicado a 1073 K denominado  $\delta$ ). Podemos notar que los dos primeros procesos en ambas muestras tienen el mismo dominio de temperatura pero para la 40MoP-1/Al están desplazados ligeramente a mayores temperaturas. Además, la relación entre los dos primeros procesos es diferente para ambas muestras.

La segunda muestra de referencia es la denominada 10Mo/Al que nos permite hacer comparaciones entre ésta y una muestra de menor concentración de Mo y P, 10MoP-1/Al, los perfiles de TPR se muestran en la figura 6.3.5. Como se observa en la figura 6.3.5 a) la muestra 10Mo/Al muestra un perfil de TPR donde existen sólo dos procesos ubicados en 773 y 902 K. Por el contrario existen 3 procesos de reducción para el perfil de TPR de la muestra 10MoP-1/Al ubicados en 800, 898 y 1068 K. (figura 6.3.5 b). Para ambas muestras los procesos de reducción comienzan a aproximadamente 610 K. Aparentemente los dos

primeros procesos son equiparables en ambas muestras, sólo que en la muestra 10Mo/Al las temperaturas en las que aparecen los procesos de reducción en el perfil de TPR son ligeramente inferiores a las contrapartes en la muestra. Además, la relación entre el hidrógeno gastado entre el primer y segundo proceso de la muestra 10Mo/Al (figura 6.3.5 a) es completamente diferente a la misma relación en la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.3.5 b).



**Figura 6.3.5** Perfil de TPR para las muestras 9MoP-1/Al y 9Mo/Al. La línea punteada indica la deconvolución de cada perfil

Comparando las figuras 6.3.4 y 6.3.5 podemos notar que en las muestras con fósforo (10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al, figura 6.3.4 b) y 6.3.5 b) respectivamente) existen tres procesos de reducción y que en la muestra con bajo contenido (10MoP-1/Al) los picos encuentran el máximo a menores temperaturas; efectos similares se observan si comparamos las muestras sin fósforo (10Mo/Al y 40Mo/Al, figura 6.3.4 a) y 6.3.5 a) respectivamente). Con ayuda de la deconvolución podemos integrar las áreas bajo la curva de las dos muestras estudiadas y podemos observar los resultados en la tabla 6.3.1.

La diferencia entre el número de procesos entre las muestras sin y con Mo, muestran que el proceso de formación de MoP es el proceso determinante a mayor temperatura (proceso  $\delta$ ).

En el perfil de TPR de la muestra 40MoP-1/Al se observó que la relación de los procesos de reducción  $\beta/\alpha$  es más parecida a la misma de una muestra sin fósforo (tabla 6.3.1). Esto indica que la muestra con alto contenido de Mo y P, los procesos de reducción muy probablemente siguieron el esquema propuesto antes [1]. De acuerdo a los resultados, una parte del Mo contenido en la muestra se redujo hacia  $\text{Mo}^0$  que luego reaccionó con el  $\text{AlPO}_4$  en el proceso de reducción  $\delta$  para formar MoP.

**Tabla 6.3.1** Porcentajes y relaciones entre las áreas bajo la curva de los procesos de reducción de las muestra de MoP y de Mo solo soportadas en alúmina. Deconvolución con >98 % de correlación.

Muestra	Proceso de reducción			Relación $\beta/\alpha$	Relación $\delta/(\alpha+\beta)$
	% del área total				
	$\alpha$	$\beta$	$\delta$		
10Mo/Al	47	53		1.13	--
10MoP-1/Al	30	13	56	0.43	1.3
40Mo/Al	45	55		1.22	--
40MoP-1/Al	32	31	37	0.96	0.58

Cabe mencionar que no todo el molibdeno se redujo completamente a  $\text{Mo}^0$ , de ser así, la relación  $\beta/\alpha$  sería prácticamente la misma en 40MoP-1/Al y 40Mo/Al (tabla 6.3.1). Esto sugiere que una parte del Mo contenido en la muestra estuvo como otra fase que se redujo directamente hacia MoP, esta fase podría ser un fosfato de Mo similar al encontrado en un sistema másico, lo cual es muy probable dada la alta concentración de Mo y P. Lo anterior indica que el proceso de reducción  $\delta$  en la muestra 40MoP-1/Al estaría formado por la reducción de fosfatos y por la reducción de  $\text{AlPO}_4$  que interactúa con el  $\text{Mo}^0$  para formar MoP. No obstante, la reducción de  $\text{AlPO}_4$  comenzaría a temperaturas tan altas como 1200 K y después de 1273 K la reducción no terminaría [61].

Los resultados indican que en la muestra 10MoP-1/Al el proceso de reducción  $\delta$  es el más importante y que de acuerdo a la literatura [1] estaría relacionado con la reducción de  $\text{AlPO}_4$  y su interacción con el  $\text{Mo}^0$ . Sin embargo, la muestra sólo contiene 3.2 % en peso de P lo cual es un porcentaje muy bajo para formar  $\text{AlPO}_4$  de acuerdo a los estudios previos [5] y como demostraremos en las determinaciones por NMR (sección 6.3.5). Además,

como vemos en la figura 6.3.5 b) el proceso  $\delta$  comienza a baja temperatura ( $\sim 800$  K) lo cual no concuerda con la estabilidad de la fase  $\text{AlPO}_4$ . La relación  $\beta/\alpha$  en la muestra 10MoP-1/Al fue menor que en una muestra donde sólo se redujo Mo (muestra 10Mo/Al en la tabla 6.3.1). Lo anterior indica que una parte del Mo en la muestra 10MoP-1/Al estaría como  $\text{MoO}_2$  para reducirse hacia  $\text{Mo}^0$ , pero otra parte estaría como una fase diferente que se reduce hasta el proceso  $\delta$ , esta fase posiblemente sea un fosfato de Mo como el que se encuentra en el catalizador másico. De acuerdo con nuestra interpretación el proceso  $\delta$  estaría compuesto por la reducción del fosfato de Mo hacia MoP y por la reducción de otros fosfatos (posiblemente polifosfatos) que interactúan con el  $\text{Mo}^0$  para producir MoP. Debido a la necesidad de altas temperaturas para estas reducciones, no es posible resolver estos procesos de manera sencilla.

La relación  $\delta/(\alpha+\beta)$  para los catalizadores con P, muestran que en el catalizador 10MoP-1/Al, el proceso  $\delta$  es más importante que el resto de los procesos ya que en éste proceso se redujo la mayoría del P y Mo presentes en la muestra. En el catalizador 40MoP-1/Al la relación  $\delta/(\alpha+\beta)$  fue menor que en el catalizador 10MoP-1/Al (6.3.1), ya que en este, el último proceso sólo abarca la reducción de una menor parte de Mo (como fosfato probablemente) y la mayor parte de P como AlPO.

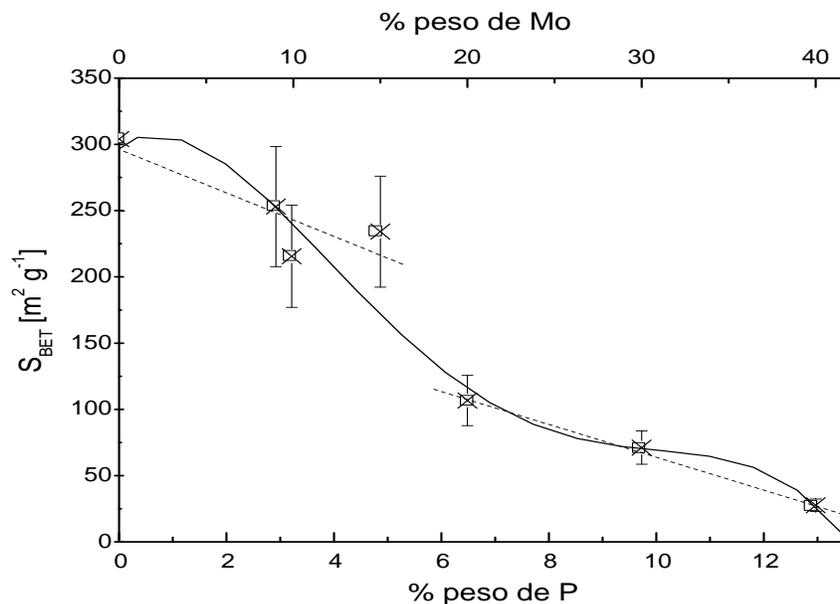
Las diferencias entre los procesos de reducción de las muestras de alto contenido (40Mo/Al y 40MoP-1/Al) con respecto a las de bajo contenido (10Mo/Al y 10MoP-1/Al) se debió muy probablemente a la diferencia en tamaños de partícula, mientras que en los de baja carga se redujeron las partícula de tamaño pequeño y bien dispersas, en los de mayor contenido se redujeron las particular de mayor tamaño o aglomerados de partículas como observaremos en la sección 6.3.7.

Retomando el perfil de TPR en hidrógeno diluido de la muestra MoP másico (figura 6.1.1) para compararlo contra los perfiles de TPR de las muestras de MoP soportado podemos observar que existe una diferencia de  $\sim 200$  K entre las temperaturas máximas necesarias para lograr la completa formación de MoP, siendo mayor para los catalizadores soportados. Otra diferencia fundamental fue que en el catalizador másico sólo se observaron dos procesos de reducción a temperaturas muy cercanas; en las muestras soportadas los procesos de reducción fueron tres y en apariencia de naturaleza diferente. Estos resultados coinciden con lo observado por Clark y Oyama [1].

### 6.3.3 Fisorción de nitrógeno

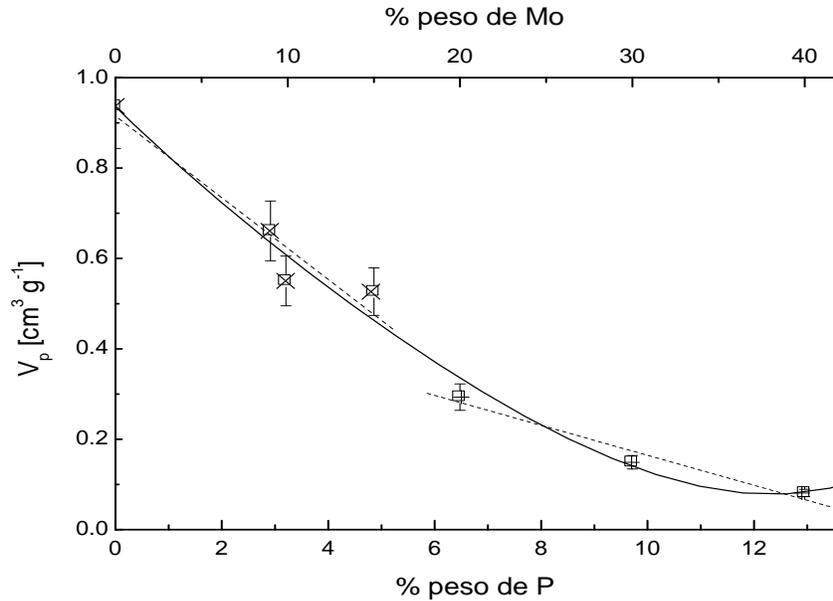
Después de la reducción de los precursores, de acuerdo a las condiciones de reducción establecidas en la tabla 6.1.2, todos los catalizadores presentados en la tabla 5.1.1 se caracterizaron por medio de fisorción de nitrógeno y de acuerdo con la figuras 6.3.6 y 6.3.7 existe una influencia del contenido de Mo y P sobre las propiedades texturales, ahí descritas.

Si observamos los valores de las propiedades texturales de las muestras desde el soporte (Al) hasta la que contiene mayor carga de Mo y P (40MoP-1/Al) se nota un decaimiento de los valores de volumen de poro y de  $S_{BET}$  (figuras 6.3.6 y 6.3.7). Al analizar las muestras de bajo contenido (9MoP-1/Al, 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al) podemos observar que el descenso de los valores numéricos de  $S_{BET}$  es prácticamente proporcional al contenido de Mo. Para la muestra 20MoP-1/Al observamos un cambio súbito en la proporcionalidad del decaimiento que luego vuelve a ser proporcional con las siguientes muestras.



**Figura 6.3.6** Evolución de  $S_{BET}$  con respecto al contenido de Mo y P desde el soporte y con las diferentes muestras de MoP/Al. La línea continua muestra el ajuste polinomial de 4º orden. Las líneas discontinuas muestran los ajustes lineales para cada una de las partes.

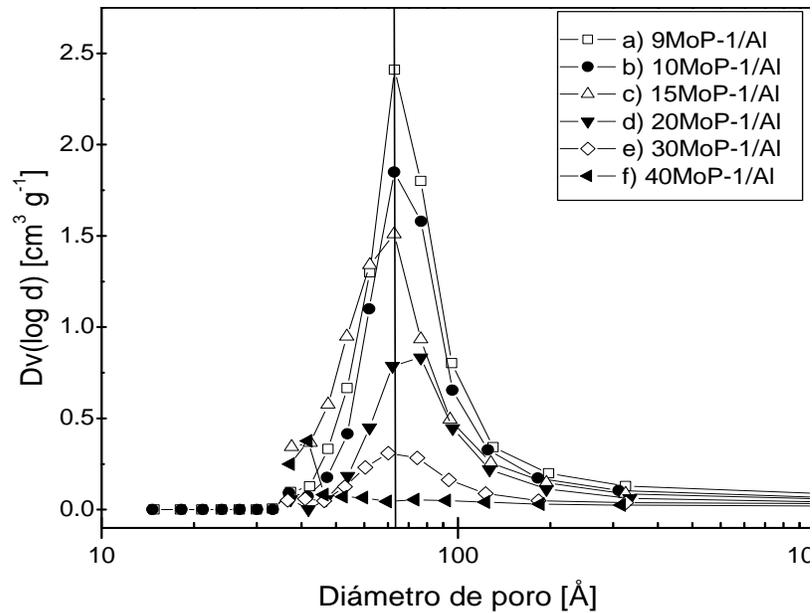
Los efectos antes descritos se observaron en la evolución del  $V_p$  con respecto a la concentración de Mo y P, los resultados se muestran en la gráfica 6.3.7.



**Figura 6.3.7** Evolución de  $V_p$  con respecto al contenido de Mo y P desde el soporte y con las diferentes muestras de MoP/Al. La línea continua muestra el ajuste polinomial de 4 orden. Las líneas discontinuas muestran los ajustes lineales para cada una de las partes.

El volumen de poro tiene una evolución proporcional a la carga de Mo y P, sin embargo, en la muestra 20MoP-1/Al se observa un cambio en la proporcionalidad, así que el ajuste es aparentemente diferente para las muestras con bajo contenido con respecto a las de alto contenido.

Por su parte, el diámetro de poro ( $\emptyset$ ) tiene una evolución similar a las otras propiedades mencionadas antes. Cuando el contenido de Mo y P aumenta, las distribuciones de tamaños de poro evoluciona de tal manera que el diámetro promedio no cambia pero en las distribuciones el máximo de volumen disminuye (figura 6.3.8 a-f).



**Figura 6.3.8** Distribución de tamaño de poros de acuerdo a la isoterma de desorción por el método BJH de las muestras de MoP soportado en alúmina.

Nuevamente, se observó una singularidad después de la muestra 20MoP-1/Al (figura 6.3.8 d): cuando la concentración de Mo y P aumenta, la curva de distribución de tamaño de poros disminuyó, pero después de la muestra 20MoP-1/Al la disminución se volvió más importante. No obstante, para la muestra con mayor contenido (40MoP-1/Al figura 6.3.8 f), la distribución evolucionó hacia valores menores y se acercó a la zona de microporos.

Los resultados sugieren que la pérdida de propiedades es debida a que al aumentar la carga de Mo y P los átomos de Mo y P taponan o bloquean los poros cilíndricos del soporte. Después de la impregnación de los materiales, el proceso siguiente es el de secado. Durante el proceso de secado existe vaporación de líquido lo que supone supersaturación de la solución restante y favorece la deposición de cristales en la superficie y en los poros del soporte. En el gránulo de soporte la solución tiende a evaporarse en capas concéntricas empezando por la capa más externa; esto llevaría a que el soluto se concentre en el “corazón” de gránulo dado que la velocidad de evaporación es más lenta que la difusión del soluto en el agua restante. En los soportes, es común que el líquido contenido en los poros más grandes se evapore primero favoreciendo con esto la acumulación del soluto en los

poros menores [5, 62-64]. Lo anterior ayuda a explicar la disminución de las propiedades texturales del soporte.

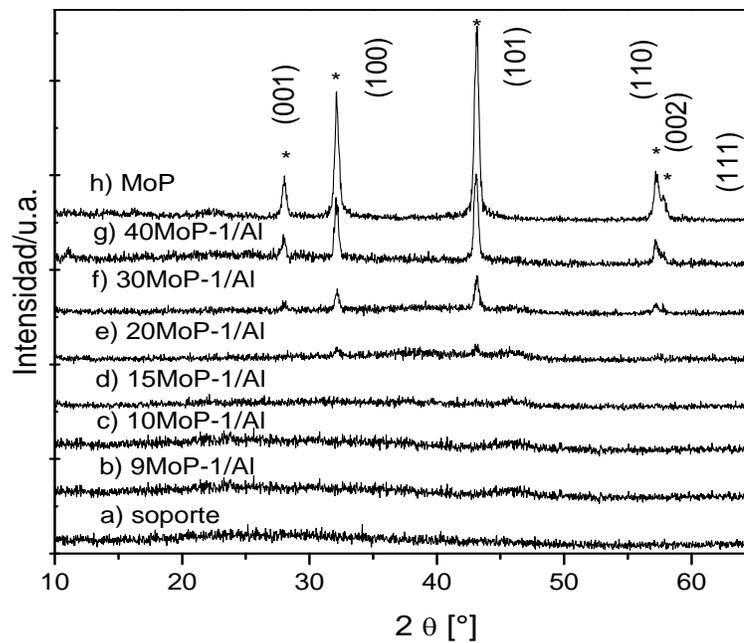
En lo que respecta al cambio súbito en las propiedades texturales a partir de la muestra 20MoP-1/Al se debe probablemente a la formación de una fase que sea capaz de bloquear por completo los poros, además de tener propiedades texturales diferentes a las del soporte en sí, por ejemplo la formación de una fase más densa como el  $\text{AlPO}_4$  o el MoP podrían explicar los resultados.

De acuerdo a nuestras mediciones la fase MoP tiene un volumen de poro de  $0.004 \text{ m}^3/\text{g}$  y una  $S_{\text{BET}}$  de  $3.89 \text{ m}^2/\text{g}$ , lo cual ayudaría a explicar las deficientes propiedades texturales que se obtienen en los materiales con alta carga. Dada la concentración tan alta de Mo y P, es posible que en la superficie del soporte se forme una fase con características texturales similares a las del MoP másico que cubren los poros y afectan las propiedades texturales observadas. En los de baja carga no se observa por que el grado de aglomeración de las partículas comienza hasta que se alcanza un mínimo en la concentración de Mo y P. Sin embargo, el cambio súbito también se explica si consideramos la formación de una fase del tipo  $\text{AlPO}_4$ , la cual se ha reportado que es capaz de cubrir la superficie de la alúmina y tiene propiedades texturales diferentes [5, 61].

#### 6.3.4 Difracción de rayos X (XRD)

Los difractogramas para las muestras preparadas de acuerdo a la tabla 5.1.1 se muestran en la figura 6.3.9, adicionalmente se presenta el difractograma para la muestra de MoP másico. De acuerdo con esta la figura no se observaron picos de difracción ni en el difractograma del soporte (figura 6.3.9 a) ni en los respectivos de las muestras de bajo contenido de Mo y P (9MoP-1/Al, 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al). Esto sugirió partículas de MoP bien dispersas y menores a 5 nm.

En el difractograma de la muestra 20MoP-1/Al (figura 6.3.9 e) se observaron las difracciones características de la especie MoP. A partir de esta muestra y hacia la muestra de MoP másico, se observa un incremento en las intensidades de las difracciones conforme aumenta el contenido de Mo y P (figura 6.3.9 e)-h).



**Figura 6.3.9** Difractogramas de las diferentes muestras de MoP soportadas en alúmina comercial. Se incluye el difractograma para la muestra de MoP másico. \* indican el patrón para el MoP (JCPDS 24-0771)

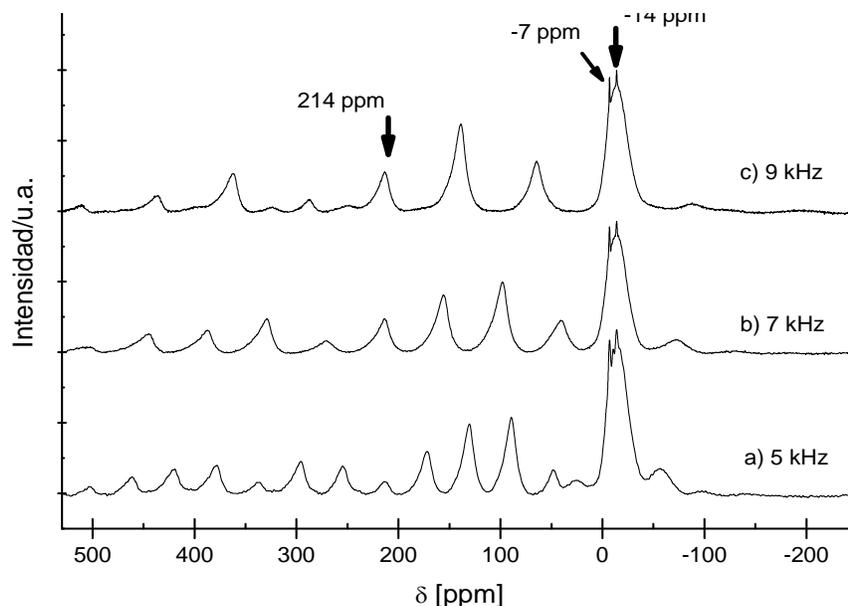
En los difractogramas de las muestras de alto contenido (20MoP-1/Al, 30MoP-1/Al y 40MoP-1/Al) se observan los picos característicos de la fase MoP (JCDPS 24-0771, figura 6.3.9 e)-f) respectivamente) que corresponden a los planos de la especie MoP (001), (100), (101), (110), (002), (111), (200), y (102). De acuerdo a las figura 6.3.9 sólo la especie MoP se detectó.

### 6.3.5 $^{31}\text{P}$ MAS NMR

Mediante la técnica de NMR se puede determinar cualitativamente las especies que presenta una muestra. Se trata de una técnica que ayuda a determinar con base en desplazamientos químicos la existencia de una especie y tiene tal resolución que da información acerca de átomos contiguos que no están enlazados directamente al átomo de estudio. En este caso el átomo de estudio es el P cuyo núcleo de masa 31 tiene 100 % de abundancia produce una energía de resonancia de 17.25 MHz/T con tiene spín de  $\frac{1}{2}$ .

El primer paso en toda caracterización por esta técnica es determinar las bandas que muestran núcleos isotrópicos y anisotrópicos; de esta forma resulta más práctico comparar e

identificar los espectros de las muestras que serán estudiadas. Para hacer estas determinaciones se eligió la muestra 30MoP-1/Al y los resultados se muestran en la figura 6.3.10 (dónde ya se identificó la fase MoP por XRD). Como se observa en la figura 6.3.10, los picos que permanecen invariantes con respecto a la velocidad de rotación son los ubicados a  $\sim 214$ ,  $-7$  y  $-14$  ppm (figura 6.3.10 a)-c). El resto de los picos observado en el espectro se desplazan o desaparecen cuando aumenta la velocidad de rotación de la muestra; estos picos son denominados anisotrópicos debido a que la velocidad de rotación modifica el desplazamiento químico ( $\delta$ ) en el que aparecen.

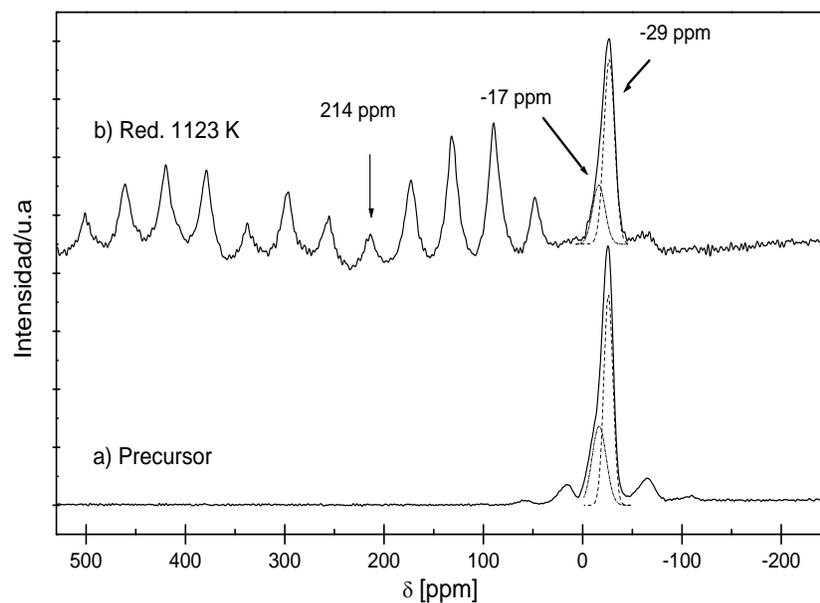


**Figura 6.3.10** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de la muestra 30MoP-1/Al con diferentes velocidades de rotación.

Este desplazamiento químico que se origina con el cambio de velocidad de rotación se debió a que la señal proviene de núcleos cuyo ambiente químico es diferente si se observa desde distintos puntos geométricos alrededor de sí mismo. El pico ubicado a 214 ppm se asoció a la presencia del fósforo de Mo [10, 13], el resto de los picos isotrópicos ( $-7$  y  $-14$  ppm) se asociaron con la presencia de fosfatos [5]. La mayoría de los picos anisotrópicos están relacionados al fósforo de Mo como observaremos más adelante.

Se obtuvieron los espectros de las muestras 40MoP-1/Al y 10MoP-1/Al. Los resultados de la muestra con mayor carga de Mo y P (40MoP-1/Al) se muestran en la figura

6.3.11. En esta figura se observa la evolución desde el precursor (figura 6.3.11 a) hasta el compuesto en estado reducido (figura 6.3.11 b). Cuando se tiene solamente una muestra del precursor, se observaron dos bandas asociadas a los fosfatos [5], una se ubicó en  $\sim -29$  ppm, la otra se resuelve con ayuda de la deconvolución y se ubicó en  $\sim -17$  ppm (figura 6.3.11 a). No se observa otra clase de señal para el núcleo  $^{31}\text{P}$  en el precursor de 40MoP-1/Al. Si ahora observamos el espectro de la muestra de 40MoP-1/Al reducida a 1123 K (figura 6.3.11 b), podremos observar dos bandas asociadas a los fosfato ubicadas en  $\sim -29$  y  $\sim -17$  ppm y una asociada al fosfuros a  $\sim -214$  ppm. Nuevamente se observaron los picos anisotrópicos asociados al fosfuro pero ninguna otra especie se identificó.



**Figura 6.3.11** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR del precursor de 40MoP-1/Al después de la calcinación y después de reducción a 1123 k. Las líneas punteadas son la deconvolución de la banda.

Los resultados de la muestra 40MoP-1/Al muestran que en el precursor estaría formado principalmente por fosfatos, que de acuerdo a las bandas de de NMR fueron especies de AlPO y por polifosfatos posiblemente de molibdeno [5]. Monofosfatos y polifosfatos ya se discutieron antes como especies presentes en los catalizadores soportados en alúmina que contienen fósforo [5, 13, 66]. Esto coincidió con nuestra suposición en los resultados de TPR ya que consideramos que en esta muestra el paso determinante es la reducción de la fase AlPO. La presencia de fosfatos de Mo fue evidente debido a las

grandes concentraciones de Mo y P, y a que el color de la muestra precursora es azul. De acuerdo a los resultados en TPR, cierta cantidad de Mo reaccionó como fosfato directamente hacia MoP ya que no todo el Mo se reduce hacia Mo<sup>0</sup>. Después del proceso de reducción se observó la formación de la fase MoP mediante la técnica de NMR lo que concuerda con los resultados de XRD para esta misma muestra (figura 6.3.9 g). Sin embargo, el espectro de <sup>31</sup>P MAS NMR también mostró la presencia de fosfatos de aluminio [ $\delta = -29$  ppm] y otros polifosfatos sin reaccionar. De acuerdo a nuestra hipótesis, la reducción de MoP fue en un formato de capa-coraza lo que llevó a que en el espectro de NMR se puedan apreciar fosfatos de Mo que quedarían en el “corazón” de las partículas de MoP. La presencia de AlPO remanente en la muestra reducida indicó que la temperatura de reducción no es suficiente para reducirlo. Los resultados de TPR (figura 6.3.4 b), mostraron que la reducción de MoP en el soporte se lleva a cabo a temperaturas más elevadas que en el másico, debido tal vez a las interacciones entre las fases y el soporte. Sin embargo, esta temperatura no fue suficiente para reducir completamente la fase AlPO como se aprecia en el espectro de <sup>31</sup>P MAS NMR de la muestra 40MoP-1/Al. Estas observaciones sugirieron que la temperatura de reducción de la fase AlPO disminuye por la presencia de Mo; no obstante, la fase AlPO que si se reduce es sólo aquella que estuvo en contacto directo con las moléculas de Mo.

Determinaciones similares se realizaron para la muestra 10MoP/Al reducida y los espectros se muestran en la figura 6.3.12. Podemos observar que en el espectro del precursor de la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.3.12 a) sólo una banda asociada a los fosfatos se resolvió ubicada en  $\sim -14$  ppm. En el espectro de la muestra 10MoP-1/Al reducida (figura 6.3.12 b) se observa claramente el pico distintivo de la fase MoP, lo cual representa el primer esfuerzo mediante NMR, reportado en la literatura para demostrar la existencia de MoP en catalizadores con baja carga de Mo y P. Adicional a la presencia de MoP, podemos resolver un par de bandas asociadas a los fosfatos ubicadas a  $\sim -1$  y  $-8$  ppm (figura 6.3.12 b).

Los fosfatos detectados en el precursor de la muestra 10MoP-1/Al son esencialmente distintos a los encontrados en el precursor de la muestra 40MoP-1/Al; esto concuerda con la hipótesis de que el MoP se forma en la superficie del soporte de manera diferente en el catalizador de baja carga con respecto al catalizador de alta carga.



**Tabla 6.3.3** Resultados de deconvolución para distintas muestras

Muestra	Especie	Integración (%)
40MoP-1/Al	Fosfuro <sup>a</sup>	84.1
	Fosfatos <sup>b</sup>	15.9
10MoP-1/Al	Fosfuro <sup>a</sup>	83.1
	Fosfatos <sup>b</sup>	16.9
MoP másico	Fosfuro <sup>a</sup>	96.3
	Fosfatos <sup>b</sup>	3.7

<sup>a</sup> Mediante la integración de la señal a 214 ppm y picos relacionados.

<sup>b</sup> Mediante la integración de los picos ubicados de -2 a 30 ppm

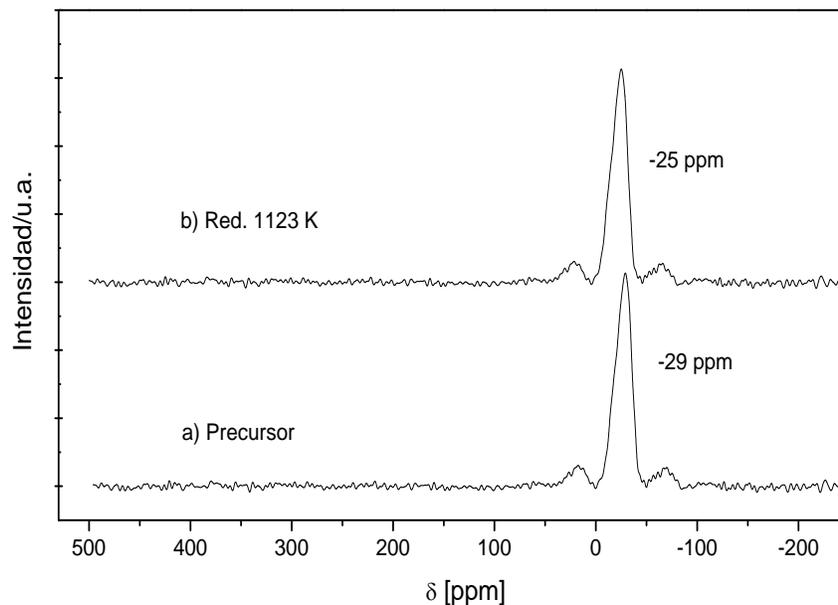
Es importante mencionar que las señales de fosfuro metálico y fosfatos surgen de diferentes interacciones. Las primeras tienen origen en el de spin del núcleo de P y sus interacciones con los electrones en la banda de conducción del ión metálico (señales de Knight). Las segundas están determinadas por las interacciones entre el spin del núcleo de P y los electrones en la vecindad del mismo [67, 68]. Por lo tanto las relaciones entre estas señales sólo nos dan una aproximación de un análisis cuantitativo. A pesar de evitar el proceso de oxidación en los catalizadores reducidos siempre se observa una pequeña porción de fosfatos, los cuales se podrían eliminar si aumentamos la temperatura de reducción con la desventaja de que esto favorecería el crecimiento de tamaños de partícula (sección 6.5) o hasta un posible sinterizado del soporte.

Mediante los espectros de NMR se identificaron las diferentes fases del P. No obstante, la distribución de fases estaría influenciada por la presencia de otros componentes como el Mo. En este sentido, contar con el espectro de una muestra de P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> aportará información importante.

#### 6.3.5.1 Reducción de AlPO<sub>4</sub>

Se utilizó una muestra de referencia que contiene 10 % en peso de P soportado en alúmina para determinar el espectro de <sup>31</sup>P MAS NMR (figura 6.3.13) antes y después del

proceso de reducción. La muestra se preparó en condiciones de reducción similares a las utilizadas en los catalizadores de MoP soportados. Existió una evolución de esta muestra después del proceso de reducción; en ambos espectros se resolvieron solamente picos asociados a la presencia de fosfatos. Sin embargo, el máximo del pico se desplazó hacia la izquierda después del proceso de reducción, es decir, el proceso de reducción provocó que los fosfatos que originalmente tenían una banda a -29 ppm evolucionen hacia fosfatos con banda distintiva ubicada en -25 ppm.



**Figura 6.3.13** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR del precursor de 10P/Al después de la calcinación y después de reducción a 1123 K.

Los resultados demostraron que cuando la concentración de P es igual al 10 % en peso la fase formada fue esencialmente AlPO y que con el proceso de reducción se transformó parcialmente a una mezcla de AlPO y polifosfatos pero aparentemente la temperatura no fue suficiente para transformar todo el AlPO. Lo anterior coincide con el espectro de NMR de la muestra 40MoP-1/Al. Cuando el AlPO está en presencia de Mo en las condiciones de reducción, gran parte del P se transformó a MoP.

Aparentemente los fosfatos que se forman en la superficie de la alúmina estaban enlazados y estabilizados a tal grado que se requiere mayor temperatura de reducción. Estos resultados sugieren que en la reducción de MoP las interacciones no se dan directamente

entre  $\text{Mo}^0$  y  $\text{AlPO}_4$ , sino que este último sufre primero una transformación hacia polifosfatos y luego reaccionaría con el Mo para dar MoP.

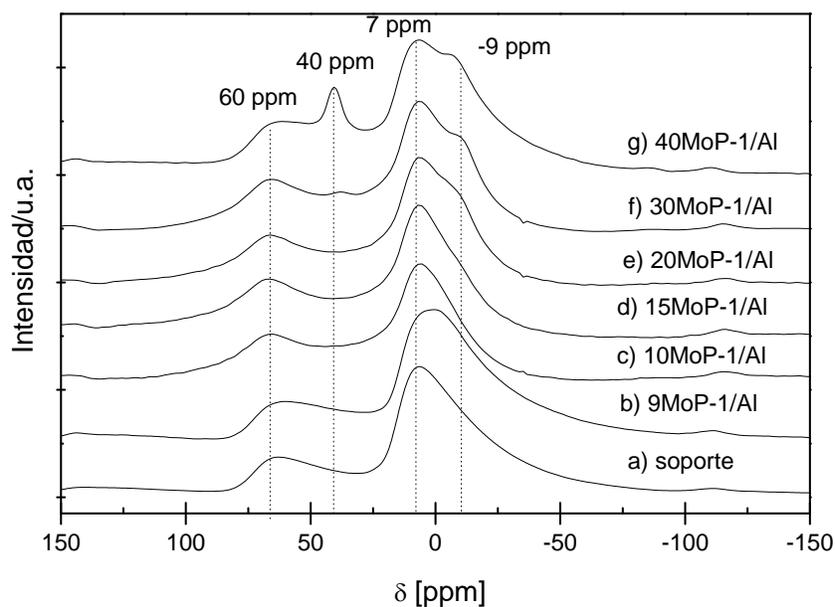
### 6.3.6 $^{27}\text{Al}$ MAS NMR

La resonancia del núcleo con masa de 27 en el átomo de Al ha sido estudiada más ampliamente que la de NMR del P. El isótopo de masa 27 en Al tiene 100 % de abundancia y frecuencia de 11.14MHz/T; se trata de un núcleo cuadropolar con  $\text{spín}$  de 5/2. Ya que la resonancia de Al es más conocida, las señales características se han identificado y no se necesita hacer experimentos previos a las determinaciones de interés [5,67, 68].

La figura 6.3.14 muestra los espectros de todas las muestras preparadas de acuerdo a la tabla 5.1.1 y reducidas a 1123 K adicionalmente se muestra el espectro del soporte.

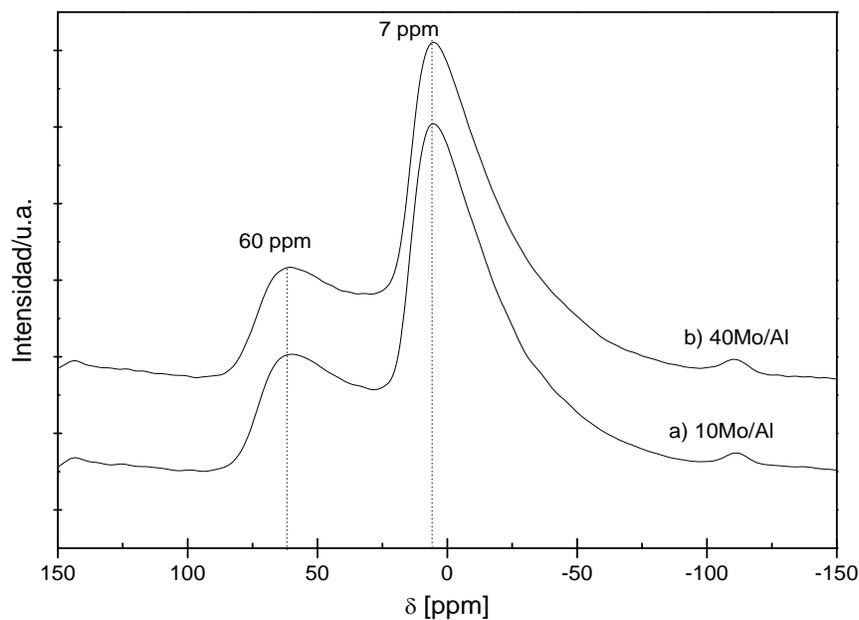
El espectro de NMR del soporte presenta principalmente dos bandas de resonancia ubicadas en  $\sim 60$  y 7 ppm (figura 6.3.14 a) que se identificaron como Al en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente [5,67, 68] la relación entre estas bandas indica que se trata de un soporte  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Los espectros de las muestras con bajo contenido de Mo (9MoP-1/Al, 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al, figura 6.3.14 b)-d) muestran solamente las dos bandas de resonancia similares a las mostradas por el espectro del soporte. Adicionalmente, los espectros de las muestras con alto contenido (20MoP-1/Al, 30MoP-1/Al y 40MoP-1/Al, figura 6.3.14 e)-g) muestran, además de la bandas equivalentes del soporte, nuevas bandas que se hacen más evidentes en función del mayor contenido de Mo y P.

En el espectro de la muestra 20MoP-1/Al (figura 6.3.14 e) se observa, además de las bandas a  $\sim 60$  y 7 ppm, un pequeño “hombro” que surge del pico a 7 ppm. El espectro de la muestra 30MoP-1/Al (figura 6.3.14 f) permitió ubicar la aparición de este hombro y la aparición de una nueva banda no observada antes en los espectros de muestras con menor contenido. Esta nueva banda se ubicó en  $\sim 40$  ppm. Finalmente el espectro de la muestra 40MoP-1/Al (figura 6.3.14 g) permite resolver más claramente las nuevas bandas observadas en los espectro de la muestras con altos contenidos. Además de las bandas que se tenían desde el espectro del soporte, se observaron dos bandas ubicadas en  $\sim 40$  y -9 ppm asociadas a la presencia de fosfato de aluminio, donde el átomo de aluminio está en coordinación tetraédrica ( $\text{Al}(\text{PO})_4$ ) y octaédrica ( $\text{Al}(\text{PO})_6$ ) respectivamente. [5, 67, 68]



**Figura 6.3.14** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de varios catalizadores de MoP soportados en alúmina. Adicionalmente el espectro del soporte también es presentado.

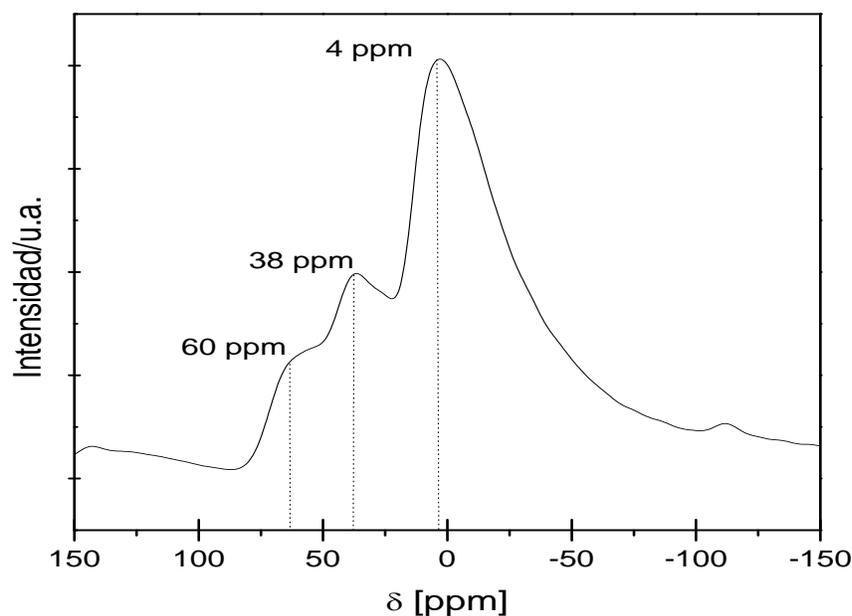
Con fines de comparación, se obtuvieron los espectros de las muestras 10Mo/Al y 40Mo/Al en estado reducido. Los espectros se muestran en la figura 6.3.15.



**Figura 6.3.15** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de catalizadores de Mo soportados en alúmina reducidos de la misma manera que con las muestra de MoP soportado.

Aparentemente no existe ninguna modificación al espectro de NMR debido a la variación en cantidad de Mo solo, aún con contenidos tan grandes como 40 % en peso. Si comparamos la figura 6.3.15 con el espectro del soporte en figura 6.3.14 podemos observar que la presencia de Mo no modifica las bandas que aparecen a ~60 y 7 ppm.

Un espectro más se obtuvo de la referencia 10P/Al, y el resultado está en la figura 6.3.16. Este espectro muestra fundamentalmente 3 bandas de resonancia en ~60, 38 y 4 ppm, correspondientes a Al tetraédrico, AlPO y Al octaédrico respectivamente [5, 67, 68]. Este espectro muestra que la aparición de la banda de resonancia ubicada a ~38 ppm sólo estuvo asociada a la presencia de P en la muestra.



**Figura 6.3.16** Espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la muestra de P soportado en alúmina reducido de la misma manera que con las muestra de MoP soportado.

Diversos oxo-compuestos, han sido observados en los catalizadores para hidrotratamiento (sección 3.3.3.1) dependiendo del contenido de P. AlPO sólo se identificó cuando la carga excede la monocapa teórica [5]. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$  y  $^{31}\text{P}$  MAS NMR mostraron que en los catalizadores reducidos con baja carga, se nota una serie de fosfatos que fueron una combinación de mono y polifosfatos; en los catalizadores con alta carga, el contenido de P es suficiente para manifestar la presencia de especies de AlPO. Para la muestra 40MoP-1/Al reducida el espectro  $^{31}\text{P}$  MAS NMR muestra una relación de

AlPO/(otros fosfatos) de  $\sim 3$ , en el espectro de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de la misma muestra se aprecia que los AlPO's están en coordinación octaédrica y tetraédrica. No obstante, la presencia de AlPO se notó desde que el contenido teórico de fósforo es de 6.45 % en peso. Esto concuerda con los resultados observados en la fisisorción de nitrógeno, donde el cambio súbito en las propiedades texturales estuvo relacionado con la formación de AlPO en la superficie del soporte.

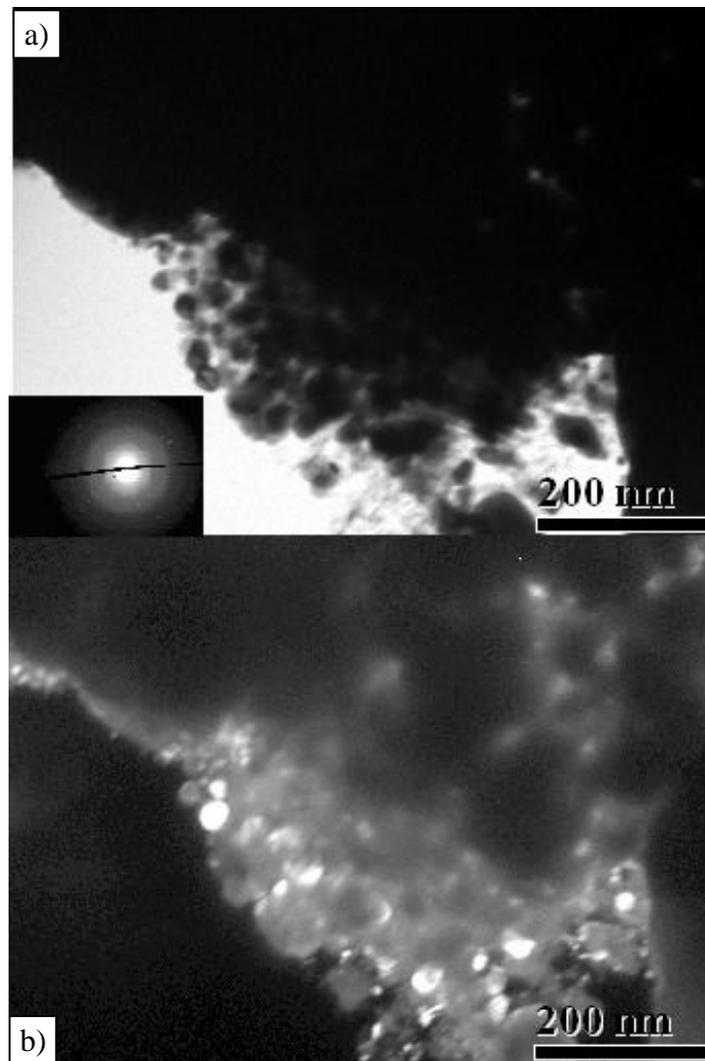
### 6.3.7 TEM y HRTEM

La microscopía electrónica permite hacer observaciones directas del catalizador; mediante la aplicación de un haz de electrones se obtienen imágenes directas que por diferencia de contraste ayudan a vislumbrar la morfología de la superficie. Las interacciones de los electrones con la muestra generan diversas señales, que si son detectadas adecuadamente sirven para hacer determinaciones cualitativas y cuantitativas de la muestra en cuestión. Las señales más comunes son las de los electrones transmitidos, la de los electrones difractados y los rayos X característicos. Dos muestras representativas reducidas a 1123 K se escogieron para hacer estas determinaciones (40MoP-1/Al y 10MoP-1/Al)

Una imagen de TEM de la muestra 40MoP-1/Al se proporciona en la figura 6.3.17 en la cual se aprecian una serie de aglomeraciones en forma esferoidal adherida a una superficie de mayor contraste.

Para ayudarnos a distinguir las fases presentes, también se utilizó la técnica de difracción de electrones y las imágenes de campo claro y campo oscuro.

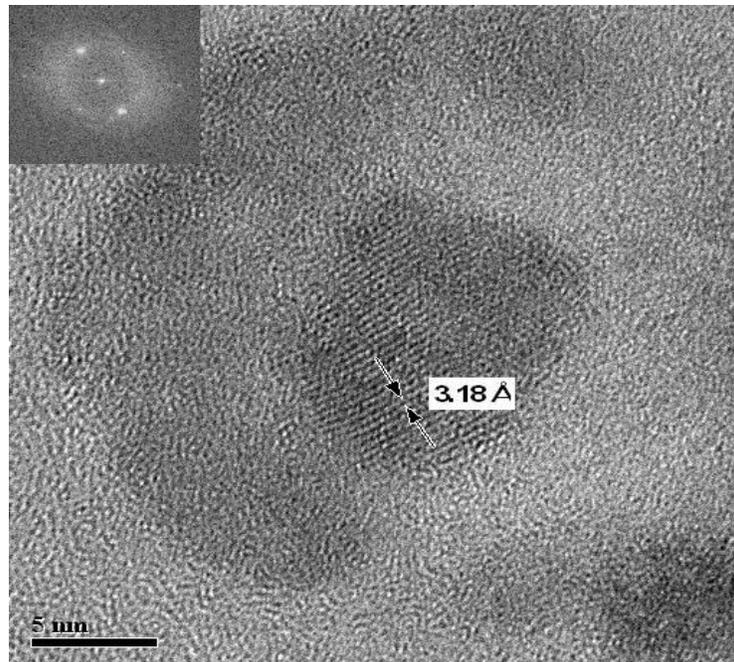
El patrón de difracción de electrones se indizó y concretamos que se trata de la fase MoP. Siguiendo la difracción del plano (110) de la fase MoP se pudo obtener la imagen de campo oscuro (figura 6.3.17 b) y podemos observar que existen dos zonas con diferente contraste y morfología; la zona con mayor brillo se asoció con partículas de MoP que tienen forma esferoidal similar a la observada en el material sin soporte, sólo que en el sistema soportado la distribución de tamaños de partícula es aparentemente menos uniforme que en el caso del másico (figura 6.1.5).



**Figura 6.3.17** Imagen de microscopía de transmisión convencional de la muestra de 40MoP-1/Al reducida a 1023 K. En la esquina está el patrón de difracción de electrones para tal muestra. a) campo claro y b) campo oscuro

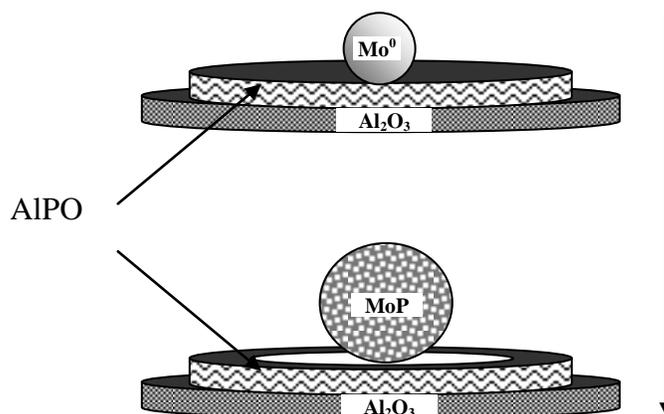
La zona más oscura puede tratarse del soporte. Además, la morfología de esta zona no es similar a la de la fase MoP, lo cual condujo a pensar que se trata del soporte.

Micrografías con HRTEM se adquirieron para la muestra 40MoP-1/Al (figura 6.3.18), donde se observaron zonas con diferente contraste; la zona central tiene la resolución suficiente que permitió distinguir los planos que de acuerdo a la FFT nos indica que se trata de MoP orientada perpendicular al plano (001) con distancia interplanar de 3.18 Å.



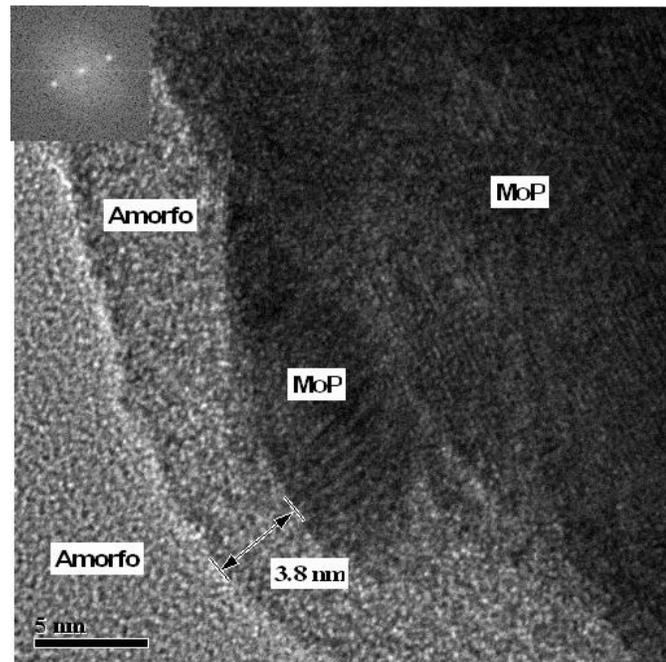
**Figura 6.3.18** Imagen de HRTEM de la muestra de 40MoP-1/Al reducida a 1023 K con resolución de planos cristalinos. Se muestra la distancia entre planos y en la esquina el patrón de difracción.

Los resultados de XRD mostraron que sólo MoP se identificó en esta muestra (figura 6.3.9 g), los resultados de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR ayudaron a determinar que además de MoP también existió  $\text{AlPO}_4$ ;  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR también concuerda con este resultado y demostró que se trata de  $\text{AlPO}_4$  con dos distintas coordinaciones. Adicionalmente y de acuerdo al resultado de TPR, la temperatura alcanzada fue insuficiente para reducir en su totalidad la fase  $\text{AlPO}_4$ . De acuerdo a nuestra hipótesis, el  $\text{AlPO}_4$  que se alcanza a reducir es el que está en el entorno del  $\text{Mo}^0$ . En resumen la reducción de la muestra podría ser como se muestra en el siguiente esquema:



**Figura 6.3.19.** Proceso de reducción  $\delta$  en el catalizador de 40MoP-1/Al

Mediante HRTEM se obtuvieron imágenes como la que muestra en la figura 6.3.20 la cual nos permite visualizar que existen 3 zonas con diferente contraste.

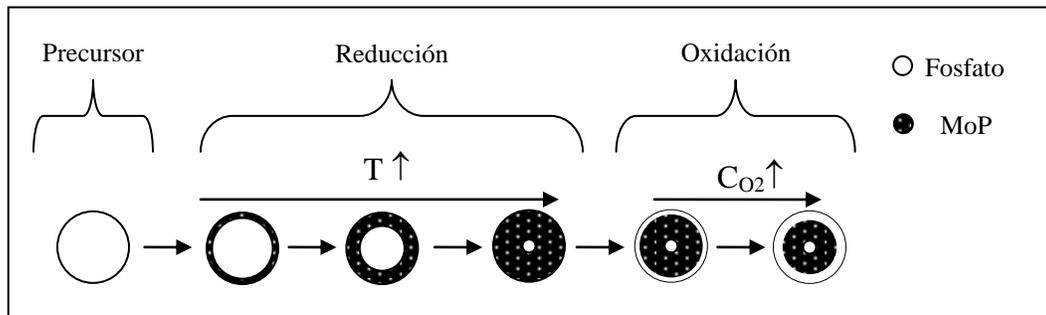


**Figura 6.3.20** Imagen de microscopía de transmisión de alta resolución de la muestra de 40MoP-1/Al reducida a 1023 K. En la esquina esta el patrón de difracción con transformada de Fourier (FFT).

De acuerdo a la transformada rápida de Fourier (FFT), las zonas más oscuras tienen distancias interplanares idénticas a la fase MoP en su plano (112) que concuerda con los resultados obtenidos por medio de XRD y  $^{31}\text{P}$  MAS NMR. De acuerdo a nuestra interpretación, esta capa amorfa que rodea a las partículas de MoP sería la responsable de ciertas señales en NMR y se forman por un leve contacto con el oxígeno del ambiente. La extensión de tal capa (que en este caso es de  $\sim 3.8$  nm) no destruye completamente la fase MoP.

La figura 6.3.20 muestra una morfología que se repitió en las distintas micrografías de las muestras con alto contenido. Aparecen partículas de MoP de tamaño menor pegadas a partículas de mayor tamaño, esto podría explicar los dos procesos de reducción para la muestra de MoP másico aunque esto solo se observó en los catalizadores soportados.

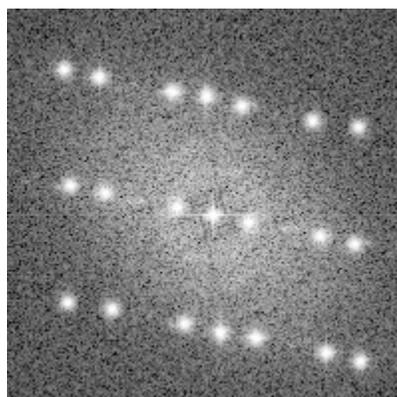
De acuerdo a nuestros resultados en TPR y NMR propusimos que la reducción puede darse por medio del proceso de capa coraza. Los resultados mostraron que la oxidación fue también un proceso de capa coraza de acuerdo al siguiente figura.



**Figura 6.3.21** Posible evolución de la partículas en la muestra 40MoP-1/Al durante los procesos de reducción-oxidación

De acuerdo a nuestra figura anterior, el proceso de reducción actúa por capas, de tal manera que se forman partículas con una "cáscara" de MoP que conforme se aumenta la temperatura de reducción se hace más gruesa hasta llegar a formar casi completamente toda la partícula. En el proceso de oxidación la capa superficial que se forma es ahora de fosfato que aumenta su espesor con forme aumenta la concentración de oxígeno en la superficie. Sawhill y colaboradores [27] reportaron que el catalizador de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> tiene una capa de fosfato de ~2 nm de espesor.

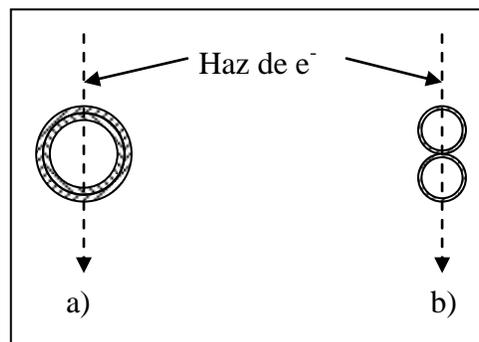
Adicionalmente, se obtuvieron los patrones de FFT para diferentes partículas de MoP en la muestra 40MoP-1/Al y una imagen muy recurrente (en el 80 % de la imágenes estudiadas de diferentes lotes y zonas) se observa en la figura 6.3.22.



**Figura 6.3.22** FFT representativa de las partículas identificadas como MoP en la muestra de 40MoP-1/Al reducida a 1123 K.

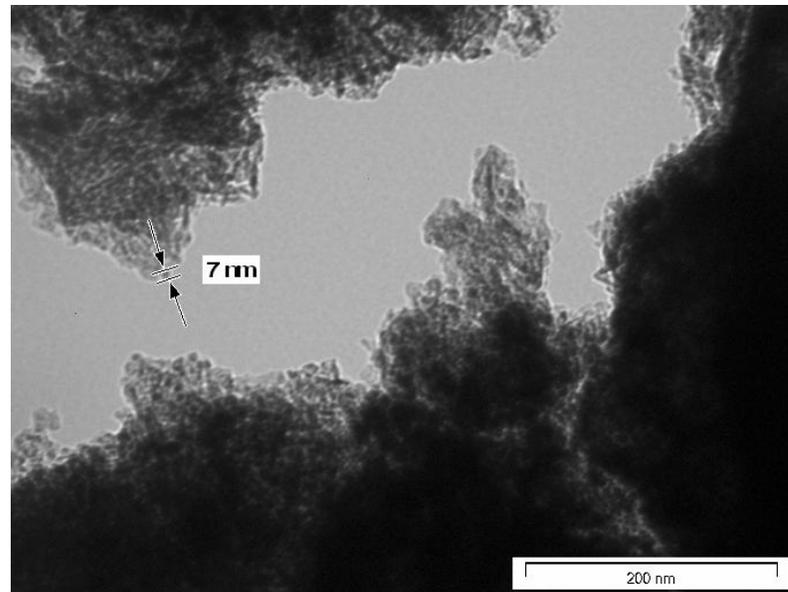
Indizar este tipo de imágenes resulta complicado, además de acuerdo a Edington [69], las características de esta imagen concuerda con el “fraccionamiento del punto de difracción” (spot splitting) o puntos satelitales (satellites). Este tipo de patrones pueden aparecer por apilamiento de planos cristalinos con defectos, dislocación o arreglos regulares de defecto en el cristal.

Si consideramos que el proceso de reducción es por capas, la orientación cristalina de cada una de la capas podría inducir la formación de este tipo de patrones, sin embargo, también es probable que alinear dos partículas aglomeradas en el haz de electrones podría producir este tipo de patrones (figura 6.3.23).



**Figura 6.3.23** Probable formación del “spot Splitting. a) por atravesar capas con orientación ligeramente desplazada y b) por atravesar un par de partículas con la orientación desplazada.

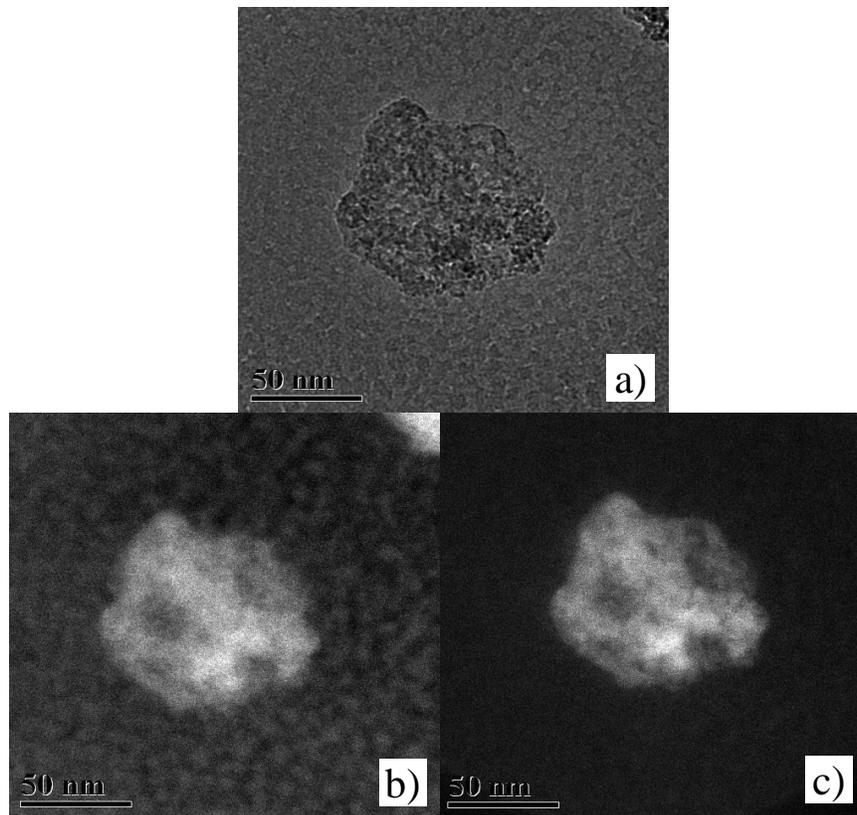
La micrografía de TEM convencional de la muestra 10MoP-1/Al reducida a 1123 K demuestra que las partículas de MoP (identificadas por indización) se encuentran bien dispersas en el catalizador y que la tendencia a formar aglomerados o partículas grandes es mucho menor que en la muestra de alto contenido (figura 6.3.24).



**Figura 6.3.24** Imagen de microscopía de transmisión convencional de la muestra de 10MoP-1/Al reducida a 1023 K. Se muestra la medición de una de las partículas.

La técnica de microscopía electrónica de transmisión con filtrado de energía (EFTEM) se aplicó a la muestra 10MoP-1/Al reducida a 1123 K y los resultados se muestran en la figura 6.3.25. En la figura 6.3.25 a) se muestra la imagen de campo claro y donde se observan zonas con diferente contraste que pueden ser varias partículas en la cercanía de otras. En la figura 6.3.25 b) se muestra la imagen donde se filtra, mediante GATAN, la señal correspondiente a Mo (35 eV) y donde se observa que las zonas más brillantes corresponden a las zonas con mayor contraste en la figura 6.3.25 a). En la figura 6.3.25 c) se observa la imagen correspondiente al filtrado de la señal de P (132eV) y donde se observan las mismas áreas con mayor brillo observadas antes.

Estos resultados sugieren que los átomos de Mo están en todo momento asociados con los de P, indicando que los fosfatos observados en  $^{31}\text{P}$  MAS NMR fueron fosfatos de Mo. Además, las partículas de MoP en la muestra tienden a formar pequeños aglomerados. Los átomos de P, están en todo momento en la cercanía del Mo, lo cual muestra que este elemento no se encuentra independiente en todo el soporte de alúmina. Una análisis similar se realizó para la muestra 40MoP-1/Al reducida a 1123 K y se llegó a las mismas conclusiones.

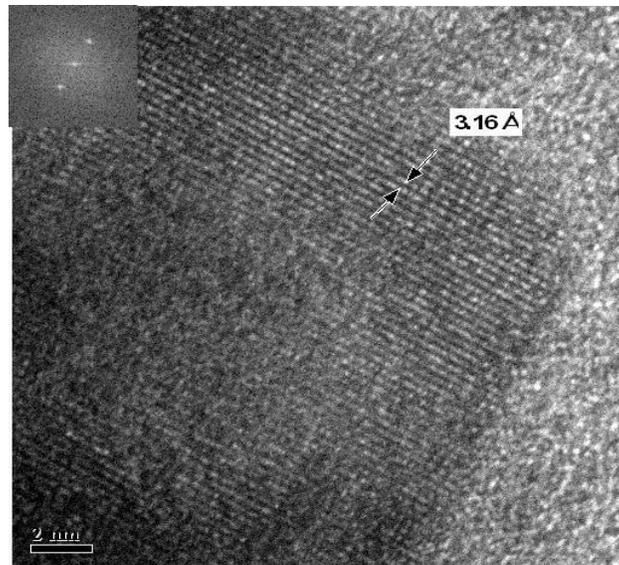


**Figura 6.3.25** Imágenes de EFTEM de la muestra de 10MoP-1/Al reducida a 1023 K. a) imagen de campo claro, b) imagen de la señal de Mo= 35eV y c) imagen de la señal de P= 132 eV.

Finalmente una imagen de HRTEM para la muestra 10MoP-1/Al con resolución de red permite determinar que la distancia interplanar es de  $3.16 \text{ \AA}$  que corresponde al plano (001) del MoP hexagonal (figura 6.3.26).

Con las imágenes obtenidas con las distintas técnicas de microscopía se calcularon estadísticamente los tamaños de partícula observados para varias muestras en estado reducido dado que son las que más nos interesan. Adicionalmente, se presentan los tamaños promedio calculados por la ecuación de Scherrer y los resultados de XRD (tabla 6.3.4).

Los tamaños promedio encontrados permiten explicar los resultados de XRD, en los cuales la fase MoP no se detectó. Las imágenes de TEM y HRTEM se determinaron dentro de una cámara de alto vacío, las muestras se redujeron y se transportaron en atmósfera de argón. De esta manera las muestras sólo entraron en contacto con el aire por un corto periodo de tiempo.



**Figura 6.3.26** Imagen de HRTEM de la muestra de 10MoP-1/Al reducida a 1023 K con resolución de planos cristalinos. Se muestra la distancia entre planos y en la esquina el patrón de difracción.

Por su parte las determinaciones en XRD se llevaron a cabo en una atmósfera donde la muestra está en contacto con mayores cantidades de oxígeno. Por tanto es probable que en la determinaciones de XRD las muestras estaban parcialmente oxida

**Tabla 6.3.4** Tamaño promedio de partícula (nm) del MoP para varios catalizadores calculados mediante XRD, TEM y HRTEM

Muestra	XRD <sup>a</sup>	TEM	HRTEM
10MoP-1/Al	n.d.	6±0.4	4.3±0.3
15MoP-1/Al	n.d.	11±0.7	13±0.7
30MoP-1/Al	39	35±1.8	32±1.5
40MoP-1/Al	41	40±2.2	42±3.5
MoP másico	25	22±2.5	30±3.2

<sup>a</sup> Calculados con el promedio de la difracciones en los planos (001), (100) y (101)  
n.d.-no determinado

Como era de esperarse, el tamaño de partícula del MoP en los catalizadores soportados depende directamente de los contenidos de Mo y P. Los tamaños mayores de partícula se obtienen cuando la carga es muy alta. Para el caso del catalizador de MoP

másico, se observa que el tamaño promedio es menor que para la muestra de 40MoP-1/Al, esto podría deberse a la temperatura de reducción necesaria para formar la fase, mientras que en el másico es 923 K, para los soportados es 1123 K.

Los tamaños de partícula calculados por medio de la ecuación de Scherrer representan un promedio y no determinan una distribución de tamaños, no obstante, la correspondencia con los valores calculados por medio de observaciones directas (TEM Y HRTEM) es aceptable (aprox 15 % de diferencia entre técnica) y la convierte en una herramienta poderosa en la determinación de tamaños de partícula en los fosfuros.

Determinaciones se realizaron mediante colección y dispersión de energía de los rayos-X característicos (EDS) y los resultados se muestran en la tabla 6.3.5.

**Tabla 6.3.5** Resultados de EDS para las muestras de MoP/Al reducido a 1123 K [% atómico]

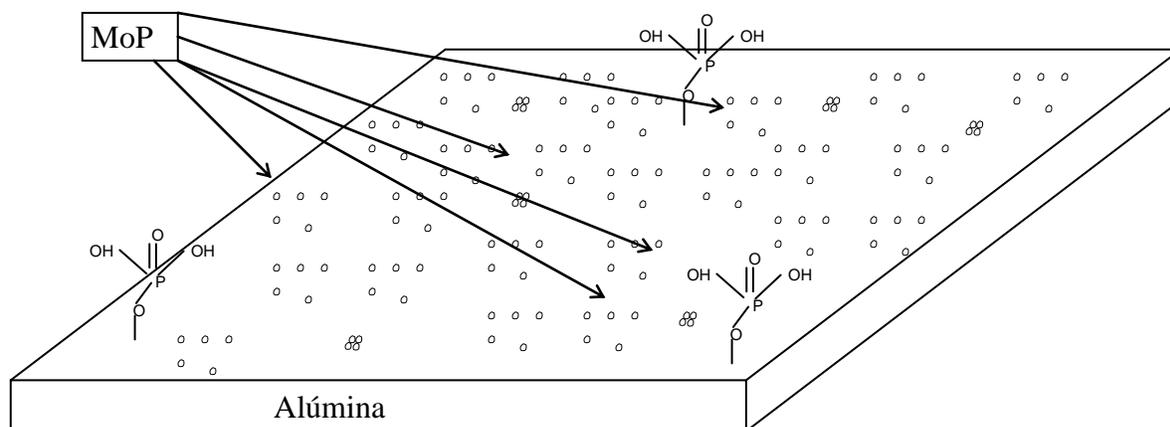
Simple	P [%]	Mo[%]
10MoP-1/Al	47.90	52.10
40MoP-1/Al	44.43	55.57

De acuerdo a la tabla 6.3.5 los resultados concuerdan con la observaciones realizadas a lo largo de este trabajo, sobre todo en la muestra de alto contenido (40MoP-1/Al), en la cual se observó pérdida de P en el proceso de reducción probablemente como  $\text{PH}_3$ . Durante el proceso de reducción de los catalizadores cierta cantidad de fósforo se pierde debido a la temperatura de reducción. Para el catalizador de 10MoP-1/Al la pérdida de fósforo fue de ~2% mientras que en el catalizador de 40MoP-1/Al fue del ~5 %. En el catalizador de alta carga (40MoP-1/Al) el P se pierde vía la formación de  $\text{PH}_3$  mientras que en el de baja carga (10MoP-1/Al) se pierde vía la formación de especies volátiles probablemente diferentes a la  $\text{PH}_3$  ya que este compuesto no se identificó a la salida del equipo de reducción.

### 6.3.8 Discusión

Los resultados expuestos hasta el momento, demostraron que la morfología y concentración de la especie en el sistema de MoP soportado depende las concentraciones

de Mo y P cargadas teóricamente al soporte. La cantidad de fosfatos poliméricos aumenta conforme se aumenta la concentración de fósforo. En concordancia con los resultados (secciones 6.3.2-6.3.7), las figuras 6.3.27 y 6.3.28 proponen un arreglo de las especies de MoP y fosfatos sobre la superficie de la alúmina para bajo y alto contenido de Mo y P. Las principales especies en los catalizadores con baja carga (9MoP-1/Al, 10MoP-1/Al, 15MoP-1/Al) son monofosfatos y MoP aunque el grado de aglomeración es diferente (figura 6.3.27). En los catalizadores con alto contenido de Mo y P las principales especies fueron monofosfatos, polifosfato, AlPO y grandes partículas de MoP (figura 6.3.28). Cuando la concentración de P en el soporte es mayor a 6.45 % en peso, la cantidad de AlPO depende de la concentración de P siendo mayor para el catalizador 40MoP-1/Al.

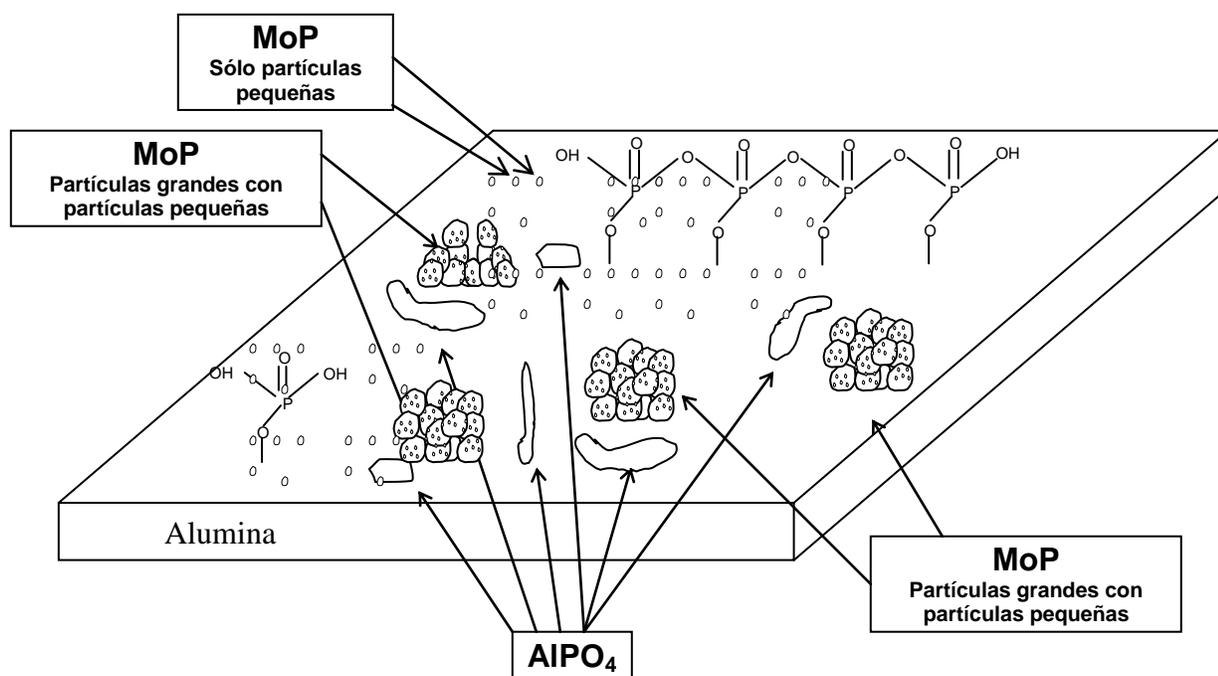


**Figura 6.3.27** Esquema propuesto para la distribución de especies sobre la alúmina para los catalizadores de MoP con bajo contenido de Mo y P.

Retomando los resultados de actividad catalítica, observamos que la constante de velocidad está en función de la concentración de Mo y P, con un óptimo cuando la concentración de Mo es de 10 % en peso a una relación de P/Mo=1. Inicialmente, la velocidad de reacción aumenta conforme la concentración de Mo y P se incrementa pero cuando la concentración alcanza 15 % (15MoP=1/Al) las velocidades de reacción dejan de ser función directa de la concentración de metal. Estas observaciones fueron resultado de la aglomeración de partículas, el crecimiento y del bloqueo de los poros. El aumento de

contenido de Mo y P disminuye el volumen de poro, el área superficial y el diámetro de poro promedio, siendo los valores más bajos para el catalizador 40MoP-1/Al.

Aunque las diferencias en propiedades texturales entre la muestra 10MoP-1/Al y la 15MoP-1/Al no son tan importantes, las actividades son muy diferentes. La Muestra 10MoP-1/Al es 3.7 veces más activa que la 15MoP-1/Al (base masa de catalizador). La aglomeración y el crecimiento de partículas, observadas por TEM, HRTEM y XRD, en las muestra con alto contenido de Mo y P relativas a las de bajo contenido, ayudaron a explicar la baja actividad de los catalizadores 15MoP/Al, 20MoP/Al, 30MoP/Al y 40MoP/Al (más detalles sobre el tamaño de partícula de la muestra 15MoP/Al se reportan en la sección 6.5).



**Figura 6.3.28** Esquema propuesto para la distribución de especies sobre la alúmina para los catalizadores de MoP con alto contenido de Mo y P.

La aglomeración de partículas implica que gran cantidad de superficie de MoP no estará disponible para reacción, además, los altos contenidos de Mo y P están relacionados con partículas grandes (~40 nm) y por consiguiente con la pérdida de dispersión. Por esta razón la comparación con base en masa de catalizador implica valores muy bajos para los catalizadores 15MoP/Al, 20MoP/Al, 30MoP/Al y 40MoP/Al. Los

resultados sugieren que en el catalizador 10MoP-1/Al se forman partículas muy pequeñas y bien dispersas y que en los catalizadores con mayor contenido se forma una mezcla de partículas grandes y pequeñas.

Esto nos permite asumir que las partículas pequeñas dispersas sobre el soporte o sobre las partículas de MoP de gran tamaño (figura 6.3.27) fueron probablemente las responsables de la actividad catalítica.

Otros autores reportaron que cuando la carga de Mo y P aumenta, la cantidad de CO quimisorbido disminuye [5]. Ellos sugieren que sólo las partículas de tamaño pequeño son las responsables de la actividad catalítica. Pensamos, que el tamaño de partícula tiene un efecto muy importante en la actividad en HDS observada.

De acuerdo a nuestros resultados, el catalizador 10MoP-1/Al es dos veces más activo que un catalizador de sulfuro de molibdeno con la misma carga de metal. Sin embargo, otros autores han reportado diferencias mayores entre el fosforo y el sulfuro con diferentes bases de comparación. Phillips y colaboradores [9] indican que el catalizador de MoP es 4 veces más activo en la reacción de HDS de tiofeno que un catalizador de sulfuro de molibdeno con la misma carga de metal.

Algunos autores reportaron que en las condiciones de reacción, los fosfuros evolucionan a especies del tipo fosfosulfuros, de hecho, cambios en la actividad del MoP con respecto al tiempo de reacción en un reactor continuo se interpretó como un cambio de fase del MoP [18, 27]. Este tipo de información no se obtiene en un reactor por lotes, donde la sulfuración de un catalizador no es evidente. Además, en este estudio, el tiempo de reacción es relativamente corto y la velocidad de reacción se ajusta muy bien ( $R^2 \geq 98\%$ ) asumiendo una cinética de reacción de pseudo-primer orden, cambios en el orden de reacción o en la constante de velocidad de reacción no se observaron. La concentración de S es inicialmente de 680 ppm contenido en la molécula de DBT; si consideramos que en todos los catalizadores el cálculo de velocidad se realizó a conversiones menores del 15%, en este punto se tendrían 102 ppm de S disponibles para sulfurar el catalizador. Si la fase MoP se sulfura se tendría  $1.62 \times 10^{-4}$  moles de S disponibles para  $1.87 \times 10^{-4}$  moles de Mo (en 0.2 g de 10MoP-1/Al), es decir, suponiendo una estequiometría del fosfosulfuro de Mo:P:S = 1:1:1 tendríamos al final 86 % de Mo convertido en fosfosulfuro que de acuerdo a

los reportes es más activo que el MoP. Si esto sucede, la constante de velocidad de reacción debería cambiar con respecto al tiempo.

### 6.3.9 Conclusiones

Catalizadores con diferentes contenidos de Mo a relación molar de P/Mo=1 se prepararon sobre un soporte de alúmina de uso industrial. Las técnicas de HRTEM, TEM, DRX y NMR permitieron identificar la fase MoP en todas las muestras sintetizadas. La técnica de TPR mostró que el mecanismo de reducción es diferente dependiendo de la concentración de Mo.

Las técnicas de caracterización permitieron identificar varias fases estables adicionales a la de MoP que están presentes en la superficie del catalizador de los materiales reducidos a 1123 K. Monofosfatos, polifosfatos y  $\text{AlPO}_4$  estuvieron presentes en los distintos materiales sintetizados y su concentración fue una función de la concentración de Mo y P teóricamente cargados en la síntesis del material. La fase  $\text{AlPO}_4$  se identificó sólo en los materiales cuyo contenido de P teórico fue  $\geq 6.5\%$  en peso. Los polifosfatos se identificaron en los catalizadores con alta carga y los monofosfatos en los catalizadores con baja carga.

HRTEM y TEM permitieron observar que en los materiales con alta carga existió la aglomeración de partículas de tamaño grande con pequeñas partículas formadas en su periferia. EFTEM ayudo a demostrar que en todo caso el Mo y P se encuentran muy cercanos en la superficie del catalizador lo que podría estar indicando que los monofosfatos, los polifosfatos y el  $\text{AlPO}_4$  siempre estuvieron en la cercanía de las partículas de MoP.

Los resultados también mostraron que no todo el fósforo se utiliza para producir la fase MoP, sino que también es usado para producir fosfatos y cierta cantidad se pierde durante el proceso de reducción.

Tomando en cuenta todos los resultados mostrados antes, se propuso un modelo esquemático para catalizadores con base en MoP con baja y alta carga.

Los resultados de actividad en HDS de DBT mostraron que el catalizador de con 9.9% en peso de Mo a relación P/Mo=1 tiene el mejor funcionamiento y que la velocidad

de reacción fue una función de la concentración de fase activa (figura 6.3.1). Las partículas pequeñas de MoP fueron probablemente las responsables de la actividad catalítica. El catalizador con base en MoP mostró mayor actividad en la HDS de DBT que un catalizador con base en sulfuros con el mismo contenido de Mo.

#### **6.4 Efecto de la relación molar P/Mo en el catalizador de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

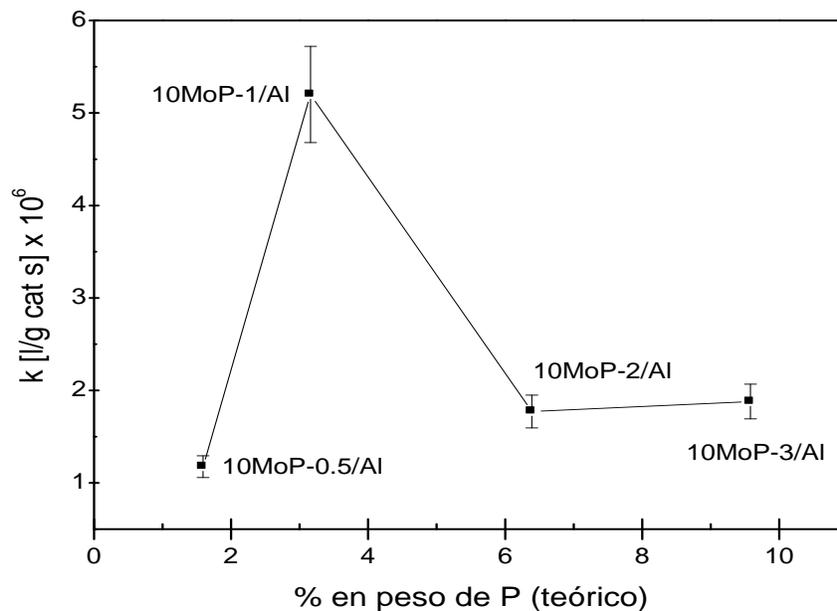
Diferentes estudios han abordado el efecto de la cantidad de P en la síntesis de catalizadores de Ni<sub>2</sub>P soportado. Sawhill y colaboradores [27] mostraron que en la síntesis de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub> la cantidad de P usada como precursor se correlacionaba con el tipo de fases obtenidas. Después de la reducción, se obtuvo Ni<sub>12</sub>P<sub>5</sub> cuando las cantidades de P eran menores o iguales a la estequiométrica. No obstante, cuando la cantidad de P fue mayor que la estequiométrica, Ni<sub>2</sub>P fue el principal producto. Además, la mejor formulación en lo que se refiere a la cantidad de P fue diferente dependiendo del soporte: en alúmina se necesitó un exceso adicional que el necesario en sílica debido a que en ese soporte una cantidad de fósforo interacciona con el soporte en vez de formar el fosfuro. Por su parte, Oyama y colaboradores [22] mostraron que el exceso de P es necesario en la preparación de Ni<sub>2</sub>P/SiO<sub>2</sub>. Los autores concluyen que la mejor formulación se logró cuando la relación inicial es Ni/P= 2 y que en relaciones mayores el exceso de P produjo bloqueo de los sitios.

Como se ha visto la cantidad de P inicialmente cargada en el catalizador es importante en la síntesis de los fosfuros pero para el MoP no existen estudios donde se haya estudiado el efecto del P cargado en el precursor y su relación en la actividad catalítica resultante. Una forma para desarrollar los catalizadores de MoP es determinar la cantidad de P necesaria para lograr la mejor actividad. En esta sección, se presentan los resultados de la caracterización y pruebas de actividad de diferentes catalizadores de MoP soportados en alúmina con diferentes cargas de P a una misma concentración de Mo como se describió en la sección 5.1 tabla 5.1.2. Varias muestras de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con diferentes relaciones de P/Mo se caracterizaron mediante HRTEM, NMR y otras técnicas y evaluadas en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

### 6.4.1 Evaluación catalítica

#### Reactor por lotes

Se tomó como base el catalizador con 9.9 % en peso de Mo y se usaron diferentes cantidades de P en el precursor. Los catalizadores con diferentes relaciones de P/Mo se evaluaron en la HDS de DBT y los resultados se muestran en la figura 6.4.1 y como podemos observar, la constante de velocidad de reacción en la HDS de DBT presentó un máximo cuando la relación de P/Mo= 1. Inicialmente conforme aumenta la cantidad de fósforo en el catalizador, la actividad aumentó, pero cuando la cantidad excede ~6% se observó una caída importante en la constante de velocidad de reacción.

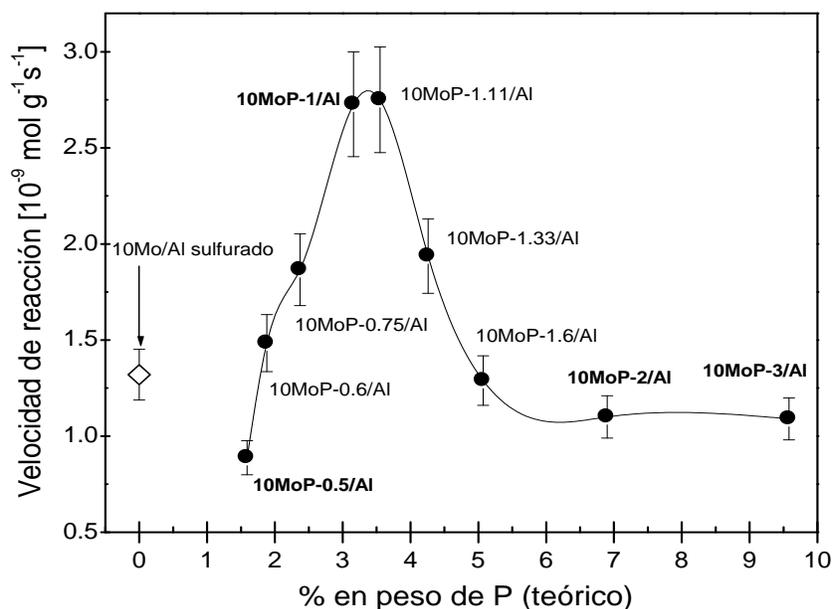


**Figura 6.4.1** Evolución de las constantes de velocidad de reacción de pseudo-primer orden con respecto al contenido teórico de P en la HDS de DBT a 593 K y 5.5 MPa. Los catalizadores se redujeron a 1123 K

#### Reactor continuo

Pruebas de HDS de DBT en un reactor continuo en fase gas (sección 5.3.7) se realizaron con los catalizadores con diferentes contenidos de P; la velocidades se calcularon a partir de la ecuación C4a (anexo C).

Los resultados, en términos de velocidad de reacción se presentan en la gráfica 6.4.2. De acuerdo a tal figura, la actividad catalítica dependió en gran medida de la relación P/Mo inicial y la mayor actividad se alcanza cuando la relación está entre 1 y 1.1, es decir, 3.16 y 3.55 % en peso de P respectivamente. Cuando la relación P/Mo es mayor que 1.1, la actividad catalítica desciende conforme la relación P/Mo aumenta hasta que se llega al valor de P/Mo=2; después de este valor, la actividad catalítica no depende del contenido de P. Estos resultados coinciden con los observados en la misma reacción pero en el modo de operación por lotes. Adicionalmente, la figura 6.4.2 muestra la velocidad de reacción para un catalizador con el mismo contenido de Mo (9.9 % en peso) pero preparado mediante activación con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> como se describe en la sección 5.1. El catalizador 10MoP-1/Al es 2 veces más activo que su contraparte sulfurado, lo que coincide con lo observado en los resultados con el reactor por lotes y reportado en la sección 6.3.1.



**Figura 6.4.2** Evolución de la velocidad de reacción con respecto al contenido teórico de P en la HDS de DBT a 553 K y 3.4 MPa. Los catalizadores se redujeron a 1123 K. Las etiquetas en negrita se refieren a los catalizadores que también se presentan en la figura 6.4.1.

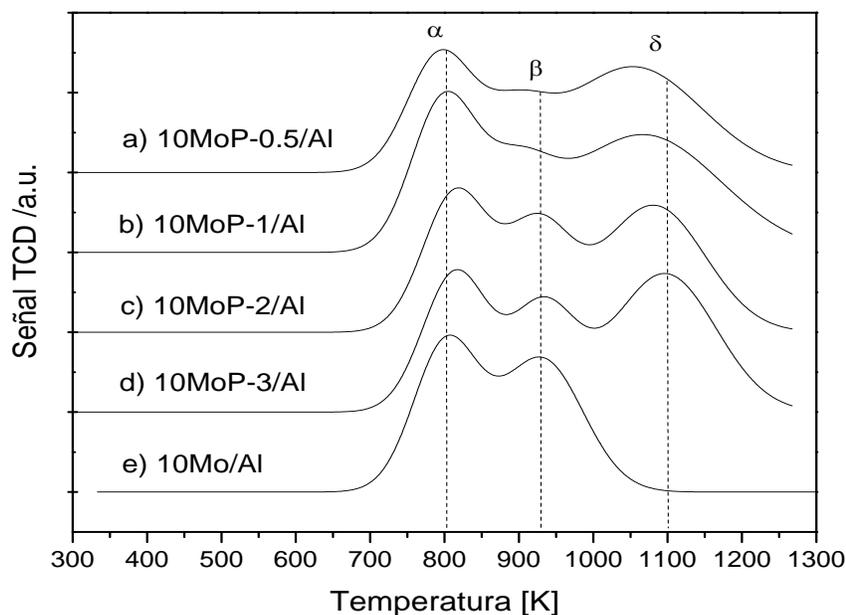
Adicionalmente, la figura 6.4.2 muestra la velocidad de reacción para un catalizador con el mismo contenido de Mo (9.9 % en peso) pero preparado mediante activación con H<sub>2</sub>S/H<sub>2</sub> como se describe en la sección 5.1. El catalizador 10MoP-1/Al es 2 veces más

activo que su contraparte sulfurado, lo que coincide con lo observado en los resultados con el reactor por lotes y reportado en la sección 6.3.1.

Comparativamente, podemos decir que el efecto del contenido de P es relevante sobre la actividad catalítica en la HDS del DBT, contrario a lo que observaron Oyama y colaboradores [22] para el fosforo de níquel. En el caso del MoP no se han reportado fases intermediarias a tal fosforo en tal caso, la falta de fósforo llevaría a la formación de menor cantidad de fosforo de Mo. El exceso de P podría compensar el P que se pierde durante el proceso de reducción pero también podría bloquear los sitios activos tal y como se reportó para el Ni<sub>2</sub>P [22].

#### 6.4.2 TPR

Muestra específicas se caracterizaron mediante la técnica de TPR y los perfiles resultantes se muestran en la figura 6.4.3.



**Figura 6.4.3** Perfiles de TPR para las muestras de 10MoP-x/Al con diferentes contenidos de P. Adicionalmente está el perfil de una muestra sin P

En la figura 6.4.3 podemos observar que el contenido de P en la muestra afecta el perfil resultante. En general, se distinguieron tres procesos de reducción que han sido

marcados con  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\delta$  (figura 6.4.3 a)-d). Para la muestra sin P sólo se distinguieron dos procesos de reducción en su perfil de TPR ( $\alpha$  y  $\beta$  en figura 6.4.3 e). Los procesos de reducción en los perfiles presentados en la figura 6.4.3 se ubicaron en 700-820 K ( $\alpha$ ), 840-980 K ( $\beta$ ) y en 890-1270 K ( $\delta$ ). Para los perfiles de TPR de las muestras con bajo contenido de P se pueden resolver los procesos de reducción  $\alpha$  y  $\delta$  (figura 6.4.3 a)-b), pero para las muestras con alto contenido de P, la resolución del proceso  $\beta$  es más evidente (figura 6.4.3 c)-d) y sugiere que mayor cantidad de  $\text{Mo}^0$  se ha producido de acuerdo a la interpretación propuesta en la sección 6.3.2. De acuerdo a la interpretación propuesta en la sección 6.3.2 y la propuesta por Oyama y colaboradores [1], el proceso  $\alpha$  puede ser la reducción de  $\text{MoO}_3$  a  $\text{MoO}_2$ , el proceso  $\beta$  puede ser la reducción de  $\text{MoO}_2$  a  $\text{Mo}^0$  y finalmente el proceso  $\delta$  puede ser la reducción de fosfatos y su reacción con el  $\text{Mo}^0$  para producir la fase MoP. Sin embargo, nuestros resultados sugieren que el proceso de reducción  $\beta$  en las muestras con bajo contenido de P no fue tan importante como el proceso  $\delta$  (figura 6.4.3 a)-b). Probablemente, el proceso de reducción  $\delta$  en dichas muestras es el resultado de dos o más procesos de reducción: a) reducción de fosfatos con  $\text{Mo}^0$  (producto del proceso  $\beta$ ) y b) reducción de fosfato de molibdeno característico del MoP másico [17], donde este último fue el proceso principal. Para las muestras con alto contenido de P (10MoP-2/Al y 10MoP-3/Al) el proceso de reducción  $\beta$  está bien resuelto y sugiere que mayor cantidad de  $\text{Mo}^0$  se produjo, por lo tanto el proceso de reducción  $\delta$  tiene una importante contribución de la reducción de fosfatos +  $\text{Mo}^0$ . El desplazamiento de los picos de reducción a alta temperatura para las muestras de alto contenido de P, confirma que la reducción requiere de mayores temperaturas lo que se espera cuando se reducen especies del tipo  $\text{AlPO}_4$ . La especie  $\text{AlPO}_4$  es estable hasta los 2073 K [5].

Es posible que la reducción desde los precursores hasta los fosfuros involucre además la reducción y formación de otras oxo-especies, pero como veremos más adelante sólo la fase MoP se detectó.

La reducción de Mo soportado en alúmina ya se estudió antes por otros autores [60] y se discutió en su momento en la sección 6.3.2. Retomando las interpretaciones vertidas

con antelación, la reducción del Mo sólo presentó dos procesos de reducción que se pueden resumir como el paso de los óxidos de Mo hasta el Mo metal.

Finalmente, cuando se analizaron los gases de salida en las determinaciones de TPR de las muestras 10MoP-2/Al y 10MoP-3/Al, se observaron trazas de  $\text{PH}_3$  lo que sugiere que cuando se utiliza P en cantidades mayores a la estequiométrica, cierta cantidad de P se pierde durante el proceso de reducción.

### 6.4.3 Fisisorción de nitrógeno

La tabla 6.4.1 concentra los resultados de los catalizadores con diferente relación de P/Mo en lo que se refiere a área específica ( $S_{\text{BET}}$ ), volumen de poro ( $V_p$ ).

**Tabla 6.4.1** Evolución de la  $S_{\text{BET}}$  y el  $V_p$  con respecto al contenido de P en las muestras 10MoP-x/Al después de reducción a 1123 K

Muestra	$V_p$ ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )
Al*	0.94	304
10MoP-0.5/Al	0.80	263
10MoP-1/Al	0.55	215
10MoP-2/Al	0.50	212
10MoP-3/Al	0.40	210

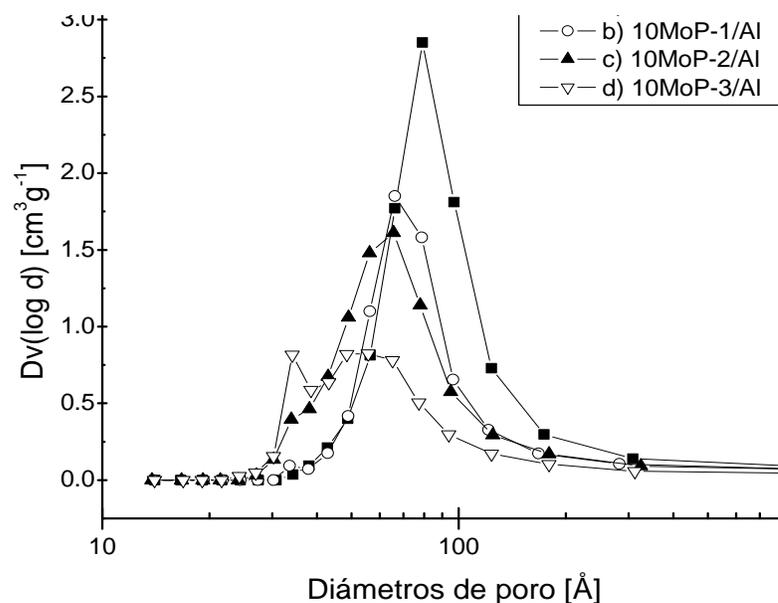
\* sólo como recordatorio ya han sido reportado antes en la sección 6.3.3

Cuando se tiene un contenido de Mo de 9.9 % en peso y sólo un 1.5 % en peso de P (10MoP-0.5) se observa que el efecto sobre las propiedades texturales del catalizador final es limitado si lo comparamos contra el soporte solo. Cuando consideramos la muestra 10MoP-1 podemos observar que su  $V_p$  y su  $S_{\text{BET}}$  son ~45 y 28 % menor que la del soporte respectivamente (tabla 6.4.1).

El contenido de fósforo en el catalizador afectó en gran medida las propiedades texturales del mismo, sobre todo el  $V_p$ , ya que el valor de catalizador con mayor contenido de P (10MoP-3/Al) presentó un valor de  $V_p$  que es sólo la mitad del valor presentado por la

muestra de menor contenido (10MoP-0.5/Al). Este resultado puede ser debido al taponamiento de los poros del soporte. Sin embargo cuando la cantidad de fósforo aumenta hasta 9.6 % en peso se notó una influencia relevante. El efecto del contenido de P sobre las propiedades texturales fue más importante en los valores de  $V_P$  (descenso de 55 % con respecto al soporte). El catalizador con el mayor contenido de P (10MoP-3/Al) tuvo un 20 % menos de  $S_{BET}$  que su contraparte de menor contenido de P (10MoP-0.5/Al). Estos resultados sugieren que el P bloqueó principalmente los poros más pequeños que representan una gran contribución al volumen de poro pero una pobre contribución al área superficial.

El diámetro promedio de poro ( $\bar{\phi}$ ) se calculó mediante la isoterma de desorción con el método BJH y los resultados se presentan en la figura 6.4.4.



**Figura 6.4.4** Distribución de tamaños de poro de acuerdo a la isoterma de desorción por el método BJH de las muestras de MoP soportado en alúmina con diferentes relaciones de P/Mo reducidas a 123 K.

En la figura 6.4.4 se observa como al aumentar el contenido de P el pico de la distribución de diámetros de poro se desplazó hacia valores más pequeños. Aparte de la anterior observación, también podemos decir que el aumento del contenido de P no sólo modifica la altura y posición del pico en la distribución de diámetro de poro, sino que también modifica el patrón de comportamiento de tal distribución. Mientras que la mayoría

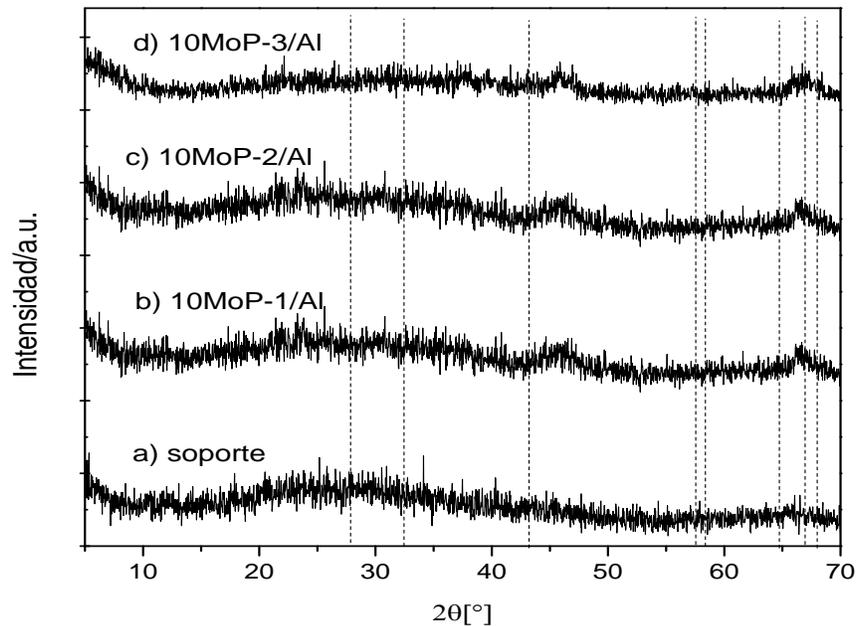
de las distribuciones es unimodal (figura 6.4.4 a)-c), la distribución de la muestra de mayor contenido de P (figura 6.4.4 d) presenta una distribución bimodal. Esto confirma la interpretación expuesta antes, donde consideramos que el P bloquea los poros del soporte; comienza bloqueando los poros de menor diámetro, pero luego continúa con los de diámetros mayores y en la medida que se aumenta la concentración de P, se van bloqueando poros de tal manera que su diámetro se ve reducido.

Iwamoto y Grimblot [5] reportaron que el efecto del contenido del fósforo sobre las propiedades texturales depende del método de preparación del catalizador, por ejemplo el método de impregnación incipiente como el que se usa en este estudio, produce que el P bloquee los poros del soporte. Durante el proceso de secado y calcinación, los poros más pequeños se vacían más rápidamente de la solución de impregnación que los poros grandes por lo tanto existe un riesgo de acumulación por difusión en los poros más pequeños. Esto explicaría la evolución de los diámetros de poro cuando se aumenta el contenido de P en el material.

#### 6.4.4 XRD

Los difractogramas para las muestras con diferente contenido de P se presentan en la figura 6.4.5. Aunque los patrones fueron idénticos al obtenido para el soporte (figura 6.4.5 a). La figura 6.4.5 sólo muestra los patrones representativos de las muestras preparadas con diferentes relaciones de P/Mo. Los resultados sugieren que las partículas de MoP están bien dispersas y tuvieron partículas con tamaños menores a 5 nm.

Sin embargo también existe otra posibilidad que indica que los fosfuros se oxidaron al contacto con el oxígeno del ambiente y formaron fosfatos que no se detectaron por XRD.



**Figura 6.4.5** Difractogramas de las diferentes muestras de MoP soportadas en alúmina comercial con diferente relación de P/Mo reducidas a 1123K. Las líneas punteadas indican el patrón para el MoP 24-0771 (JCPDS)

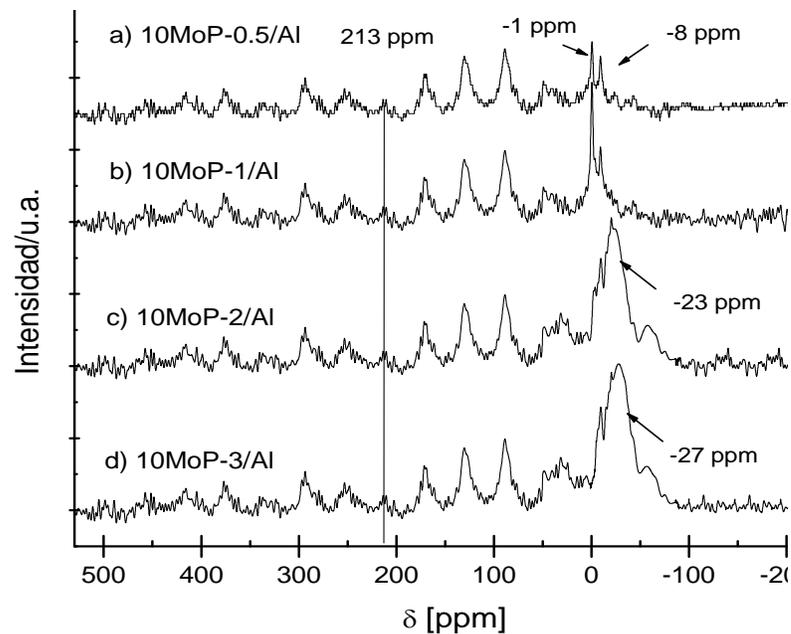
## 6.4.5 NMR

### $^{31}\text{P}$ -MAS NMR

Las muestras con diferente contenido de P se caracterizaron mediante  $^{31}\text{P}$ -MAS NMR en estado reducido y los espectros se muestran en la figura 6.4.6. Todos las muestras desplegaron un patrón complejo y de acuerdo a las observaciones previas, los materiales con diferentes relaciones de P/Mo mostraron evidencia de la fase MoP con un pico anisotrópico a 213 ppm [17] como se ve en la figura 6.4.6 a)-d). Con este resultado podemos concluir que se forma la fase MoP mediante reducción a 1123 K, sin importar la relación inicial de P/Mo.

Otros picos anisotrópicos se identificaron en -1, -8, -23 y -27 ppm que son resonancias características de especies de fosfatos. Para las muestras con bajo contenido de P sólo resonancias características de monofosfatos se encontraron (figura 6.4.6 a)-b) pero para las muestras con alto contenido de fósforo (figure 6.4.6 c)-d) las señales de los fosfatos se desplazan hacia valores de campo fuerte (-23 y -27 ppm), esto sugiere que polifosfatos y

probablemente  $\text{AlPO}_4$  están presentes en estas muestras. La formación de  $\text{AlPO}_4$  se observó mediante NMR en las secciones 6.3.5 y 6.3.6 y por otros autores [66].

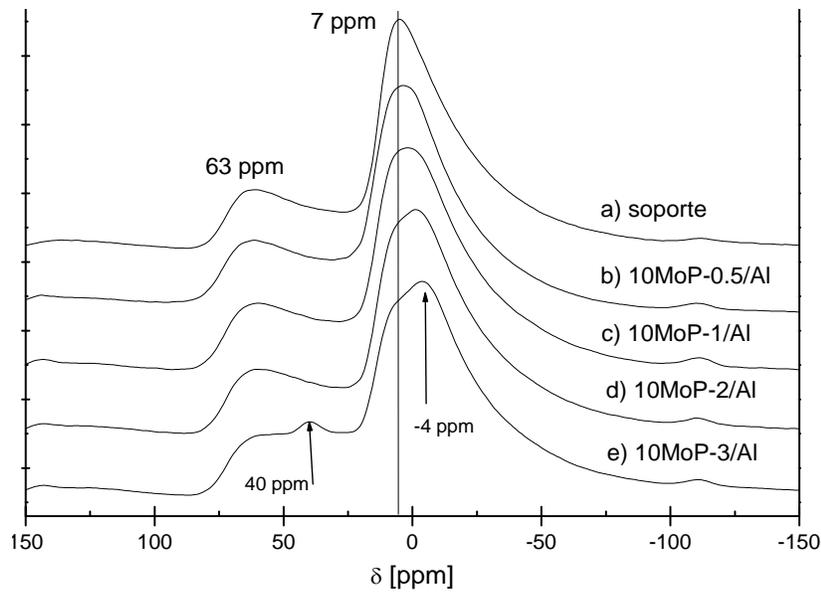


**Figura 6.4.6** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de las muestras de MoP soportadas en alúmina con diferentes relaciones P/Mo después de reducción a 1123K.

### $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR

Los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -NMR de las diferentes muestras de MoP soportado con diferentes relaciones de P/Mo se presentan en la figura 6.4.7.

Todos los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -NMR muestran las resonancias características de aluminio tetraédrico y octaédrico. El aluminio tetraédrico y octaédrico están ubicados a  $\sim 65$  y  $\sim 6$  ppm respectivamente [5, 66]. Los espectros de  $^{27}\text{Al}$ -NMR para las muestras con alto contenido de P (figura 6.4.7 d) y e) muestran desplazamiento de la resonancia para Al octaédrico hacia  $-4$  ppm que difiere de la resonancia observada en esta misma zona en los espectros de las muestras con bajo contenido de P (figura 6.4.7 b) y c). Estas últimas muestras arrojan un espectro de  $^{27}\text{Al}$ -NMR similar al obtenido para el soporte (figura 6.4.7 a). Adicionalmente, podemos observar que en el espectro de la muestra 10MoP-3/Al (figura 6.4.7 e) se observa una resonancia particular a 40 ppm. Resonancias para  $\text{AlPO}_4$  tetraédrico y octaédrico están localizadas a  $\sim 40$  y  $\sim -10$  ppm [5, 66].



**Figura 6.4.7** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de varios catalizadores de MoP soportados en alúmina reducida a 1123 K con diferentes relaciones de P/Mo. Adicionalmente el espectro del soporte también es presentado.

#### 6.4.6 HRTEM

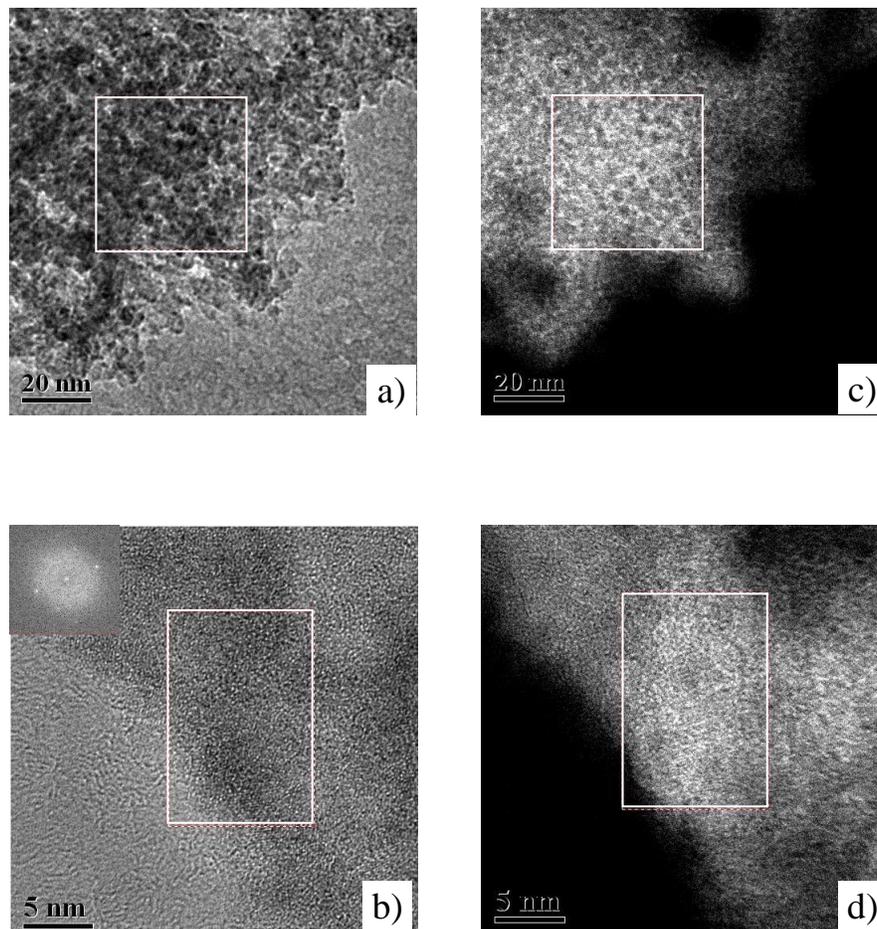
Los tamaños de las partículas de MoP en las diferentes muestras se determinaron mediante TEM y HRTEM y los resultados se muestran en la tabla 6.4.2.

**Tabla 6.4.2** Tamaños de partícula promedio calculado mediante varias imágenes de HRTEM de los catalizadores de 10MoP-x/Al con diferentes relaciones de P/Mo.

Muestra	Tamaño de partícula promedio (nm)
Soporte (Al)	---
10MoP-0.5/Al	4.2±0.2
10MoP-1/Al	4.3±0.3
10MoP-2/Al	4.9±0.4
10MoP-3/Al	5.0±0.3

Como se observa en la tabla 6.4.2, las partículas de MoP fueron pequeñas y de acuerdo a las micrografías tenían forma esferoidal y estaban bien dispersas que concuerda con lo presentado por Phillips y colaboradores [9] y otros autores [1, 44].

Utilizando la técnica de filtrado de energía (EFTEM) se pudieron obtener las imágenes que se observan en la figura 6.4.8. c) y d), en las que se filtra la señal a 132 eV correspondiente a la señal de P.



**Figura 6.4.8** Micrografías de la muestra 10MoP-3/Al reducida a 1123 K. a y b son imágenes de campo claro, c y d son imágenes de campo oscuro filtrando la energía correspondiente al P (132 eV). Dentro de b está el patrón de difracción de la muestra que corresponde al plano (103) de la fase MoP.

Como se observa en la imágenes de campo claro (figura 6.4.8 a) y b) en combinación con las imágenes de campo oscuro (figura 6.4.8 c) y d) el P está siempre situado en la vecindad del Mo. Cuando se determinaron las fases de P presentes en los materiales mediante NMR (figura 6.4.6), se logró determinar que el fósforo está presente

como fosforo y como fosfato. Cuando aplicamos EFTEM a los catalizadores, no se pudo observar la presencia de P en zonas donde no había partículas de MoP, es decir, el fósforo no se dispersa sobre todo el soporte, sino que se coloca siempre en la cercanía de las partículas de MoP o en su caso, cerca de las partículas de  $\text{Mo}^0$ . Estos resultados sugieren que sin importar en que estado se encuentre al fósforo siempre va estar relacionado al Mo; de ahí que sea razonable pensar que en el proceso final de reducción necesario para formar MoP, la reacción entre fosfatos y  $\text{Mo}^0$  sea una parte importante (sobre todo para las muestras con alto contenido de P).

#### 6.4.7 Discusión

Los resultados de TPR mostraron que la vía de reducción para obtener la fase MoP depende de la relación P/Mo utilizada para sintetizar el catalizador. Cuando se utilizan relaciones de  $\text{P/Mo} \geq 2$  se observó que los picos de reducción asociados a cada una de las etapas se desplazaron a temperaturas más altas (figura 6.4.3). Esto indica que la oxo-especies que se reducen en las muestras 10MoP-2/Al y 10MoP-3/Al son térmicamente más estables y requieren de temperaturas más altas para reducirse, un ejemplo de esta clase de oxo-especies es la fase  $\text{AlPO}_4$ , la cual se detectó mediante NMR de Al y de P precisamente en este par de muestras. La reducción de  $\text{AlPO}_4$  es muy probablemente el paso final en la reducción de MoP cuando se tienen relaciones de  $\text{P/Mo} \geq 2$ . Sin embargo, como lo demuestran las figuras 6.4.6-6.4.8 la fase  $\text{AlPO}_4$  también se detectó después del proceso de reducción a 1123 K. Esto indica que cuando se tiene exceso de P para la formación de MoP en el soporte de alúmina, cierta cantidad se utiliza para formar tal fase, otra cantidad permanece sin reducción como  $\text{AlPO}_4$  o monofosfatos y otra parte sale del catalizador como  $\text{PH}_3$ , como se observó cuando se analizaron los gases de salida. Otros autores ya han reportado la presencia de fosfatos en los catalizadores con base en fosfuros [20]. Como discutimos en la sección 6.3.5 la presencia de  $\text{AlPO}_4$  se observó desde que se tiene el catalizador calcinado sin reducción y cuando la concentración de P es mayor que 6.5 % en peso. Esto sugiere que para un catalizador como el 10MoP-2/Al que contiene 6.4 % en peso de P, la fase  $\text{AlPO}_4$  se forma desde la etapa de calcinación y que en la etapa de reducción sólo una parte de  $\text{AlPO}_4$  se reduce para formar MoP.

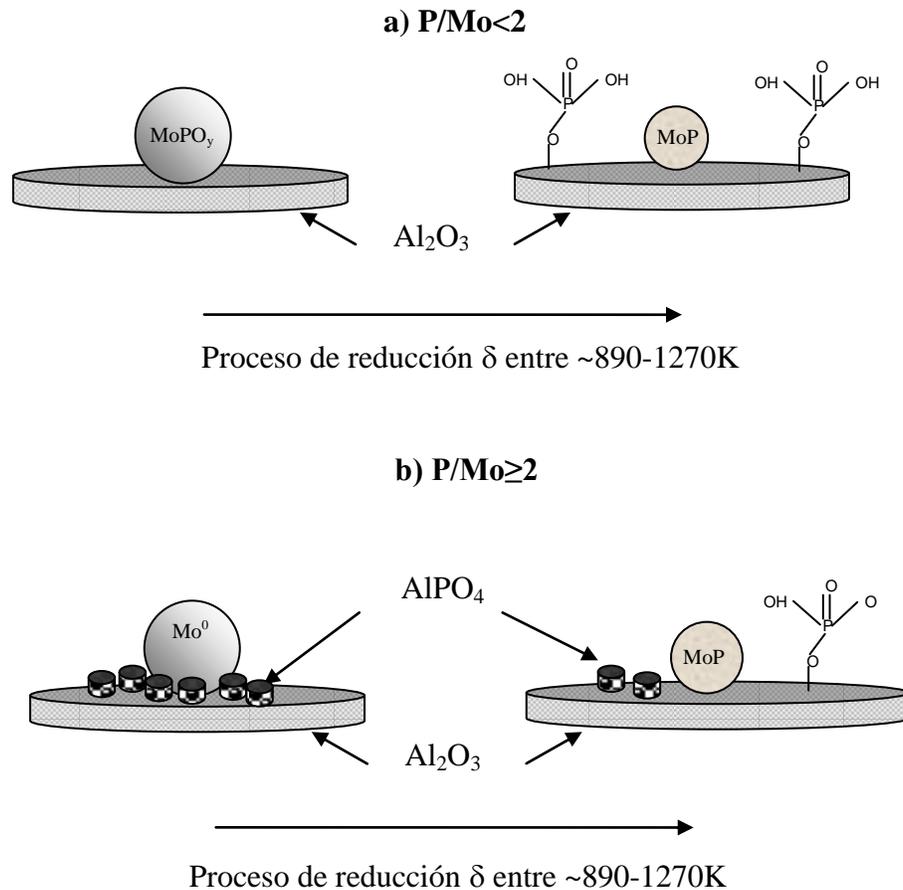
Los resultados de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR mostraron que ninguna otra especie de fósforo se forma cuando se reduce a 1123 K; fosfuros con estequiometría de bajo contenido de fósforo como  $\text{Mo}_3\text{P}$ ,  $\text{Mo}_4\text{P}$   $\text{Mo}_8\text{P}_5$  o de alto contenido de P como  $\text{MoP}_2$ ,  $\text{MoP}_4$ , etc. son considerados cuando se tienen catalizadores con base en Mo y en presencia de P [5]. Dado que no existe literatura en relación al contenido de P para la síntesis del MoP, algunas comparaciones se hicieron con respecto al  $\text{Ni}_2\text{P}$  para el cual si existen estudios al respecto. Para el caso de  $\text{Ni}_2\text{P}$ , el contenido de P determinó la fase final formada por ejemplo,  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5 + \text{N}_2\text{P}$  se obtuvo cuando la relación P/Ni fue  $<1.5$  [27] aunque otros valores de P/Ni se propusieron como límite para la formación de la mezcla de fosfuros [20, 22]. Sawhill y colaboradores [27] encontraron que la relación de P/Ni necesaria para producir  $\text{Ni}_2\text{P}$  prácticamente puro también es la relación que mejores resultados mostró en términos de actividad catalítica. De acuerdo a nuestros resultados, la fase MoP se produjo desde que la composición en el material correspondió a la concentración más baja de P, es decir, MoP se obtiene desde la muestra 10MoP-0.5/Al. Termodinámicamente hablando, la fase MoP fue la más estable en las condiciones de reducción usadas y el exceso de P no fue necesario para producir MoP.

Como ya hemos discutido en secciones previas, el contenido de fósforo afectó las propiedades texturales del catalizador reducido a 1123 K. El  $V_p$  fue la propiedad más afectada cuando el contenido de P aumenta, probablemente por taponamiento de los poros. Sin embargo, el área superficial y el diámetro de poro promedio no sufrieron de los mismos efectos como el  $V_p$ . En este sentido, todos los materiales presentan propiedades texturales idóneas para un catalizador de hidrotratamiento. La disminución de  $V_p$  no puede ser atribuida al pH de la solución por que en esta sección el pH más bajo medido fue de 6. Si retomamos los resultados de actividad catalítica para las muestras caracterizadas mediante fisisorción de  $\text{N}_2$  (figura 6.4.1 y 6.4.2) podemos observar que la actividad no se puede correlacionar directamente con las propiedades texturales, lo que sugiere que otros fenómenos fisicoquímicos deben ser considerados para explicar la actividad catalítica en HDS de DBT.

Los resultados de HRTEM en combinación con la difracción de electrones indicaron que la fase MoP se formó en todos los catalizadores con diferente relación P/Mo,

esto concuerda con los resultados obtenidos mediante  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR. Se calculó el tamaño promedio de las partículas en cada uno de los materiales donde se observó que el cambio en la relación P/Mo no afectó de manera relevante los tamaños promedio de las partículas, de tal manera que, en todos los casos se observaron nanopartículas de MoP. Al aumentar la relación P/Mo se aumenta ligeramente el tamaño promedio de las partículas pero no podemos perder de vista que es un método estadístico y que los cambios son relativamente pequeños. Por lo anterior podemos decir que cambios en la dispersión probablemente no fueron los responsables de las diferencias en las actividades catalíticas observadas. De acuerdo a otros autores [5, 36, 70] la presencia de  $\text{AlPO}_4$  disminuye las interacciones entre el soporte y el Mo, por lo tanto se espera que cuando  $\text{AlPO}_4$  está presente se puedan observar cambios en la dispersión. En este sentido, Oyama y colaboradores [22] encontraron que un exceso de P en la preparación de  $\text{Ni}_2\text{P}$  mejoraba la dispersión de la fase activa. Sin embargo nuestros resultados muestran que no existe un efecto relevante sobre la dispersión de los materiales con distinto contenido de P.

La técnica de EFTEM permitió suponer que en todo momento el P se encuentra en la vecindad del Mo. Con base en estos resultados y de las especies detectadas mediante otras técnicas, podemos decir que el figura 6.4.9 representa adecuadamente la disposición espacial de las fases presentes después de la reducción de los precursores. La figura 6.4.9 a) muestra el esquema acerca de la disposición de las fases para muestras donde la relación P/Mo es menor que 2 y en ella podemos observar que la reducción se da principalmente a partir una fase similar al fosfato de Mo y se reduce para producir MoP y monofosfatos. La figura 6.4.9 b) intenta mostrar como se reducirían las fases en los catalizadores con relación P/Mo > 2 donde la detección de la fase  $\text{AlPO}_4$  fue evidente. En este caso el proceso final de síntesis se realiza mediante la reducción de  $\text{AlPO}_4$  y su interacción con el Mo metal para producir MoP, fosfatos y algo de  $\text{AlPO}_4$  que queda sin reaccionar



**Figura 6.4.9** Representación esquemática del MoP y fosfatos soportados en alúmina después de la reducción en el proceso  $\delta$  (de acuerdo a los resultados de TPR).

Los resultados de actividad en HDS de DBT mostraron que tal propiedad es sensible a la relación P/Mo usada para sintetizar el MoP. Esto contrasta con los observados por Oyama y colaboradores [22]. Esta diferencia es muy probablemente debida a los compuestos modelo usados por Oyama y colaboradores [22]; ellos utilizaron una mezcla modelo de DBT, quinolina, tetralina, benzofurano con balance tetradecano para determinar sus resultados. Los compuestos nitrogenados son fuertes inhibidores de las reacciones de HDS [71] y lo que Oyama y colaboradores [22] probablemente observaron es la HDS de DBT inhibida por la hidrogenación de quinolina, por lo tanto la relación inicial de P/Ni no afecta la HDS pero si la HDN [22].

Las relaciones P/Mo que mayor actividad catalítica producen fueron las de 1 y 1.1 como se observó en la figura 6.4.2. Este resultado contrasta con los valores encontrados

para el fósforo de Ni. Por ejemplo, Oyama y colaboradores [22] encontraron que la mejor relación de P/Ni inicial fue de 2 para la hidrogenación de quinolina en el sistema  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ . En este mismo tenor, Sawhill y colaboradores [27] encontraron que la mejor relación de P/Ni inicial fue igual a 2 en la HDS de tiofeno con el sistema  $\text{Ni}_2\text{P}$ . De lo anterior resalta el hecho de que en ambos casos se necesitó 4 veces la cantidad de fósforo estequiométrico para lograr la mejor actividad. El hecho de que en el MoP se requiera como mínimo la cantidad de P estequiométrico para lograr la mejor actividad en HDS se explica en términos de la síntesis del material. En el caso del  $\text{Ni}_2\text{P}$  las relaciones de P/Ni determinadas para la mejor actividad catalítica coinciden con la relación necesaria para producir solamente  $\text{Ni}_2\text{P}$  sin la presencia de otros fosfuros como el  $\text{Ni}_{12}\text{P}_5$ . Como se mencionó antes, el MoP se produjo aún cuando se tiene cantidades inferiores a las estequiométricas ( $\text{P}/\text{Mo}=0.5$ ), por lo tanto es de esperarse que la mejor actividad se logre cuando se ha producido la mayor cantidad de MoP posible de acuerdo a las concentraciones de Mo y P, la cual se logró cuando la relación de P/Mo es igual a 1. Sin embargo, esto no explica por qué cuando se agregan cantidades en exceso de P la actividad catalítica desciende conforme el exceso aumenta.

De acuerdo a la discusión anterior, la figura 6.4.9 b) podría ayudarnos a explicar el descenso en la actividad observada debido a un aumento en la relación P/Mo a partir del valor de 1.1. De acuerdo a nuestro esquema, el exceso de P permanecería en la vecindad de las partículas de MoP por lo tanto es probable que este P en forma de fosfato bloquee el acceso de las moléculas de DBT hacia los sitios activos en el MoP. Oyama y colaboradores [22] dieron una explicación similar a sus resultados en HDN de quinolina a partir de sus resultados de XPS para el sistema  $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ . Los autores sugieren que el P en exceso permanece en la superficie de las partículas de  $\text{Ni}_2\text{P}$  altamente dispersas y de esta manera bloquean los sitios activos y disminuyen su actividad.

#### 6.4.8 Conclusiones

MoP soportado en alúmina se preparó satisfactoriamente a partir de varias relaciones de P/Mo y se evaluó en la reacción de HDS de DBT en un reactor por lotes y en un reactor continuo. La fase MoP se detectó en todos los materiales sin importar la relación

P/Mo utilizada en la síntesis. Sin embargo, algunos fosfatos y  $\text{AlPO}_4$  se detectaron sobre todo en los materiales con relación  $\text{P/Mo} \geq 2$ . El contenido de P tiene un efecto relevante en las propiedades catalíticas en los catalizadores de MoP. Los catalizadores con relación inicial de  $\text{P/Mo}=1$  y 1.1 mostraron la mejor actividad catalítica en la HDS de DBT la cual fue 2 veces mayor que un catalizador de  $\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  con el mismo contenido de Mo. Los resultados de caracterización mostraron que el P en exceso reside en la vecindad del Mo y/o de las partículas de MoP y podrían bloquear el acceso a los sitios activos y de esta manera ser el responsable de la menor actividad de las muestras con más P que el estequiométricamente necesario.

### **6.5 Efecto de la Temperatura de reducción en los catalizadores de $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$**

El fosfuro de Mo soportado se sintetizó generalmente mediante reducción con flujo de hidrógeno a alta temperatura (850-1223 K) [1, 8, 9, 11-15, 44]. Sin embargo, algunos autores han optado por utilizar vías alternas en la síntesis de MoP, por ejemplo, Muetterties y Sauer [75] prepararon  $\text{MoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$  mediante el tratamiento de  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  con fosfina ( $\text{PH}_3$ ) a baja temperatura (573 K); pero la fosfina tiene la desventaja de ser altamente tóxica y por lo tanto, su uso en la síntesis de fosfuros es limitado. En lo que respecta a la síntesis de fosfuros por la reducción con hidrógeno, Clark y colaboradores [13] encontraron que la síntesis de MoP másico comienza desde los 850 K, que es 200 K menor a la necesaria para sintetizar MoP soportado en alúmina [8]. Como hemos visto en la sección 6.1, la temperatura es un parámetro importante en la reducción de los fosfuros y a pesar de esto, existen pocos estudios u observaciones acerca de los efectos de la temperatura de reducción en la síntesis de MoP. Por ejemplo, Oyama y colaboradores [1] observaron crecimiento en las partículas de MoP cuando reducen a temperaturas mayores a 923 K; los autores sugieren que se debió a efectos de sinterizado o de maduración tipo Oswald de los cristalitas de MoP. En este mismo sentido, Nagai y colaboradores [33] mostraron que la actividad catalítica de los fosfuros en HDS de DBT decreció conforme aumentó la temperatura de reducción.

### 6.5.1 Dimensión fractal de los catalizadores de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y su actividad en HDS de DBT.

La actividad de los catalizadores en reacciones heterogéneas está determinada por la actividad intrínseca de los componentes activos y por efectos de transferencia de masa [72, 73]; esto último está relacionado con la difusión inter e intrapartícula de reactivos y productos. La actividad intrínseca depende de las propiedades físico-químicas de la superficie de las especies involucradas.

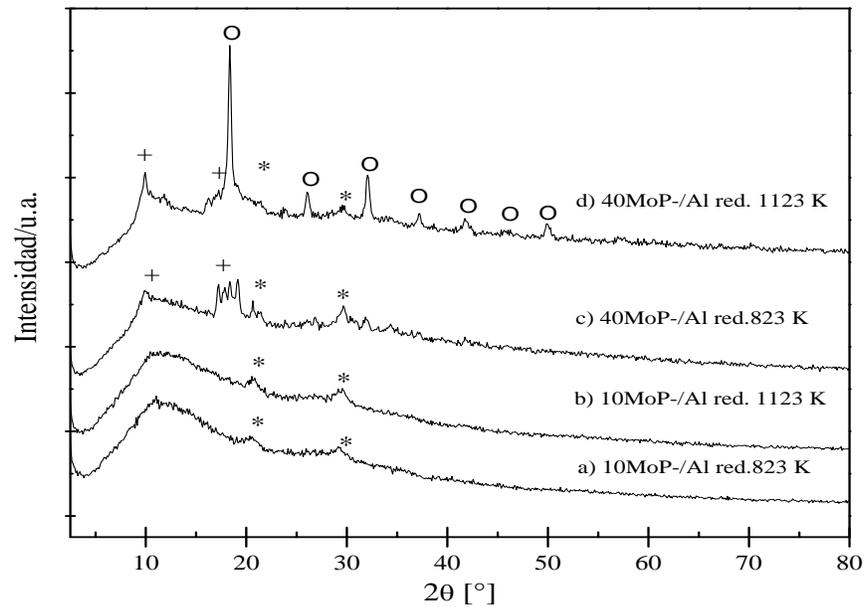
En los que se refiere a las propiedades estructurales de MoP soportado en alúmina algunos estudios [1, 27] concuerdan en que el tamaño de partícula del MoP es una función del contenido de Mo y P.

Como mencionamos antes, la estructura del catalizador para HDS, la cual es en parte responsable de sus propiedades físico-químicas se estudió antes [36, 70]. En contraste, a pesar de que las fases dispersas es un parámetro crucial en la actividad catalítica, poca atención se ha puesto en la relación entre las propiedades superficiales y el arreglo atómico de las fases catalíticas. La estructura como un todo, es altamente ordenada y los defectos o impurezas fueron despreciados. Sin embargo, frecuentemente las fases menos ordenadas pueden ser las superficies más activas en una reacción.

Con esta idea en esta sección reportamos las propiedades estructurales y morfológicas del catalizador de MoP soportado en alúmina reducido a 823 y 1123 K y con dos cargas diferentes de Mo y P a una relación de P/Mo=1. Estos materiales se evaluaron en la reacción de HDS de DBT en formato continuo y los resultados se correlacionaron con las propiedades superficiales determinadas. Las muestras elegidas siguiendo la misma temática expuesta antes, fueron 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al.

#### 6.5.1.1 Aspectos estructurales

La figura 6.5.1 Muestra los patrones de XRD de dos catalizadores reducidos a dos diferentes temperaturas.

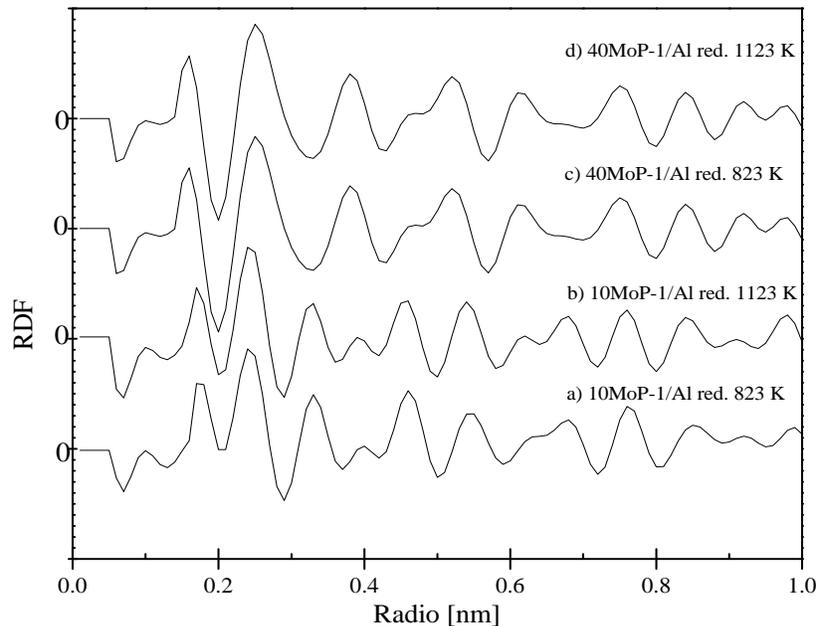


**Figura 6.5.1** Difractogramas de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K. Los picos se indizaron de acuerdo a los archivos JCPDS 24-0771 (MoP, picos etiquetados con \*); 42-1120 (Mo, picos etiquetados con o) y 11-0500 (AlPO<sub>4</sub>, picos etiquetados con +).

Todos los patrones mostraron un pico muy ancho entre 4 y 38 grados en la escala de  $2\theta$ , lo cual muestra el carácter amorfo y mesoporoso del soporte de alúmina. Sin embargo, algunos picos superpuestos se observaron también, revelando que existen fases cristalinas debido a la reducción de P y Mo en el soporte de alúmina. Además, tales fases cristalinas están determinadas por la cantidad de metal y por la temperatura de reducción. En el patrón del catalizador 10MoP-1/Al reducido a 823 K (figura 6.5.1 a) dos picos con baja intensidad se observaron a  $\sim 20$  y 30 grados que corresponde a la fase MoP. Cuando este mismo catalizador es reducido a 1123 K, su espectro muestra un aumento en la intensidad de los picos relacionados al MoP (figura 6.5.1 b). Por el contrario, el patrón de la muestra que contiene la cantidad más grande de Mo, 40MoP-1/Al, reducido a 823 K, presentó los picos relativos a la fase MoP, pero además, mostró picos relacionados con las fases AlPO<sub>4</sub> y Mo metálico (figura 6.5.1 c). Un incremento en la temperatura de reducción en la muestra 40MoP-1/Al se traduce en un patrón con los picos relacionados al AlPO<sub>4</sub> más intensos (figura 6.5.1 d).

Las funciones de distribución radial (RDF) de las 4 muestras consideradas en esta sección, se comparan en la figura 6.5.2. Las funciones de distribución radial desplegaron

picos no bien definidos lo cual es consistente con la composición del sólido; ciertamente, compuesto en su gran mayoría por alúmina amorfa.



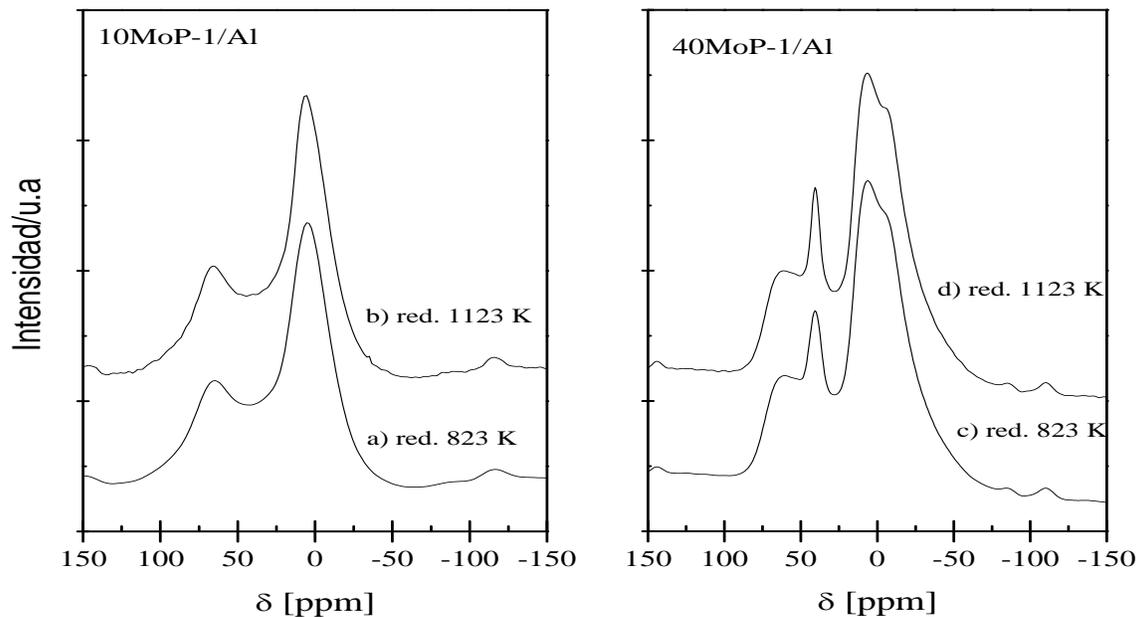
**Figura 6.5.2** Función de distribución radial de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K.

La tabla 6.5.1 compara las posiciones de los picos en RDF, los cuales varían significativamente dependiendo del contenido metálico o de la temperatura de reducción. Por ejemplo, la distancia Al-O es más corta en 40MoP-1/Al que en 10MoP-1/Al sugiriendo un probable cambio en la coordinación del aluminio, lo cual también es soportado con la modificación que sufre la distancia Al-Al. Aparentemente, la temperatura de reducción no es un factor determinante en las distancias interatómicas. Es importante mencionar que cuando la carga de metal aumenta es más difícil la asignación de los picos por que estos se vuelven más anchos y esto indica que están compuestos por varios picos que contienen la contribución de las distancias P-O, Mo-O y Mo-P.

**Tabla 6.5.1** Distancias interatómica en las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K con relación P/Mo=1.

Muestra	Temperatura de reducción [K]	Distancias interatómicas [nm]							
		Al-O	O-O	Al-Al	Al-O	Al-Al	Al-O	O-O	Al-O
10MoP-1/Al	823	0.172	0.251	0.332	0.401	0.473	0.549	0.635	0.685
10MoP-1/Al	1123	0.174	0.261	0.331	0.401	0.479	0.543	0.615	0.684
40MoP-1/Al	823	0.162	0.258	0.381	-	-	-	-	-
40MoP-1/Al	1123	0.162	0.259	0.381	-	-	-	-	-

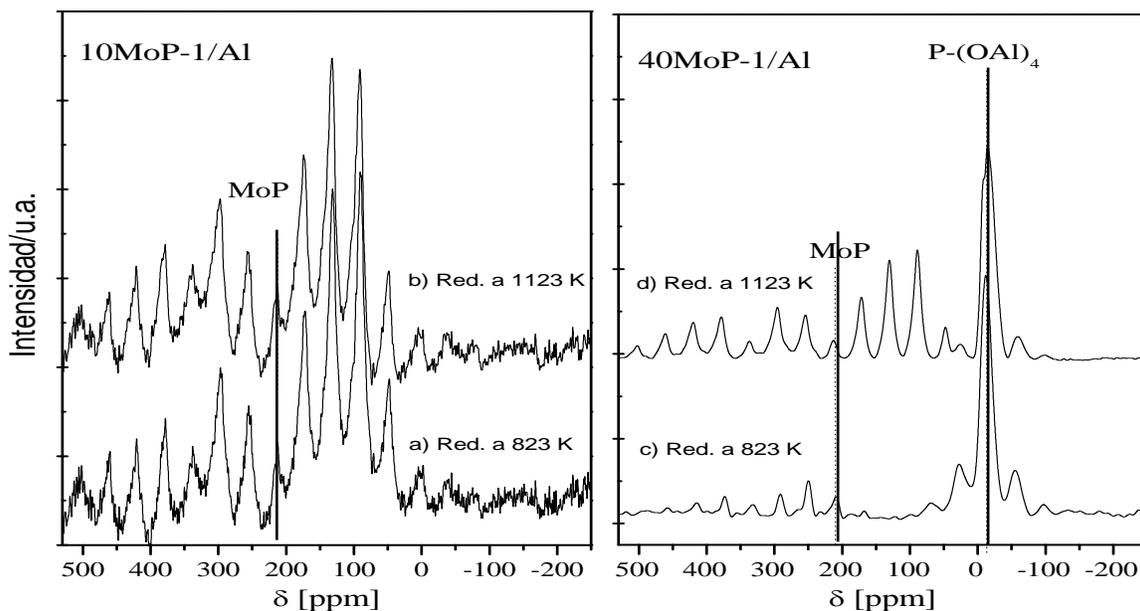
La figura 6.5.3 muestra los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR para los catalizadores 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidos a 823 y 1123 K. Los espectros de la muestra 10MoP-1/Al independientemente de la temperatura de reducción están compuestos por dos picos isotrópicos a  $\sim 65$  y 5 ppm (figura 6.5.3 a) y b), asignados, como en las secciones previas, a aluminio con coordinación tetraédrica y octaédrica en ambiente de oxígeno respectivamente [74].

**Figura 6.5.3** Espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR de las muestras 40MoP-1/Al (izq) y 10MoP-1/Al (der) reducidas a 823 (b y d) y 1123 K (a y c).

Por otro lado los espectros para la muestra 40MoP-1/Al difieren de acuerdo a su temperatura de reducción y se resolvieron 4 picos (figura 6.5.3 c) y d). 2 picos se

resolvieron en la zona de resonancia para Al tetracoordinado en 40 y 60 ppm, el primero es mas puntiagudo que el segundo. Mediante deconvolución del pico a campo fuerte en el dominio de las resonancias para Al hexacoordinado reveló la presencia de dos picos a 5 y -4 ppm lo cual manifiesta la presencia de dos tipos de Aluminios octaédricos.

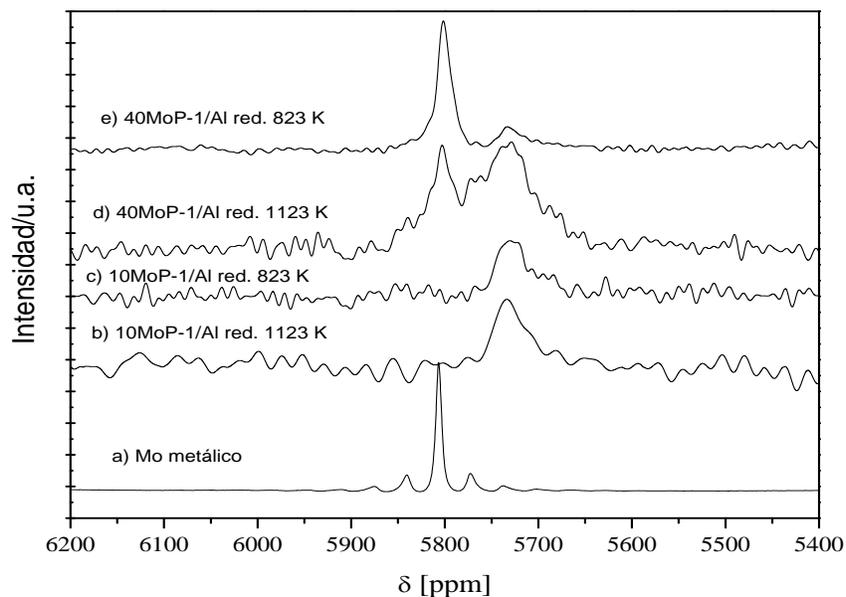
Los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR se comparan en la figura 6.5.4 y concuerdan con los resultados en XRD. El catalizador con bajo contenido de Mo (10MoP-1/Al, figura 6.5.4 a y b) muestra un pico isotrópico a  $\sim 214$  ppm el cual se relacionó con la fase MoP [13]. La señal isotrópica se confirmó mediante la adquisición de espectros con diferente velocidad de giro (tal y como se muestra en la sección 6.3.5). Es importante recalcar que en los espectro de la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.5.4 a) y b) es difícil determinar la presencia de fosfatos ya que cerca del desplazamiento químico igual a cero ( $\delta=0$ ) se observan zonas de bandas debidas a la rotación. Por el contrario en los espectro correspondientes a la muestra 40MoP-1/Al (figura 6.5.4 c) y d) se observa un pico isotrópico bien definido a  $-29$  ppm el cual es asignado a la fase  $\text{AlPO}_4$ . Sin embargo la presencia de otros fosfatos no se descarta, como ya se discutió en la sección 6.3.5. Es importante menciona que cuando la temperatura de reducción disminuye la señal debida al MoP disminuye.



**Figura 6.5.4** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS NMR de las muestras 40MoP-1/Al y 10MoP-1/Al reducido a 823 y 1123 K. La Posición de los picos isotrópicos está señalada con líneas. Los demás picos corresponden a bandas debidas a la rotación.

La figura 6.5.5 muestra los espectros de  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR para las muestras estudiadas en esta sección. Adicionalmente se muestra el espectro del Mo metálico. Los espectros de la muestra 10MoP-1/Al reducida a 823 y 1123 K (figura 6.5.5 b) y c) mostraron solamente un pico ancho a centrado a 5715 ppm; de acuerdo al patrón de XRD para esta muestra (figura 6.5.1 a) y b) y los resultados de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR (figura 6.5.4 a) y b) tal señal se asignó a Mo en la fase MoP.

Por su parte, los espectros de la muestra 40MoP-1/Al reducidos a 823 y 1123 K (figura 6.5.5 d) y e) despliegan dos señales de NMR de  $^{95}\text{Mo}$ ; la primera se asignó a la fase MoP y la segunda a menor campo (5804 ppm) se atribuyó a Mo metal con base en el espectro del Mo metal de referencia (figura 6.5.5 a).



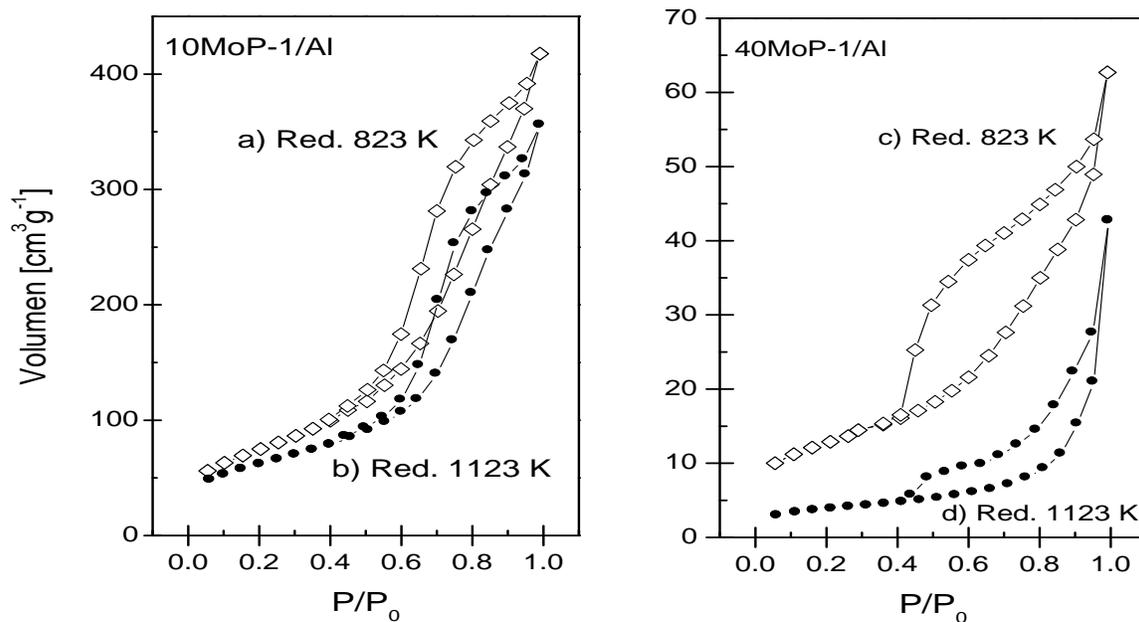
**Figura 6.5.5** Espectros de  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K, adicionalmente se muestra el espectro del Mo como metal.

### 6.5.1.2 Aspectos Morfológicos

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno se observan en la figura 6.5.6; las cuales se clasificaron como tipo IV que exhiben histéresis tipo H3 de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Este tipo de isothermas son típicas de materiales con

condensación capilar en estructuras meso-porosas. Sin embargo, como pudimos observar en la figura 6.3.8 la distribución de poros de la muestra 40MoP-1/Al muestra una distribución tendiente a la zona microporosa ( $<50 \text{ \AA}$ ).

La figura 6.5.7 muestra la gráficas de Kratky de los 4 catalizadores utilizados en esta sección, todas presentan el patrón típico de heterogeneidades esferoidales. De hecho, las partículas dispersas son las que contienen Mo-P. Por lo tanto partículas esféricas que contienen Mo y P se depositan sobre el soporte de alúmina.



**Figura 6.5.6** Isothermas de adsorción-desorción de  $N_2$  de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K.

La figura 6.5.8 exhibe la evolución lineal de  $\log I(h)$  versus  $\log(h)$  a partir de la cual la dimensión fractal se calculó. El catalizador 10MoP-1/Al reducido a 823 K muestra una dimensión fractal de 2.5 la cual se ve incrementada a 2.87 cuando la muestra se reduce a 1123 K. Cuando el contenido de Mo y P aumenta (muestra 40MoP-1/Al) la dimensión fractal aumenta a 3.05 y 3.12 respectivamente.

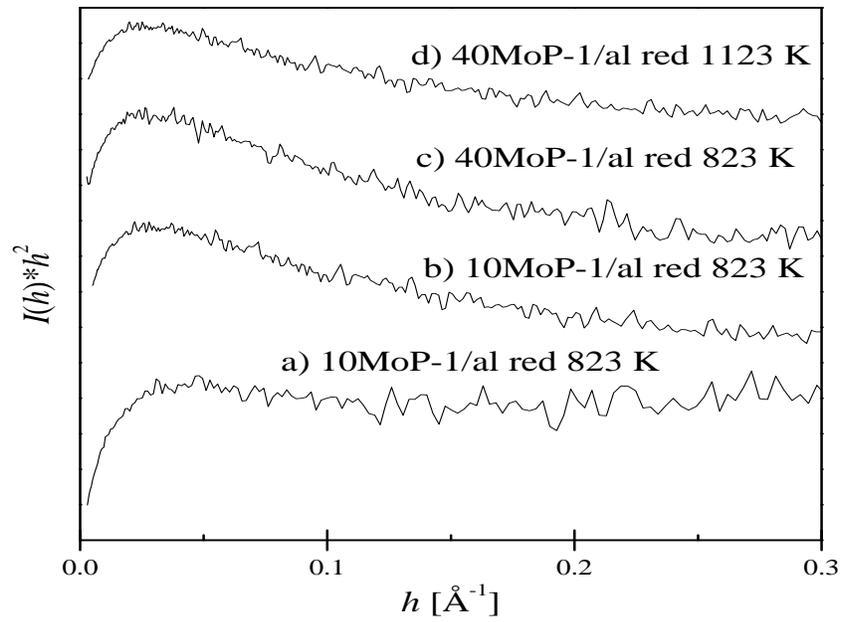


Figura 6.5.7 Gráficas de Kratky de la muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K.

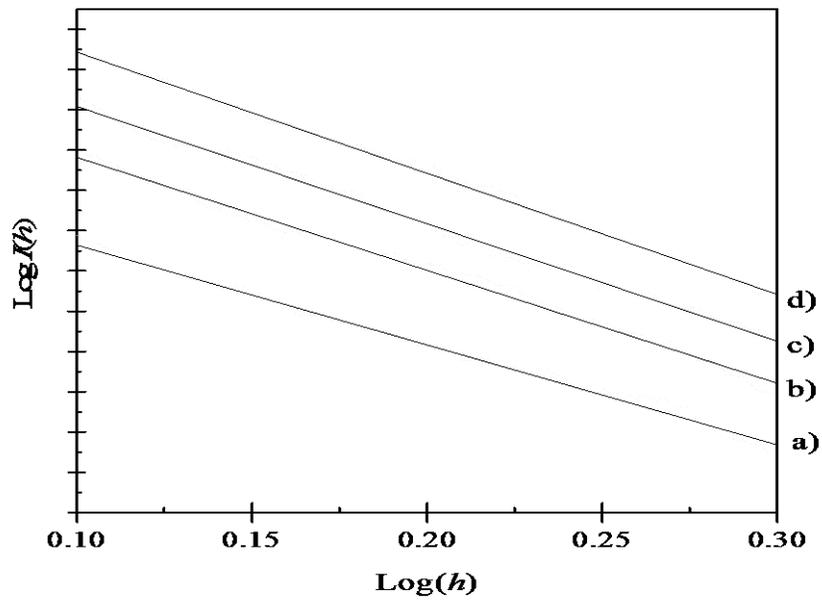


Figura 6.5.8 Gráficas de dimensión fractal de la muestras 10MoP-1/Al (a y b) y 40MoP-1/Al (c y d) reducidas a 823 (a y c) y 1123 K (b y d).

### 6.5.1.3 Evaluación catalítica

A partir de la ecuación C4a se calcularon las velocidades de reacción de HDS de DBT para las diferentes muestras utilizadas en esta sección y se reporta en la tabla 6.5.2.

**Tabla 6.5.2** Velocidades de reacción en HDS de DBT en formato continuo de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K con relación P/Mo=1. T = 553 K, P=3.4 MPa.

Muestra	Temperatura de reducción [K]	$R_{DBT} \times 10^{-9}$ [ $\text{Mol}_{DBT} (\text{g cat})^{-1} \text{s}^{-1}$ ]
10MoP-1/Al	823	7.76
10MoP-1/Al	1123	2.72
40MoP-1/Al	823	0.33
40MoP-1/Al	1123	0.67

### 6.5.1.4 Discusión

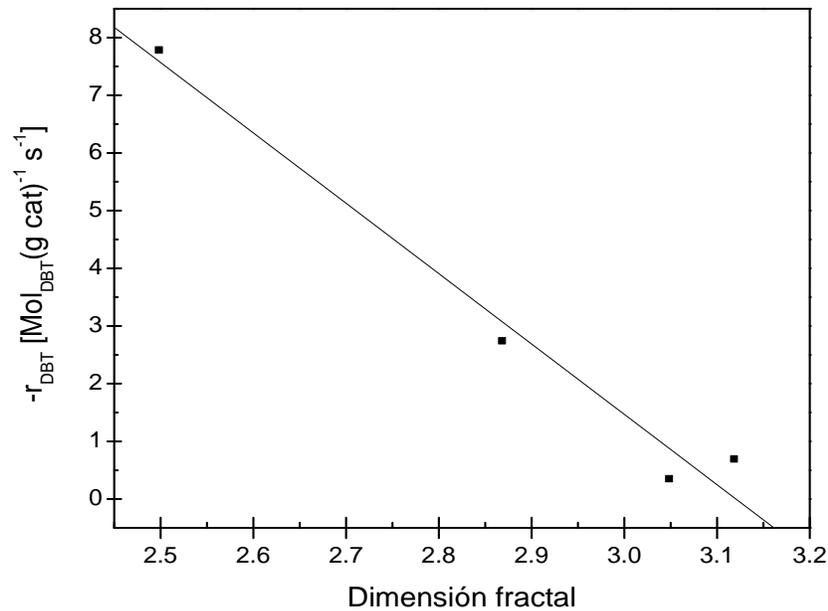
Bajas concentraciones de Mo y P (muestra 10MoP-1/Al) sobre alúmina no cristalina promueve la formación de la fase MoP que interactúa con el soporte. Las posiciones de los primeros picos de RDF en la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.5.2 a) y b), permanecen sin cambio con respecto a la temperatura de reducción, lo cual era lo esperado ya que estos picos corresponden a las distancias interatómicas de las unidades primarias de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , es decir, Al en posición tetraédrica y octaédrica. Sin embargo, las distancias O-O y Al-Al (segundos vecinos tabla 6.5.1) se volvieron mayores cuando la temperatura de reducción aumento, sugiriendo que el P o el Mo interactuó directamente con el oxígeno de la red. En este sentido, los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR de la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.5.3 a) y b) muestran patrones similares sin importar la temperatura de reducción lo que soporta que el ambiente local del aluminio que forma la red de alúmina permanece inalterado. Por el contrario, en la muestra 40MoP-1/Al no sólo se forman partículas de MoP, sino que también se forman especies de P ( $\text{AlPO}_4$ ) y especies de Mo (Mo metal). Los resultados de RDF (figura 6.5.2 c) y d) y NMR (figura 6.5.3 c) y d) mostraron que el P penetró en la red de alúmina y alteró la coordinación del átomo de Al. Por lo tanto las distancias

interatómicas de mayor alcance (segundos vecinos o mayores) son severamente perturbadas porque la inclusión del P en las capas externas de la red de alúmina cambió el ambiente de los átomos de aluminio que mediante una reacción de estado sólido forma  $\text{AlPO}_4$ . Además, dos tipos de átomos de aluminio con coordinación octaédrica se observaron, lo que concuerda con los resultados de RDF que sugieren que el aluminio con coordinación octaédrica cambia su ambiente químico con respecto a los segundos vecinos. En lo que respecta a los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR donde se atribuye una señal a la fase  $\text{AlPO}_4$  o más precisamente a  $\text{P}(\text{OAl})_4$  (figura 6.5.4 c) y d), es importante destacar que el pico es ancho (desde 4 hasta -33 ppm) por lo tanto no se puede descartar la presencia de algunas especies de  $(\text{PO}_4)^{3-}$  monomérico y polimérico. El rearrreglo de los átomos, establecido mediante los resultados de RDF y NMR, causa desde luego, la creación de defectos estructurales pero, un segundo efecto destaca: la inclusión del P en la red del soporte, causa que la superficie se enriquezca con Mo, es decir, en la superficie la relación de P/Mo decrece y por lo tanto se forman las fases MoP y Mo metálico. En este sentido, los resultados de XRD y  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR están completamente de acuerdo (figura 6.5.1 y 6.5.5). De hecho, los resultados de XRD muestran la presencia de Mo metal y de MoP en las dos muestras de 40MoP-1/Al reducido a 823 y 1123 K (figura 6.5.1 c) y d), no obstante, una medición de las cantidades relativas de cada fase no se puede realizar debido a que no se usaron estándares internos en las determinaciones. Sin embargo, se notó que mientras mayor fue la temperatura de reducción mayor fue la cantidad de MoP en la superficie. Es importante mencionar que los valores tan altos de desplazamiento químico en los espectros de  $^{95}\text{Mo}$  MAS-NMR destacan el carácter metálico de la fase MoP (figura 6.5.5); por lo tanto las frecuencias de resonancia en la especie Mo metal y MoP están determinadas por las interacciones entre el spin nuclear y las bandas de conducción metálicas. Mas precisamente los desplazamientos químicos ( $\delta$ ) en la figura 6.5.5 sin desplazamientos de Knight.

En síntesis, los resultados de XRD y NMR hacen evidente que cambios importantes se indujeron mediante la carga de Mo y P y la temperatura de reducción. En lo que respecta a la morfología de las partículas que contienen Mo y P en la superficie de la alúmina, los resultados de SAXS mostraron que principalmente se formaron partículas esféricas en todos los catalizadores (figura 6.5.7). Sin embargo, esas partículas difieren en su dimensión

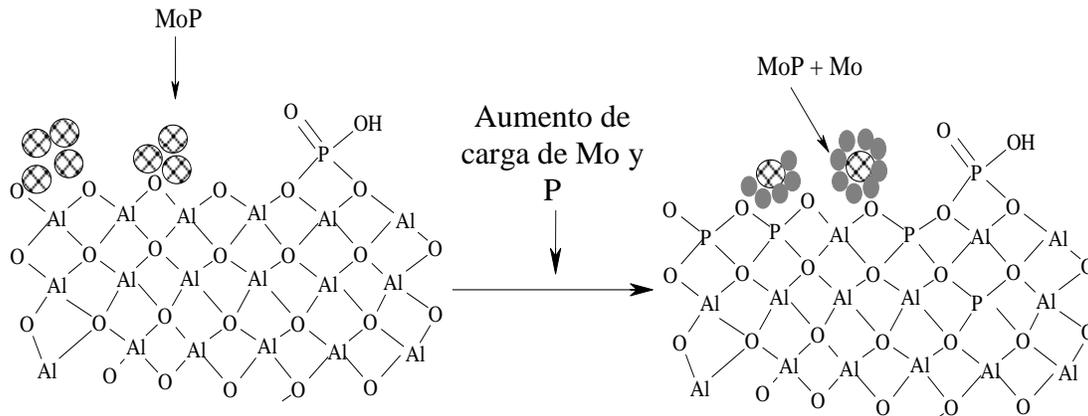
fractal la cual, en esta sección deberá ser entendida como la conectividad de las esferas. Si consideramos primeramente a la muestra 10MoP-1/Al podemos observar que la temperatura de reducción de 1123 K hace que obtengan valores de dimensión fractal altos lo cual indica que se forman partículas más compactas que cuando se reduce a 823 K. Por su parte, para la muestra 40MoP-1/Al, los valores de dimensión fractal son mayores que en la muestra 10MoP-1/Al sin importar la temperatura de reducción, además de que aumenta la dispersión de Mo en la superficie del soporte. Por lo tanto, el aumento en la dimensión fractal también está relacionada con la formación de Mo metálico en la superficie del soporte, es decir, partículas de MoP-Mo se formaron con una capa enriquecida con MoP y otra enriquecida con Mo metal. La presencia de partículas de Mo y MoP en la superficie de la alúmina promovieron alternativamente el bloqueo o el llenado de poros haciendo difícil la difusión de los reactantes químicos. En este contexto, los resultados de fisisorción de  $N_2$  son más ilustrativos al respecto. Las isothermas de la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.5.6 a) y b) son muy diferentes a las de la muestra 40MoP-1/Al (figura 6.5.6 c) y d). En esta última muestra es claro que adsorbe menor cantidad de  $N_2$  demostrando que los espacios vacíos disponibles para adsorción de  $N_2$  desaparecen cuando se incrementa la cantidad de Mo y P en el soporte. Estos resultados se interpretaron de manera sencilla si se considera que se mostraron los aspectos estructurales, en la muestra 40MoP-1/Al, donde se da la formación de  $AlPO_4$ , que es una fase más densa que la  $Al_2O_3$ . Además, a partir de los resultados de SAXS, es probable que una gran cantidad de Mo y P lleve a la formación de grandes partículas de Mo metal y MoP. Estas partículas bloquearon la entrada de los poros y al mismo tiempo generaron una microporosidad secundaria como se observó en la figura 6.3.8.

La diferencia de las dimensiones fractales afecta directamente la actividad catalítica como se observa en la figura 6.5.9, donde la velocidad de reacción es graficada como función de la dimensión fractal.



**Figura 6.5.9** Evolución de la velocidad de reacción en función de la dimensión fractal.

La evolución lineal de la velocidad de reacción con respecto a la dimensión fractal está relacionada con la dependencia de la actividad catalítica sobre los sitios encargados de retener y hacer reaccionar a las moléculas reactantes; la disponibilidad de sitios está determinada por el arreglo espacial de las partículas. Por ejemplo, el catalizador con mejor actividad en HDS es el que tiene la menor dimensión fractal revelando que partículas de MoP fractales están conectadas de tal manera que un máximo de defectos son creados y probablemente muchas de la partículas de MoP están disponibles para la reacción. Por el contrario, partículas de MoP rodeadas por partículas de Mo metal propicia la formación de partículas más densas con una pobre relación área/volumen; entonces la actividad catalítica es menor. La geometría fractal descrita antes se observa en la figura 6.5.10



**Figura 6.5.10** Esquema representativo de las especies soportadas en alúmina amorfa.

### 6.5.1.5 Conclusiones

Fases cristalinas de MoP,  $\text{AlPO}_4$  y Mo metálico dispersas en la superficie de la alúmina amorfa se identificaron mediante técnicas de SAXS, XRD y NMR. La naturaleza de las especies está determinada por la cantidad de Mo-P cargada al soporte y por la temperatura de reducción. Cuando mayor es la cantidad de Mo y P, mayor es la cantidad de P que se introduce a la red de la alúmina resultando en la formación de  $\text{AlPO}_4$  y como consecuencia, la concentración de Mo metal en la superficie de la alúmina aumenta. Por consiguiente la dimensión fractal varía conforme la relación Mo/MoP cambia. La menor actividad se obtuvo con los materiales con mayor dimensión fractal ya que en estos la relación área/volumen de la especies activas es menor que en las muestras con dimensión fractal menor.

### 6.5.2 Tamaños de partícula del MoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$

Los estudios encontrados respecto al efecto de la temperatura de reducción, indican que afecta el tamaño de las partículas de MoP y por tanto su dispersión y como concluimos en la sección anterior, la dimensión fractal también varía. Es importante resaltar que la síntesis de los fosfuros requiere de altas temperaturas que además de producir la formación

de la fase fosforada, también produjo sinterizado de las fases activas y del soporte; disminuir la temperatura de reducción supone que se evite el sinterizado de las partículas de MoP. Sin embargo, cuando se tienen bajas temperaturas de reducción es probable que no se logre reducir completamente las especies para formar fosfuro y que algo de Mo se conserve como óxido o como metal.

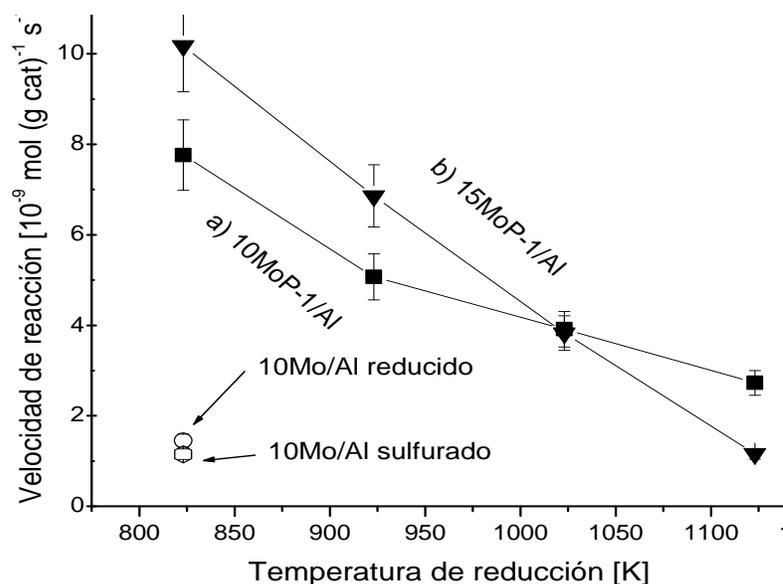
A partir de la idea expresada anteriormente y con la experiencia adquirida con los resultados de la sección anterior, en esta sección presentamos los resultados concernientes a la preparación de muestras de MoP con relación P/Mo=1 y reducidos con las mismas condiciones generales descritas en la sección 5.1 pero a diferentes temperaturas que van desde 823 hasta 1123 K. Los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción de HDS de DBT en continuo y caracterizados mediante XRD, HRTEM, fisisorción de N<sub>2</sub> y NMR. De acuerdo a los resultados obtenidos en secciones previas, las muestras seleccionadas fueron las que contiene teóricamente 9.9 % en peso de molibdeno (10MoP-1/Al) y la que contiene teóricamente 15 % en peso de Mo (15MoP-1/Al) ambas con relación P/Mo=1. La primera muestra fue escogida por ser la que mayor actividad catalítica mostró en los experimentos anteriores, y la segunda por ser la que presenta propiedades texturales muy similares a las del primero pero mostró actividad inferior en la reacciones previas; dado que la disminución en la temperatura de reducción tuvo un efecto positivo en la morfología y la distribución de la especies, el catalizador 15MoP-1/Al aportará valiosa información acerca de la actividad intrínseca de las partículas de MoP.

### 6.5.2.1 Evaluación catalítica

Los resultados de la actividad catalítica en la HDS de DBT en continuo se presentan en la figura 6.5.11. En esta figura se observa que la velocidad de reacción depende de la temperatura de reducción.

Si consideramos las temperaturas de reducción en 823 y 923 K podemos observar que la tendencia se invierte, es decir, ahora el catalizador 15MoP-1/Al presenta aproximadamente 20 % más actividad catalítica en la HDS de DBT que el catalizador 10MoP-1/Al (figura 6.5.11 a) y b). Cuando la temperatura de reducción es la 1023 K las velocidades de reacción son prácticamente las mismas para las dos muestras analizadas (10

% de error). Al comparar la velocidad de reacción de las muestras reducidas a 1123 K se observa que el catalizador 10MoP-1/Al es más activo que el catalizador 15MoP-1/Al que coincide con nuestros resultados de la sección 6.3.1.



**Figura 6.5.11** Evolución de la velocidad de reacción con respecto a la temperatura de reducción en la HDS de DBT a 553 K y 3.4 MPa.

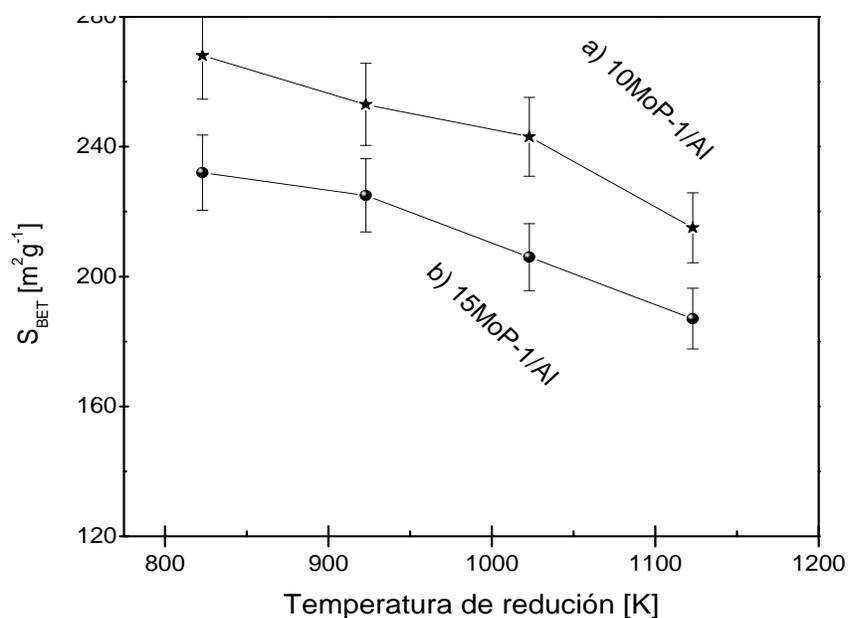
Adicionalmente, en la figura 6.5.11 se muestran la velocidad de reacción calculadas para la muestra 10Mo/Al en estado parcialmente reducido y en estado sulfurado. Si comparamos la velocidad de reacción de la muestra sulfurada con la velocidad de reacción de la muestra 10MoP-1/Al reducida a 1123 K podemos observar que el fosforo tiene dos veces más actividad que el sulfuro del mismo contenido de Mo, lo cual confirma el resultado que se obtuvo en el reactor por lotes (sección 6.3).

Los productos de HDS de DBT fueron principalmente bifenil (85 %) y en menor medida 1,2,3,4-tetrahidrodibenzotiofeno y ciclohexilbenceno a ~15 % de conversión. Prácticamente se observó la misma selectividad en todos los catalizadores, lo cual sugiere que no existe efecto de la temperatura de reducción o de la carga de Mo y P sobre la selectividad en la reacción a 15 % de conversión.

### 6.5.2.2 Fisisorción de N<sub>2</sub>

Independientemente de la temperatura de reducción o de la carga de Mo y P, todas las isothermas de adsorción-desorción tuvieron forma IV (clasificación de la IUPAC) con histéresis H3 que es indicativo de la presencia de mesoporos de forma cilíndrica.

Como ya reportamos antes, el soporte muestra un volumen de poro de ( $V_P$ ) de 0.94, área superficial ( $S_{BET}$ ) de  $304 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y diámetro promedio de poro calculado por el método de BJH de  $78 \text{ \AA}$ . La  $S_{BET}$  de la muestras reducidas a diferentes temperaturas para el catalizador 10MoP-1/Al están en el dominio de  $215\text{-}268 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  y para el catalizador 15MoP-1/Al en el rango  $187\text{-}232 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  (figura 6.5.12). Tendencias similares se observaron para el volumen de poro (rango entre  $48$  y  $55 \text{ cm}^3\text{g}^{-1}$ ) y para el diámetro promedio de poro (entre  $66$  y  $70 \text{ \AA}$ ).



**Figura 6.5.12**  $S_{BET}$  versus la temperatura de reducción para los catalizadores de MoP/Al.

Los resultados obtenidos sugieren que el contenido de Mo modifica las propiedades texturales del catalizador resultante probablemente mediante el bloqueo de poros. Sin embargo, la temperatura de reducción no cambia de manera importante las propiedades texturales. Efectos importantes debido al sinterizado del soporte no se observaron debido probablemente a que el soporte se calcinó previamente a  $1173 \text{ K}$ . Las altas temperatura de

reducción podrían producir sinterizado y crecimiento de las partículas de MoP y en tal caso, las partículas podrían bloquear los poros del soporte. Sin embargo, todos los materiales obtenidos presentaron propiedades texturales útiles para reacciones de HDS [36].

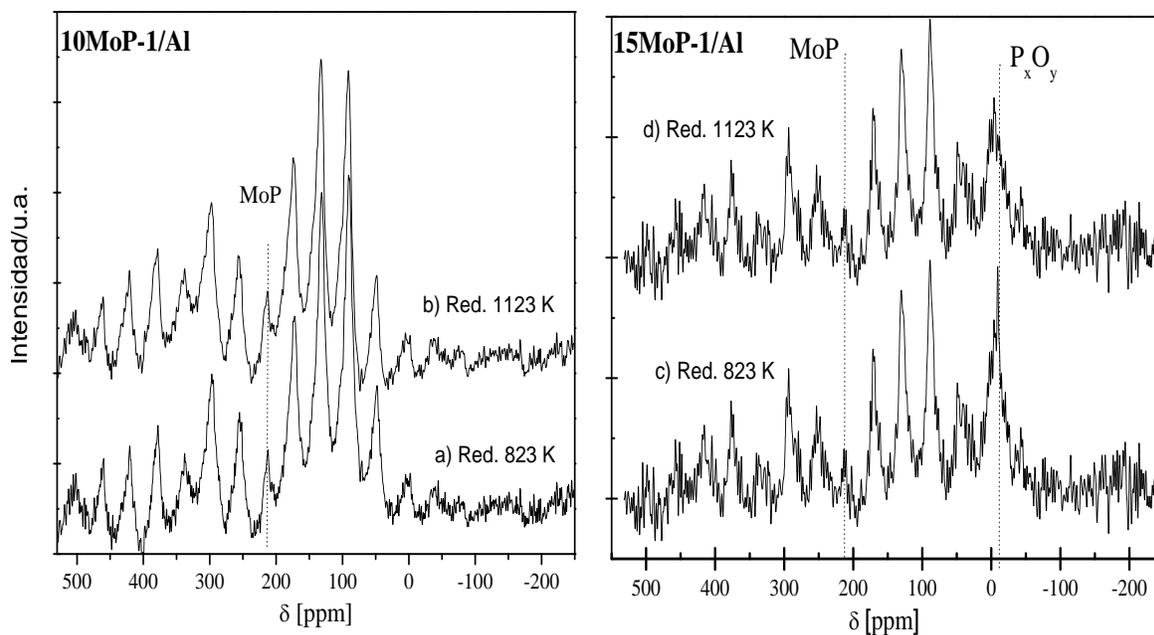
### 6.5.2.3 XRD

Nuevamente, los difractogramas para estas muestras, independientemente de la temperatura de reducción, no mostraron los picos característicos de la fase MoP ni de ninguna otra especie. Esto sugiere que las partículas de MoP se encuentran bien dispersa y que tienen tamaños promedios menores a los 5 nm. Por carecer de sentido el presentar nuevamente una serie de difractogramas, los espectros obtenidos no se presentan aquí.

### 6.5.2.4 NMR

#### <sup>31</sup>P-MAS NMR

Los espectros de las muestras reducidas a 823 y 1123K para los catalizadores 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al presentan en la figura 6.5.13. En todas las muestras se observó el pico anisotrópico distintivo de la fase MoP (213-214 ppm) como se reportó por otros autores [13]. Esto sugiere que la fase MoP soportada en alúmina se formó desde temperaturas tan bajas como 823 K. Esto concuerda con el perfil de TPR obtenido para la muestra sin soporte (figura 6.1.2) que de acuerdo a la interpretación, las partículas más pequeñas de MoP se empiezan a reducir desde los 700 K. Para el caso de la muestra 10MoP-1/Al no se pueden resolver los picos característicos de los fosfatos (figura 6.5.13 a y b), esto se debe a que muy cerca del desplazamiento químico igual a cero también se tienen bandas de giro debidas al MoP y esto complica la detección de los fosfatos. Sin embargo, en secciones precedentes ya se comentó que la presencia de fosfatos es posible en la muestra 10MoP-1/Al reducida a 1123K.

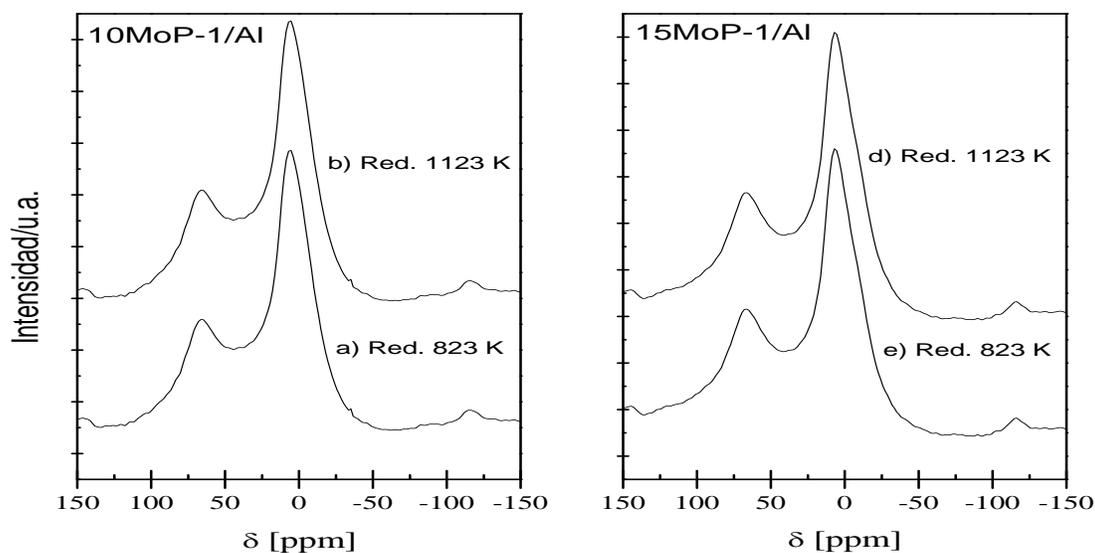


**Figura 6.5.13** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para las muestras de MoP soportadas en alúmina reducidas a: 823 K (a y c) y 1123 K (b y d).

Para el caso de la muestra 15MoP-1/Al se evidenció la presencia de fosfatos (figura 6.5.13 c) y d), ya que en ésta se resolvió un pico anisotrópico en -9 ppm que es característico de los fosfatos. La presencia de fosfatos es más evidente en el espectro de la muestra 15MoP-1/Al reducida a 823 K (figura 6.5.13 c). Estos resultados sugieren que a bajas temperaturas la reducción de los fosfatos fue incompleta; lo anterior también implica que cierta cantidad de Mo estuvo parcialmente reducida pero sin formar MoP. Como ya hemos mencionado en distintas ocasiones los fosfatos se identificaron por otros autores en la síntesis de fosfuros metálicos [13, 27]. Como se explicó con anterioridad, los espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para el fosfuro de MoP son complejos ya que se trata del espectro de una fase que tiene estructura hexagonal y por lo tanto muestra anisotropía importante. En tales estructuras, átomos como el P tienen diferentes ambientes químicos locales. El espectro de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para el MoP másico y soportado en sílica ya se estudió previamente por Oyama y colaboradores [13]. Teniendo en mente los resultados reportados por otros y los obtenidos en ésta sección, se concluyó que el soporte en el catalizador de MoP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  no modifica de manera importante la estructura del MoP. El ambiente químico del P en el MoP soportado en alúmina no fue diferente al que tendría en el MoP sin soporte (figura 6.3.11).

### $^{27}\text{Al}$ -MAS NMR

La figura 6.5.14 muestra los espectros de  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR para las dos muestras usadas en esta sección reducidas a 823 y 1123 K. Independientemente de la temperatura de reducción o de la carga de Mo, todos los espectros muestran 2 picos isotrópicos a 65 y 5 ppm asignados a Al en ambiente de oxígeno en coordinación tetraédrica y octaédrica respectivamente. Los espectros obtenidos fueron muy similares al obtenido para el soporte (figura 6.3.14). Es importante mencionar que la técnica de NMR nos permite obtener señales de átomos de Al formando la estructura medular del soporte, por lo tanto podemos establecer que el MoP no penetra en la red cristalina del soporte independientemente de la concentración o de la temperatura de reducción. Como era de esperarse el P no reaccionó con el Al para formar  $\text{AlPO}_4$ .



**Figura 6.5.14** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para las muestras de MoP soportadas en alúmina reducidas a: 823 K (a y c) y 1123 K (b y d).

Sólo el catalizador 15MoP-1/Al tiene una concentración de fósforo de 4.8 % en peso. De acuerdo a secciones precedentes la fase  $\text{AlPO}_4$  solo fue detectada en materiales con concentración mayor a 6.4 %.

En conclusión, la fase MoP se detectó mediante NMR en todos los catalizadores usados en esta sección. Pero en los catalizadores reducidos a 823 también se detectaron fosfatos, sobre todo en el catalizador 15MoP-1/Al reducido a 823 K.

#### 6.5.2.5 HRTEM

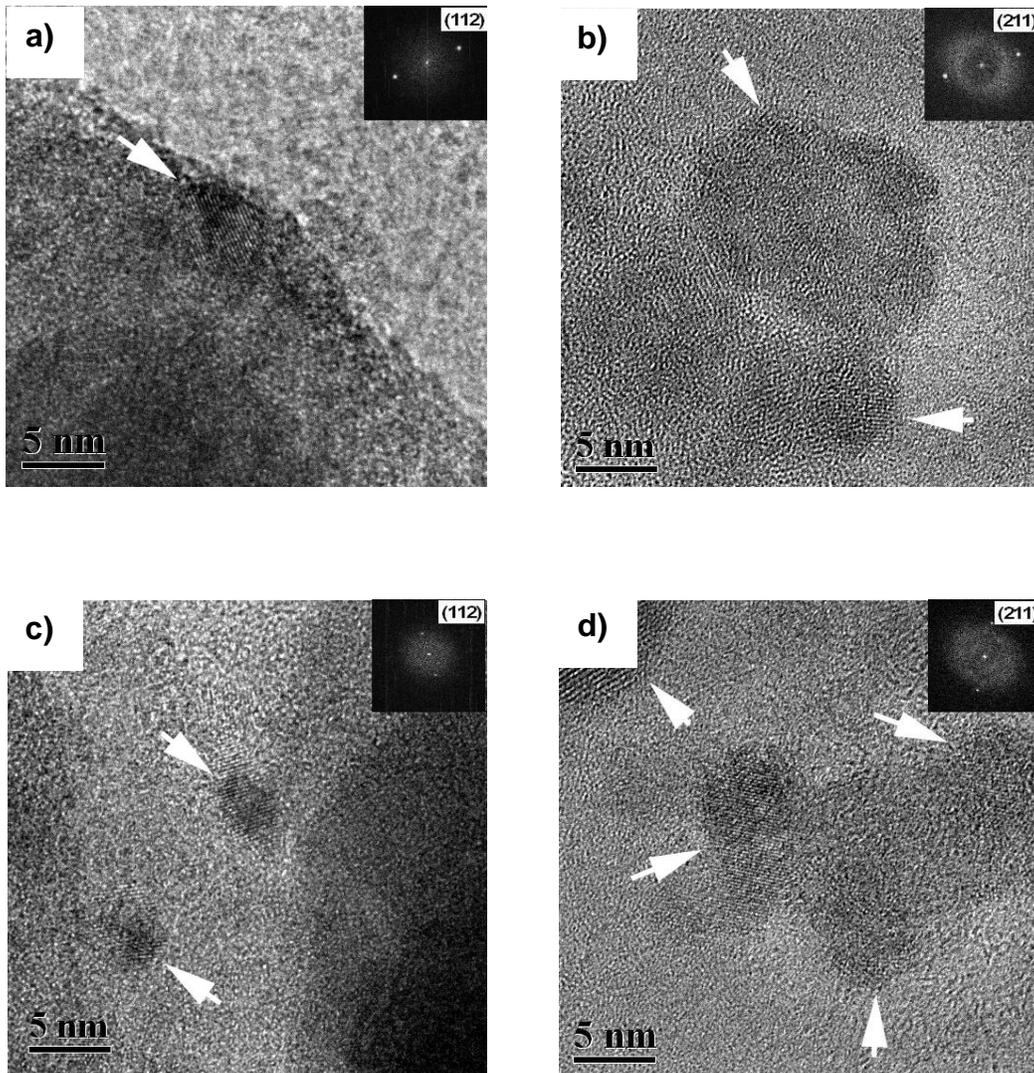
La figura 6.5.15 muestra imágenes digitales de las muestras 10MoP-1/Al y 15MoP-1/Al reducidas a 823 y 1123 K obtenidas mediante la técnica de HRTEM. La figura anterior muestra que las partículas de MoP son estructuralmente uniformes y consisten de cristales bien definidos. La fase MoP se identificó mediante la difracción de electrones y la transformada de Fourier (FFT). Las micrografías de la muestra 10MoP/Al reducidas a 823 y 1123 K (figura 6.5.15 a) y b) muestran partículas con distancia interplanar de 1.139 y 1.001 Å respectivamente. Las micrografías de la muestra 15MoP/Al reducidas a 823 y 1123 K (figura 6.5.15 a) y b) muestran partículas con distancias interplanar de 1.141 y 1.008 Å respectivamente. Estas determinaciones están muy cercanas a los valores de 1.136 y 1.001 Å que corresponden a los valores reportados para los planos (112) y (211) de la fase MoP (JCPDS 24-0771). Aunque las partículas de MoP se observaron en varias orientaciones, no podemos concluir acerca de algún efecto de la temperatura de reducción o de la carga de Mo sobre la orientación de las partículas de MoP.

Varias micrografías ya se presentaron para el MoP soportado [9, 44]; y en todos los casos los autores coinciden en que se trata de partículas de forma esferoidal. Otros autores simplemente han asumido que las partículas de los fosfuros tienen forma esférica [1, 13, 14, 22, 27, 29, 32]. En esta sección se pudo observar que las partículas de MoP tienen forma circular o en términos generales esférica lo que coincide con otros autores [9, 44].

La figura 6.5.15 muestra 4 micrografías de las muestras usadas en esta sección que representan de manera adecuada las observaciones generales obtenidas a partir de la técnica de HRTEM.

A partir de las imágenes de HRTEM, se observó que para la muestra 10MoP-1/Al (figura 6.5.15 a) y b), la temperatura de reducción afecta principalmente el tamaño de partícula (tabla 6.5.3). El efecto térmico en la muestra 15MoP-1/Al afecta no sólo el tamaño de partícula sino que también la aglomeración de las mismas. Mientras que la figura

6.5.15 d (15MoP-1/Al reducido a 1123 K) muestra un conjunto de partículas aglomeradas, la figura 6.5.15 c) (15MoP-1/Al reducido a 823 K) muestra partículas de menor tamaño y aisladas o con mayor distancia entre ellas.



**Figura 6.5.15** Espectros de  $^{31}\text{P}$  MAS-NMR para la muestra 10MoP-1/Al (arriba) y la muestra 15MoP-1/Al a: 823 K (a y c) y 1123 K (b y d). Las imágenes internas muestran el patrón de difracción para los planos (112) y (211) de acuerdo al archivo JCPDS 24-0771

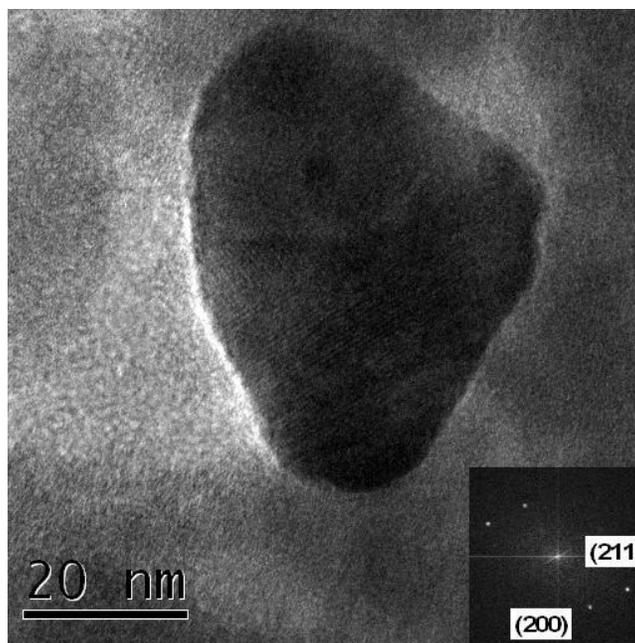
La tabla 6.5.3 resume los tamaños de partículas promedio calculados con una serie de micrografías para cada una de la muestras. Como podemos observar en tal tabla, el promedio tamaños de partícula es una función de la temperatura de reducción, siendo el menor tamaño de partícula para las muestras con menor temperatura de reducción.

Las nanopartículas de mayor tamaño se observaron en los catalizadores reducidos a 1123 K esto implica que la fase MoP tiende a formar partículas más pequeñas (tabla 6.5.3) cuando se reduce a 823 K, es decir, en los catalizadores reducidos a 1123 K una parte de la fase activa se pierde como una consecuencia de la formación de aglomerados.

**Tabla 6.5.3** Promedio de los tamaños de partículas en observadas mediante HRTEM para las distintas muestras de MoP/Al reducidas a distintas temperaturas. Adicionalmente se observan las fases detectadas en cada muestra mediante NMR y difracción de electrones.

Muestra	Temperatura de reducción [K]	Tamaño de partícula promedio [nm]	Fase detectada
10MoP-1/Al	823	3.0	MoP, Mo <sup>0</sup>
10MoP-1/Al	923	3.6	MoP
10MoP-1/Al	1023	4.1	MoP
10MoP-1/Al	1123	4.3	MoP
15MoP-1/Al	823	3.0	MoP, P <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , Mo <sup>0</sup> traces
15MoP-1/Al	923	4.7	MoP
15MoP-1/Al	1023	6.5	MoP
15MoP-1/Al	1123	8.7	MoP

En correspondencia con los resultados de NMR, los patrones de difracción mostraron la existencia de la fase MoP en todos los catalizadores. Sin embargo, en las muestras reducidas a 823 K pudimos observar una serie de partículas con forma de triángulo truncado que difiere en gran medida a la morfología observada para las partículas de MoP (figura 6.5.16). Con base en el patrón de difracción, se pudo determinar las distancias interplanares de esta partícula las cuales fueron de 1.597 y 1.295 Å que corresponden al plano (200) y (211) respectivamente del Mo metálico con estructura cúbica (JCPDS 04-0809). Este resultado sugiere que la temperatura de 823 K fue insuficiente para reducir las especies completamente y producir MoP.



**Figura 6.5.16** Imagen digital de HRTEM de una partícula en la muestra 15MoP-1/Al reducida a 823 K. LA figura interior muestra el patrón de difracción para los planos (200) y (211) del Mo metálico con estructura cúbica (JCPDS 04-0809).

La detección de Mo reducido concuerda con los resultados de NMR donde se detectó la presencia de fosfatos sin reducir sobre todo en las muestras reducidas a 823 K. Análisis sobre micrografías de las muestras reducidas a 923, 1023 y 1123 K no revelaron la presencia de  $\text{Mo}^0$ ; lo cual concuerda con nuestra suposición de que el Mo metal solo está presente en soportes con reducción incompleta. En este contexto, concluimos que el Mo metal está presente en la superficie del catalizador debido a las bajas temperaturas de reducción. Sin embargo, la cantidad exacta de  $\text{Mo}^0$  no se calculó.

EFTEM también se aplicó en esta sección con la misma idea que en las secciones 6.3.7 y 6.4.6. Los resultados mostraron que, independientemente de la temperatura de reducción, el fósforo no se dispersa de manera independiente al Mo, sino que siempre está en la vecindad de las moléculas de Mo y/o MoP como sugerimos anteriormente. Es probable que durante el proceso de calcinación o el de reducción el fósforo migre en la superficie del soporte (como fosfato o como  $\text{PH}_3$  según el proceso) mediante difusión superficial en busca de equilibrio termodinámico; este fenómeno se provocó por la temperatura del proceso. Los átomos de Mo son metales del grupo 6B y son capaces de donar hasta 6 electrones de su capa de valencia de tal manera que el compuesto oxidado

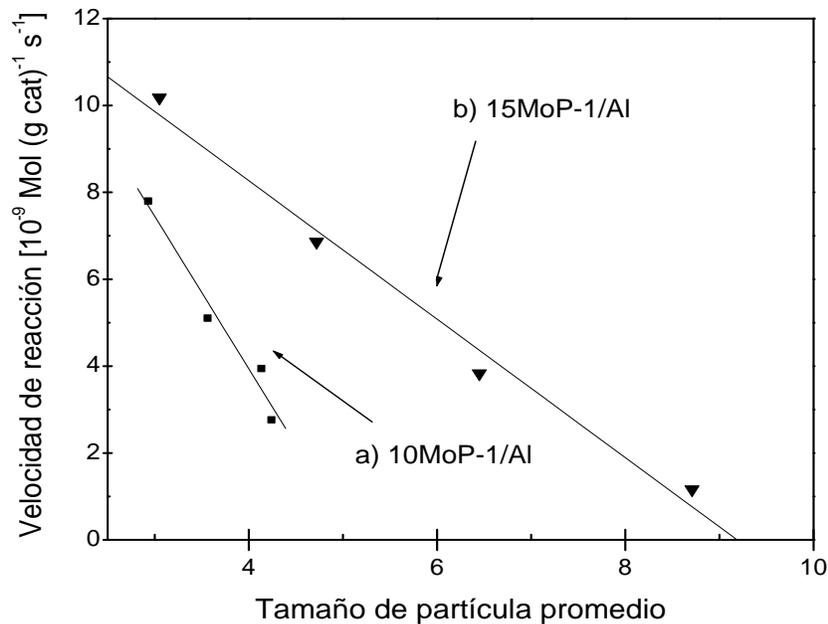
más estables son el  $\text{MoO}_3$ . El fósforo y los fosfatos ( $\text{P}_x\text{O}_y$ ), tienen afinidad electrónica importante, por lo tanto siempre buscarán la estabilidad mediante la reacción con compuestos o elementos capaces de donar electrones. Lo anterior sugiere que los átomos de Mo y P buscaran la estabilidad mediante difusión en la superficie del soporte hasta encontrar su contraparte electrónica.

#### 6.5.2.6 Discusión

La actividad catalítica de las muestras se evaluó mediante la reacción de HDS de DBT en continuo a 553 K y 3.4 MPa. Cuando la temperatura de reducción aumenta, la velocidad de reacción decrece. Este comportamiento concuerda con la evolución en el tamaño de partícula de cada una de las muestras (figura 6.5.17).

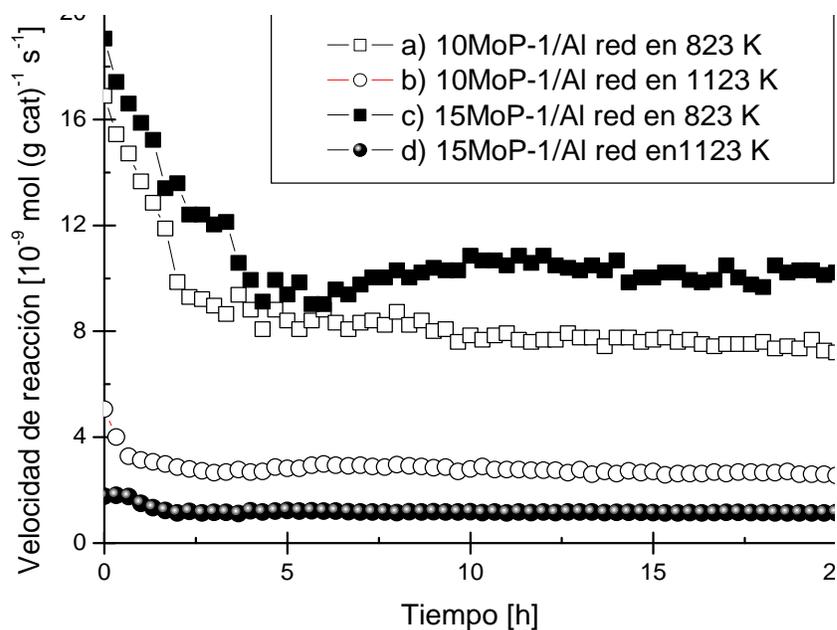
Partículas de forma esferoidal se observaron en todas las muestras reducidas desde 823 K hasta 1123 K. Sin embargo, estas partículas difieren principalmente en el tamaño (tabla 6.5.3). Este cambio en el tamaño de partícula fue debido principalmente a efectos de sinterizado debido a la temperatura de reducción utilizada. Las partículas más grandes se obtuvieron cuando la temperatura de reducción fue la mayor. En este sentido, también observamos que la carga de Mo-P también modifica el tamaño de partícula. La muestra 15MoP-1/Al mostró las partículas más grandes entre todas las muestras observadas en esta sección.

Mediante difracción de electrones, detectamos la presencia de partículas de Mo metal sobre todo en las muestras reducidas a 823 K. Coincidentemente, las muestras reducidas a 823 K también mostraron la actividad mayor en la HDS de DBT. Esto sugiere que la presencia de Mo reducido a 823K fue el encargado de la actividad catalítica en los catalizadores reducidos a tal temperatura. Con esta idea se preparó un catalizador con el mismo contenido de molibdeno que la muestra 10MoP-1/Al. Sin embargo, los resultados mostraron que el catalizador con 9.9 % en peso de Mo sin fósforo (10Mo/Al) reducido a 823 K tiene 6 veces menos actividad catalítica que el catalizador con P reducido a la misma temperatura (10MoP-1/Al). Este resultado indica que el Mo reducido a 823 K no fue el encargado de la actividad catalítica en los catalizadores reducidos a la misma temperatura .



**Figura 6.5.17** Evolución de la velocidad de reacción con respecto al tamaño de partícula promedio para los catalizadores de MoP soportados en alúmina reducidos a diferentes temperaturas (823-1123 K). La reacción se llevó a cabo a 553 K y 3.4 MPa.

El catalizador 10MoP-1/Al reducido a 1123 K mostró 2 veces más actividad que un catalizador de sulfuro de molibdeno con el mismo contenido de Mo. Sin embargo cuando la temperatura de reducción fue 823 K, el catalizador con base en fósforo fue 6 veces más activo que el catalizador con base en sulfuro. Este resultado coincide con el reportado por Phillips y colaboradores [9]. Estos autores reportaron que el catalizador con base en fósforo de Mo fue 4 veces más activo que su contraparte sulfuro en la reacción de HDS de DBT después de 150 h de reacción. Sin embargo, Phillips y colaboradores [9] observaron que la actividad de catalizador de MoP aumenta con respecto al tiempo durante 150 horas de reacción. Por el contrario, nuestros resultados mostraron que el catalizador de MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es completamente estable durante la reacción de HDS de DBT a 553 K y 3.4 MPa después de 20 horas de reacción (figura 6.5.18).



**Figura 6.5.18** Evolución de la Conversión de DBT con respecto al tiempo para los catalizadores de MoP soportados en alúmina reducidos a diferentes temperaturas (823-1123 K). La reacción se llevó a cabo a 553 K y 3.4 MPa.

Existe una correlación lineal entre la velocidad de reacción y el tamaño de partícula promedio obtenido para los diferentes catalizadores reducidos a diferentes temperaturas. Otros autores sugirieron una correlación entre la actividad y el tamaño de partícula de los fosfuros. Por ejemplo, Clark y colaboradores [1] sugieren que la actividad en HDS se atribuye a partículas nanométricas bien dispersas de aproximadamente 1.2 nm. En este sentido, encontramos que el tamaño de partícula (y la dispersión) fueron determinantes en la actividad en HDS de DBT. Cuando se reduce a 823 K se obtuvieron partículas de MoP más pequeñas; cuando las partículas son de menor tamaño, se cuenta con mayor cantidad de sitios de borde y disponibles para actuar como sitios activos. Esta misma interpretación ayudará a explicar la mejor actividad del MoP con respecto al MoS<sub>2</sub>. Las partículas de MoP mostraron morfología esférica la cual difiere con la forma hexagonal del MoS<sub>2</sub>; teóricamente en una partícula esférica se cuenta con más sitios disponibles para reacción.

La muestra con mayor contenido de Mo-P (15MoP-1/Al) reducida a 823 K mostró la mejor actividad catalítica sobre todos los demás evaluados en esta sección. Si comparamos el tamaño promedio de partícula de la muestra 15MoP-1/Al reducida a 823 K con respecto a la muestra de bajo contenido de Mo-P (10MoP-1/Al) reducida a la misma

temperatura podremos notar que son a grandes rasgos muy similares (tabla 6.5.3). Con esta idea normalizamos las actividades de las muestras mencionadas con base en gramos de Mo. Las actividades de los catalizadores 15MoP-1/Al y 10MoP-1/Al fueron 6.78 y 7.84 mol (g de Mo)<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> x 10<sup>-10</sup> respectivamente. Esto indica que a la actividad intrínseca de las partículas de MoP en el catalizador 10MoP-1/Al fueron 15 % más activas que en 15MoP-1/Al. Esto se explica si consideramos que en el catalizador 15MoP-1/Al se observó un mayor grado de agregación en las nanopartículas de MoP debido a la carga de Mo y P. Esto indica que la distribución de mayores cantidades de Mo y P sobre la misma área superficial induce a la formación de agregados de MoP de manera más recurrente que un catalizador con menor cantidad de Mo y P. En tal caso, dos partículas de MoP cercanas podrían bloquear mutuamente sus sitios activos y mostrar menor actividad intrínseca que dos partículas aisladas.

#### 6.5.2.7 Conclusiones

Los catalizadores de MoP soportados en alúmina se prepararon mediante flujo de hidrógeno con temperaturas de reducción tan bajas como 823 K. El método de preparación empleado, nos lleva a obtener nanopartículas de MoP con tamaños promedio de ~3 nm las cuales fueron altamente activas en HDS de DBT. Los catalizadores de MoP preparados a baja temperatura fueron altamente dispersos y esto explica su mayor actividad en las reacciones de HDS de DBT. La baja temperatura de reducción indujo la reducción incompleta del Mo y los fosfatos. Sin embargo, la fase MoP se identificó mediante NMR y difracción de electrones. La muestra 15MoP-1/Al reducida a 823 K mostró la actividad más alta por gramo de catalizador. La muestra 15MoP-1/Al reducida a 1123 K mostró la menor actividad intrínseca debido probablemente a la formación de agregados.

Por su parte, la muestra 10MoP-1/Al reducida a 823 K con partículas de ~3 nm mostró 5 veces más actividad que un catalizador de Mo sulfurado y soportado en alúmina que contiene la misma cantidad de Mo. Este resultado pone nuevamente de manifiesto la aplicación potencial del MoP como catalizador de hidrotratamiento.

## 7 Resumen de conclusiones

Como ya hemos concluido prácticamente en cada una de las secciones expuestas anteriormente lo que continúa en un resumen de las conclusiones expuestas con anterioridad.

- Se sintetizó fosfuro Mo másico con alto grado de pureza mediante la reducción de fosfato de Mo con fórmula probable de  $\text{MoPO}_{5.5}$ . El flujo de hidrógeno necesario para formar la fase MoP es de  $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} (\text{g precursor})^{-1}$ . La eliminación de agua en la reducción fue un factor determinante en la temperatura de reducción. Por su parte la temperatura de reducción también juega un papel importante en las fases formadas y sobre todo en los tamaños de partículas.

- MoP soportado en alúmina se preparó de manera satisfactoria mediante reducción a 1123 K. Sin embargo, las especies de Mo y P formadas dependen de la concentración de Mo y P utilizada en la síntesis. Además de la fase MoP, también se encontraron fosfatos monoméricos y poliméricos; cuando la concentración de P excede de ~6.5 % en peso, se observó la formación de  $\text{AlPO}_4$ . La distribución espacial y la morfología de estas fases son importante y se esquematizó en la sección 6.3.8.

- MoP soportado en alúmina se preparó satisfactoriamente a partir de varias relaciones de P/Mo. La fase MoP se detectó en todos los materiales sin importar la relación P/Mo utilizada en la síntesis. Sin embargo, algunos fosfatos y  $\text{AlPO}_4$  se detectó sobre todo en los materiales con relación  $\text{P/Mo} \geq 2$ . El contenido de P afecta en las propiedades catalíticas en los catalizadores de MoP. Los catalizadores con relación inicial de  $\text{P/Mo}=1$  y 1.1 reducidos a 1123K mostraron la mejor actividad catalítica en la HDS de DBT. De acuerdo a los resultados de caracterización, el exceso de P se encontró alrededor de las partículas de MoP y bloqueó el acceso a los sitios catalíticos de tal manera que relaciones de P/Mo mayores 1.1 produce catalizadores con actividad catalítica relativamente inferior.

- Fases cristalinas de MoP,  $\text{AlPO}_4$  y Mo metálico dispersas en la superficie de la alúmina amorfa se identificaron mediante técnicas de SAXS, XRD y NMR. La naturaleza de las especies está determinada por la cantidad de Mo-P cargada al soporte y por la temperatura de reducción. La actividad catalítica en HDS de DBT se correlacionó con la

dimensión fractal de estos materiales. Tal propiedad fue modificada mediante la carga de Mo-P y con la temperatura de reducción utilizada.

▪ Los catalizadores de MoP soportados en alúmina se prepararon mediante reducción con flujo de hidrógeno desde temperaturas de tan bajas como 823 K. El método de preparación empleado, nos lleva a obtener nanopartículas de MoP con tamaños promedio de ~3 nm. A pesar de que la baja temperatura de reducción produce una reducción incompleta de todo el Mo y P disponible, la disminución del tamaño de partícula del MoP mejora de manera importante la actividad catalítica de este fosforo. A pesar de que en todo momento se observaron propiedades catalíticas alentadoras del MoP siendo las más destacadas la muestras reducidas a 823 K. Por ejemplo, la muestra 10MoP-1/Al mostró 5 veces más actividad que un catalizador de Mo sulfurado que contiene la misma cantidad de Mo.

Finalmente, podemos concluir que el catalizador de MoP soportado en alúmina comercial puede ser, en la medida que sea desarrollado, un catalizador capaz de participar en reacciones a mayor escala para procesos de hidrotratamiento catalítico.

## 8 Bibliografía

1. Clark P. A., Oyama S. T. *J. Catal.* **218**(2003) 409.
2. Oyama S. T. *J. Catal.* **216**(2003) 343.
3. Zuzaniuk V., Prins R. *J. Catal.* **219**(2003) 85.
4. Stinner C., Prins R., Weber Th. *J. Catal.* **219**(2003) 85.
5. Iwamoto R., Grimblot J. *Adv. Catal.* **44**(2000) 417.
6. Robinson W. R. A. M., van Gestel J. N. M., Korányi T. I., Eijsbouts S., van der Kraan A. M., Van Veen J. A. R., de Beer V. H. J. *J. Catal.* **161**(1996) 539.
7. Clark P., Li W., Oyama T. *J. Catal.* **200**(2001) 140.
8. Oyama S.T., Clark P., Teixeira da Silva V. L S., Lede E. J., Requejo F.G.J. *J. Phys. Chem. B* **105**(2001) 4961.
9. Phillips D. C., Sawhill S.J, Self R., Bussell M. E., *J. Catal.* **207**(2002) 266.
10. Zuzaniuk V., Stinner C., Prins R., Weber Th. *Studies in surface Science and Catalysis* 143 (2002) 247.
11. Li W., Dhandapani B., Oyama S.T. *Chem. Lett.* **3**(1998) 207.
12. Stinner C., Prins R., Weber Th. *J. Catal.* **191**(2000) 438.
13. Clark P., Wang X., Oyama S. T. *J. Catal.* **207**(2002) 256.
14. Clark P., Wang X., Deck P., Oyama S. T. *J. Catal.* **210**(2002) 116.
15. Wu Z., Sun F., Wu W., Feng Z., Liang C., Wei Z., Li C. *J. Catal.* **222**(2004) 41.
16. Lui P., Rodriguez J. A. *Catal. Lett.* **91**(2003) 247.
17. Stinner C., Prins R., Weber Th. *J. Catal.* **202**(2001) 187.
18. Sun F., Wu W., Wu Z., Guo J., Wei Z., Yang Y., Jiang Z., Tian F., Li C. *J. Catal.* **228**(2004) 298.
19. Wang X., Clark P., Oyama S. T. *J. Catal.* **208**(2002) 221.
20. Stinner C., Tang Z., Haouas M., Weber Th., Prins R. *J. Catal.* **208**(2002) 456.
21. Oyama S. T., Wang X., Requejo F. G., Sato T., Yoshimura Y. *J. Catal.* **209**(2002) 1.
22. Oyama S. T., Wang X., Lee Y.-K., Bando K., Requejo F. G. *J. Catal.* **210**(2002) 207.

23. Korányi T. I. *Appl. Catal. A: Gen.* **239**(2003) 253.
24. Oyama S. T., Wang X., Lee Y.-K., Chun W.-J. *J. Catal.* **221**(2004) 263.
25. Layman K. A., Bussell M. E. *J. Phys. Chem. B* **108**(2004) 10930.
26. Wang A., Ruan L., Teng Y., Li X., Lu M., Ren J., Wang Y., Hu Y. *J. Catal.* **229**(2005) 314.
27. Sawhill S. J., Layman K. A., Van Wyk D. R., Engelhard M. H., Wang Ch., Bussell M. E. *J. Catal.* **231**(2005) 300.
28. Egorova M., Prins R. *J. Catal.* **241**(2006) 162.
29. Yang S., Liang C., Prins R. *J. Catal.* **237**(2006) 118.
30. Shu Y., Lee Y.-K., Oyama T. *J. Catal.* **236**(2005) 112.
31. Lee Y.-K., Oyama T. *J. Catal.* **239**(2006) 376.
32. Lee Y.-K., Shu Y., Oyama S. T. *Appl. Catal. A: Gen.* **316**(2007) 160..
33. Nagai M., Fukiage T., Kurata S. *Catal. Today* **106**(2005) 201.
34. Girgis M. J., Gates B. C. *Reviews, Ind. Eng. Chem. Res.* **30**(1991) 2021.
35. Whitehurst D.D., Isoda T., Mochida I., *Adv. Catal.* **42**(1998) 345.
36. Topsøe H., Clausen B. S., Massot F. E., *Hydrotreating catalysis, Alemania. Ed. Springer, (1996).*
37. Hoalla, M.; Broderick, D. H.; Sapre, A. V.; Nag, N. K. de Beer, V. H. J.; Gates, B. C. ; Kwart, H. *J. Catal.* **61**(1980) 523.
38. Bataille F., Lemberton J.L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire m., Schulz E., Breyse M., Kasztela S. *J. Catal.* **191**(2000) 409.
39. Chianelli R. R., Daage M. *Hidrotrating Catalisys- Preparation, Characterization and performance; serie: Studies in Surface Science and catalysis Ed. Elsevier science publishers vol. 50*(1989) 1.
40. Lauritsen J. V.; Helveg S., Lægsgaard E., Stensgaard I., Clausen B. S., T Topsøe H., Besenbacher F. *J. Catal.* **197**(2001) 1.
41. Andreev A., Vladov Ch., Prahov L., Atanasova P. *Appl. Catal. A: Gen.* **108**(1994) L97.
42. Aronsson B., Lundström T., Rundqvist S. *Borides, silicides and phosphides. Methuen, London/Wiley, New York, 1965.*
43. Rodriguez J. A., Kim J.Y., Hanson J. C., Sawhill S. J., Bussell M. E. *J. Phys. Chem. B* **107**(2003) 6276.

44. Cheng R., Shu Y., Li L., Zheng M., Wang X., Wang A., Zhang T. *Appl. Catal. A: Gen.* **316**(2007) 160.
45. Burns S., Hargreaves J. S. J., Hunter S. M. *Catal. Commun.* **8**(2007) 931.
46. Abu I. I., Smith K. J: *J. Catal.* **228**(2004) 298.
47. Sawhill S. J., Phillips D. C., Bussell M. E. *J. Catal.* **215**(2003) 208.
48. Kapteijn F., Moulijn J. A., Tarfaoui A. p401 en “Catalysis”, An integrated approach to homogeneous, heterogeneous and industrial catalysis de la serie Studies in surface Science, Elsevier, Holanda, 1995.
49. Gary J. H., Handwerk G. E. Refino del petróleo, edición en español, Editorial Reverté, (1980).
50. Magini M., Cabrini A. *J. Appl. Cryst.* **29**(1972) 702.
51. Glatter O. *J. Appl. Cryst.* **14**(1981) 101.
52. Glatter O., Hainisch B. *J. Appl. Cryst.* **17**(1984) 435.
53. Glatter O. *J. Appl. Cryst.* **21**(1988) 886.
54. Glatter O. *Prog. Colloid Polymer. Science* **84**(1991) 46.
55. Glatter O., Gruber K. *J. Appl. Cryst.* **26**(1993) 512.
56. Babich I.V., Moulijn J.A. *Fuel* **82**(2003) 607.
57. Hurts N. W., Sthephen J. G. Jones A. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **24**(2)(1982) 233.
58. Konstantinow N. *Z. anorg. Chem.* **60**(1908) 405.
59. Chorkendorff I., Niemantsverdriet J. W. Concepts of modern catalysis and kinetics. Ed. Wiley-VCH, Weinheim (2003).
60. Kadkhodayan A., Brenner A. *J. Phys. Chem.* **89**(1985) 311.
61. Mangnus P. J.; Van Veen J. A. R., Eijsbouts S., de Beer V. H. J., Moulijn J. A. *Appl. Catal.* **61**(1990) 99.
62. Ertl G., Knözinger H., Weitkamp J. Preparation of solid Catalysts, Wiley-VCH (1999) Weinheim, Alemania.
63. Morbidelli M., Gavriilidis A., Varma A. Catalysis design, Optimal distribution in pellets, reactors and membranes. Cambridge University press (2001) Estados Unidos.
64. Le Page J. F: Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J. P., Jacquin Y., Juguin B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H.

- Applied heterogeneous catalysis, Design, manufacture, use of solid catalysts. Publicaciones del Instituto Francés del Petróleo (1987) Francia.
65. Okuhara T., Mizumo N., Misono M: *Adv. Catal.* **41**(1996) 113.
  66. Quartararo J., Guelton M., Rigole M., Amoureux J.P., Fernandez Ch., Grimblot J. *J. Mat. Chem.* **9**(1999) 2637.
  67. Fitzgerald J. J. Solid-State NMR Spectroscopy of inorganic materials, American Chemical Society (1999), desarrollado a partir del 212<sup>th</sup> National Meeting of the American Chemical society en Orlando, Florida en 1996.
  68. Bell A. T., Pines A. NMR Techniques in catalysis. Marcel Dekker Inc. (1994) New York, E.U.
  69. Edington J. W. Electron diffraction in the electron microscope, monografía 2. MacMillan Pres LTD: (1975). Escocia.
  70. Kabe T., Ishihara A., Quian W., Hydrodesulphurization and hydrodenitrogenation, chemistry and Engineering. Tokio, Japón. Ed. Wiley-VCH, (1999).
  71. Laredo G. C., Montesinos A., de los Reyes J. A. *Appl. Catal. A.* **265**(2004) 171.
  72. Karger J., Ruthven D. Difusion in zeolites and other microporous solids. J. Wiley Sons, (1992), New York.
  73. Rouquerol F., Rouquerol J., Sing K. Adsorption by powders and porous solids. Academic Press, (1999), London, U.K.
  74. Lippmaa E., Samoson A., Magi M. *J. Am. Chem. Soc.* 108(1986) 1730.
  75. Muetterties E. L., Sauer J. C. *J. Am. Chem. Soc.* **96:11**(1974) 3410.
  76. Nagai M., Kabe T. *J. Catal.* **81**(1983) 440.
  77. Davis M. E., Davis R. J. Fundamentals of chemical reaction engineering. Mc. Graw Hill New York (2003).
  78. Satterfield C. N. Heterogeneous Catalysis in industrial practices. Segunda edición Mc Graw Hill, (1991), E. U.
  79. Mortera C., Magnacca G. *Catal. Today* **27**(1996) 497.
  80. Knözinger H., Ratnasamy P. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **17**(1978) 71.
  81. Van Veen J. A. R., Hendriks P. A. J. M., Andréa R. R., Romers E. J. G. M., Wilson A. E. J. *Phys. Chem.* **94**(1990) 5282.

82. Lee K. J., Nash P. Phase diagrams of binary Nickel alloys, Ed. P. Nash, ASM international material park (1991).
83. Breysse M., Afanasiev P., Geantet C., Vrinat M., *Catal. Today* **86**(2003) 5.
84. Vrinat M., Breysse M., Geantet C., Ramirez J., Massoth F. *Catal. Lett.* **26**(1994) 25.
85. Ishihara A., Dumeignil F., Lee J., Mitsushashi K., Qian E. W., Kabe T. *Appl. Catal, A: Gen.* **289**(2005) 163.
86. Firimsky E., *Appl. Catal. A: Gen.* **240**(2003) 1.
87. Ramanathan S., Oyama S.T: *J. Phys. Chem.* **99**(1995) 16365.
88. Lewis J. M., Kydd R. A., Boorman M., Van Rhyn P.H. *Appl. Catal. A: Gen.* **84**(1992) 103.
89. Reinhoudt H. R., Troost R., van Langeveld R., *Fuel Proc. Tech.* **61**(1999) 133.
90. Song Ch., Ma X. *Appl. Catal, B: Env.* **41**(2003) 207.
91. Bataille F., Lemberon J.L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire m., Schulz E., Breysse M., Kasztela S. *J. Catal.* **191**(2000) 409.
92. Bhide, M. V. Disertación post-Doctoral, Universidad de Delawere, Newark, 1979.
93. Sapre A.V., Gates B.C. *Ind. Eng. Chem.* **20:1**(1981) 68.
94. Farag H.; Whitehurst D. D.; Sakanishi K.; Mochida I. J. *Catal. Today* **50**(1999) 49.
95. Quian W., Yoda Y., Hirai Y., Ishihara A. Kabe T., *Appl. Catal. A: Gen.* **184**(1999) 81.
96. O'Brien W.S., Chen J.W. , Nayak R. V., Carr G.S. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.* **25**(1986) 221.
97. Broderick D. H., Gates B.C. *AIChE Journal* **27**(1981) 663.
98. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. *J. Catal.* **170**(1997)29.
99. Meille V., Schulz E., Lemaire M., Vrinat M. *Appl. Catal. A: Gen.* **187**(1999)179.
100. Ma X., Sakanishi K., Isoda T., Mochida, I. *Pap. Am. Chem Soc. Prepr. Div. Petrol. Chem.* **39**(1994) 622.
101. Lipsh J. M. J. G., Schuit G. C. A. *J. Catal.* **15**(1969) 174.
102. Kwart H., Schuit G.C.A., Gates B.C. *J. Catal.* **61**(1980) 128.

103. Nagai M. Sato T., Aiba A. *J. Catal.* **97**(1986) 52.
104. Garcia J. J., Mann B. E., Adams H., Bailey N. A., Maitlis P. M. *J. Am. Chem. Soc.* **117**(1995) 2179.
105. Dhandapani B., Clair T. St., Oyama S.T. *Appl. Catal. A: Gen.* **168**(1998) 219.
106. Vicic DA., Jones WD. *J. Am. Chem. Soc.* **121**(1999) 7606.
107. Isagulyants GV., Greish AA., Kogan VM., *Proc 9<sup>th</sup> Int Congr. Catal*; Phillips MJ, Ternan M (eds) (1988) 35
108. Kabe T., Quian W., Ogawa S., Ishihara A. *J. Catal.* **190**(2000) 191.
109. Kogan VM., Greish AA., Isagulyants GV. *Catal. Letters* **6**(1990) 157.
110. Chianelli R. R. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**(1984) 361.
111. Chianelli R. R. *Catal. Rev. Sci. Eng.* **26**(1984) 361.
112. Nishijima A., Shimada H., Sato T., Yoshimura Y., Matsubayashi N., Kameoka T. *J. Jpn. Petrol. Inst. (Sekiyu Gakkaishi)* **32**(1989) 35.
113. Shimada H. *Catal. Today* **50**(1999) 49.
114. Murali Dhar G., Srinivas B. N., Rana M. S., Manoj Kumar, Maity S. K. *Catal. Today* **86**(2003) 45.
115. Muralidhar G., Massoth F. E. Shabtai *J. Catal.* **85**(1984) 44.
116. Araki Y., Honna K., Shimada H. *J. Catal.* **207**(2002) 361.
117. Trong On D., Desplantier-Giscard, Danumah C., Kaliaguine S. *Appl. Catal. A: Gen.* **253**(2003) 81.
118. Song C., Reddy K. M. *Am. Chem. Soc., Div. Petro. Chem. prep.* **41-3**(1996) 567.
119. Altamirano E., de los Reyes J. A., Murrieta F., Vrinat M. *J. Catal.* **235**(2005) 403.
120. Breyse M., Portefaix J.L., Vrinat M. *Catal. Today* **10**(1991) 489.
121. Hédoire C.E., Louis C., Davidson A., Breyse M., Maugé F, Vrinat M. *J. Catal.* **220**(2003) 433.
122. Lee J.J., Han S., Kim H., Koh J.H., Hyeon T., Moon S. H. *Catal. Today* **86**(2003) 141.
123. Kwak C., Kim M. Y., Choi K., Moon S. H. *Appl. Catal. A: Gen.* **185**(1999) 19.
124. Atanasova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachev T., Lopez Agudo A. *Appl. Catal. A: Gen.* **161**(1997) 105.

125. Eijsbouts S., Van Gestel J. N. M., Van Veen J. A. R., de Beer V. H. J., Prins R. *J. Catal.* **131**(1991) 412.
126. Van Veen J. A. R., Colijn H. A., Hendriks P. A. J. M. Van Welsenens A. *J. Fuel Processing Technol.* **35**(1993) 137.
127. Sajkowski D. J., Miller J. T. Zajac G. W. *Appl. Catal. A: Gen.* **62**(1990) 205.
128. Fierro J. L. G., Lopez Agudo A., Esquivel N., Lopez Cordero R. *Appl. Catal.* **48**(1989) 353.
129. Lewis J. M., Kydd R. A. *J. Catal.* **136**(1992) 478.
130. Atanasova P., Halachev T., Uchytíl J., Kraus M. *Appl. Catal.* **38**(1988) 235.
131. Yang S., Liang Ch., Prins R. *J. Catal.* **241**(2006) 465.
132. Bataille F., Lemberon J. L., Michaud P., Pérot G., Vrinat M., Lemaire M., Schulz E., Breyse M., Kasztelan S. *J. Catal.* **241**(2006) 162.

## 9 Agradecimientos

## 10 Anexos

### **Anexo A: Análisis cromatográfico**

#### **Condiciones de análisis cromatográfico:**

- Nitrógeno como gas acarreador con un flujo de  $33.3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  y presión de 12.1 psi
- Inyector a 563 K (290 °C)
- Detector de FID a 573 K. Flama de Hidrógeno (flujo de  $45.5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) y aire (flujo de  $475.00 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )
- Tiempo de corrida 12 min.

En el análisis cromatográfico generalmente el área bajo un pico es una función lineal del número de moles, no obstante, esta relación se ve afectada por el tipo de molécula, su peso molecular, su tamaño y la presencia de otros compuestos. Por eso es necesario calcular coeficientes de corrección que permitan determinar la concentración correcta de reactivos y productos a partir de soluciones patrón. Las áreas bajo la curva se determinaron mediante el software del mismo cromatógrafo Turbochrom Navigator 4.1.

Para el cálculo de los coeficientes de corrección relativos al DBT se usa la siguiente fórmula:

$$\text{Coef}_B = (A_{\text{DBT}} / A_B) (\text{Mol}_B / \text{Mol}_{\text{DBT}}) \dots \dots \dots \text{Ec A.1}$$

Donde:  $\text{Coef}_B$  es el coeficiente de corrección para el producto B (o reactivo).

$A_{\text{DBT}}$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el DBT (referencia) de la muestra patrón.

$A_B$  es el área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el componente B de la muestra patrón

$\text{Mol}_B$  es la concentración molar usada para hacer la muestra patrón del componente B.

$\text{Mol}_{\text{DBT}}$  es la concentración molar de DBT usadas para hacer la muestra patrón.

En la preparación de la muestra patrón se utilizaron concentraciones de reactivos y productos similares a las esperadas en la reacción, de donde se obtuvieron los siguientes coeficientes de corrección:

**Tabla A.1** Coeficientes de corrección para productos y reactivo

Componente	Coef <sub>B</sub>
DBT	1.000
BCH	0.8599
CHF	0.9394
BF	0.9026

Cuando ya se han obtenido los coeficientes de corrección se pueden obtener desde la concentración de DBT hasta la de sus productos mediante dos métodos, el primero es conocido por el método del estándar interno. El número de moles de un componente contenido en una muestra se calculó mediante la relación de la concentración en la muestra y el coeficiente de corrección de cada componente como sigue:

$$\text{rel}_{\text{DBT}} = \text{Conc}_{\text{DBT}} / (A_{\text{DBT}}/A_{\text{EI}}) \dots \dots \dots \text{Ec A.2}$$

$$\text{Conc}_B = A_B / A_{\text{EI}} \times \text{coef}_B \times \text{rel}_{\text{DBT}} \dots \dots \dots \text{Ec A.3}$$

Donde:  $A_{\text{EI}}$  = área bajo la curva que se forma en el cromatograma para el estándar interno (puede ser el solvente) en la muestra de reacción. Este componente se considera como base por que en estas condiciones su concentración no varía a lo largo de la reacción. Por otro lado, el error introducido por dividir entre un área tan grande, como la del solvente relativa al área del DBT (Ec A.2) se elimina al hacer una doble división con respecto a la misma área (Ec A.3).

$\text{Conc}_A$  = concentración molar del componente A o B en la muestra de reacción

En este formato la concentración inicial de DBT es un dato conocido para las muestras posteriores, se hace una relación lineal de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$\frac{\text{Conc}_{\text{DBT-Inicial}}}{A_{\text{DBT}}/A_{\text{EI}}}_{t=0} = \frac{\text{Conc}_{\text{DBT}}}{A_{\text{DBT}}/A_{\text{EI}}}_{t=x} \dots\dots\dots\text{Ec. A.4}$$

Con los datos de Concentración de DBT y de los productos se puede calcular la conversión y el rendimiento según:

$$X_{\text{DBT}} = \frac{C_{\text{DBT-Inicial}} - C_{\text{DBT}}}{C_{\text{DBT-Inicial}}} \dots\dots\dots\text{Ec. A.5}$$

y

$$R_B = \frac{C_B}{C_{\text{DBT-Inicial}}} \dots\dots\dots\text{Ec. A.6}$$

Donde:  $X_{\text{DBT}}$  = la conversión de DBT, que va de 0 a 1.

$R_B$  = Rendimiento hacia un producto B. La suma de todos los rendimientos siempre da la conversión.

El segundo método para calcular las conversiones es conocido como el método de la sumatoria, en este caso la conversión y el rendimiento están definidos como:

$$X_A = (\Sigma \text{moles de productos}) / (\Sigma \text{moles de productos} + \text{moles de DBT}) \dots\dots\text{Ec. A.7}$$

$$R_B = (\text{moles de producto B}) / (\Sigma \text{moles de productos} + \text{moles de DBT}) \dots\dots\text{Ec. A.8}$$

Que traducido en área bajo la curva en un cromatograma es :

$$X_A = \frac{\sum_B^n A_B \text{Coef}_B}{\sum_B^n (A_B \text{Coef}_B + A_{\text{DBT}})} \dots\dots\dots\text{Ec. A9}$$

$$R_B = \frac{A_B}{\sum_B^n (A_B \text{Coef}_B + A_{DBT})} \dots\dots\dots \mathbf{Ec. A.10}$$

Las conversiones y los rendimientos calculados por este método también pueden servir para calcular concentraciones de DBT y de productos utilizando las ecuaciones A.5 y A.6 y los despejes adecuados.

Cuando se tiene un reactor por lotes a volumen constante, un solvente o un estándar interno que efectivamente no reaccionan y se tienen cuidados en la forma de inyectar en un cromatógrafo, el balance de materia y por ende los cálculos de conversión y rendimiento, ofrecen los mismos resultados si se calculan por ambos métodos.

### **Anexo B: calculo de constante de velocidad en un reactor por lotes**

La expresión general para un balance de materia del componente A en el sistema es como sigue:

$$\left| \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{entrada del} \\ \text{componente A al} \\ \text{sistema} \end{array} \right| - \left| \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{salida del} \\ \text{componente} \end{array} \right| + \left| \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{producción del} \\ \text{componente A en} \\ \text{el sistema} \end{array} \right| = \left| \begin{array}{c} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación del} \\ \text{componente A en} \\ \text{el sistema} \end{array} \right|$$

El reactor utilizado es un reactor por lotes e isotérmico. De la expresión anterior los dos primeros términos se eliminan quedando entonces:

$$-r_A V = \frac{d(C_A V)}{dt} \dots\dots\dots \mathbf{Ec B.1}$$

Donde:  $r_A$  = Es la velocidad de reacción de componente A observada

$V$  = es el volumen total del sistema reaccionante

$C_A$  = la concentración de A en el sistema

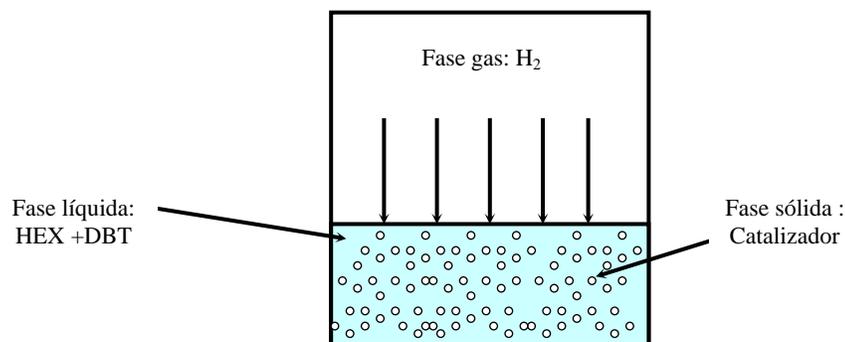
$t$  = el tiempo.

En el caso de la experimentación de este trabajo, las muestras tomadas representan un bajo porcentaje del volumen de líquido total, luego entonces el volumen de líquido se considera constante. El proceso es a presión constante y por lo tanto el volumen de

hidrógeno es también constante. En síntesis el volumen del reactor se considera para fines prácticos como constante y la Ec B.1 queda:

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} \dots\dots\dots \text{Ec B.2}$$

El reactor utilizado es un sistema de tres fases: la fase gas que es el hidrógeno, la fase líquida compuesta por el solvente y el (los) reactivo (s) y la fase sólida que en este caso es el catalizador soportado. Una representación se expresa en la figura B.1.



**Figura B.1** Sistema de tres fases de reacción, reactor por lotes.

En este tipo de sistemas los fenómenos de transporte suelen ser muy importantes y las velocidades observadas están determinadas por velocidades de transporte de materia. Por ejemplo, para el caso del hidrógeno los procesos de transferencia involucrados son:

- a) Transporte del hidrógeno del seno del gas a la interfase gas-líquido
- b) Transporte del hidrógeno de la interfase gas-líquido al seno del líquido (Ec. B.4).
- c) Mezclado en el seno del líquido
- d) Transporte del hidrógeno del seno del líquido a la superficie del sólido (Ec. B.5)
- e) Transporte del hidrógeno de la interfase líquido-sólido al interior de los poros (Ec B.6).

En este caso , los efectos asociados a los incisos a) y c) se desprecian. El primero porque se trata de un gas puro y el segundo porque se asume un reactor de mezcla

completa. Sólo se considera que los procesos de transporte involucrados son los correspondientes a los incisos d) y e).

Una expresión para la velocidad de reacción heterogénea se representa por  $r_v$  que es función de la constante de velocidad de reacción, y de otro término que es función de la concentración de hidrógeno (considerando orden cero para el DBT sólo para hacer el análisis aquí planteado). La ecuación antes descrita sería:

$$r_v = kf(C_{Hsp}) \dots \dots \dots \mathbf{Ec B.3}$$

Donde:  $r_v$  = Velocidad de reacción

$k$  = constante de velocidad de reacción heterogénea

$C_{Hsp}$  = Concentración de hidrógeno en el interior de los poros reaccionantes.

En los reactores de tres fases los fenómenos de transferencia de masa pueden determinar la velocidad de reacción observada. En condiciones de estado estable esta velocidad debe ser igual a los procesos de transferencia involucrados o sea:

$$r_v = k_1 a_l (C_{Hil} - C_{HI}) \dots \dots \dots \mathbf{Ec B.4}$$

$$r_v = k_c a_c (C_{HI} - C_{Hs}) \dots \dots \dots \mathbf{Ec B.5}$$

$$r_v = \eta kf(C_{Hs}) \dots \dots \dots \mathbf{Ec B.6}$$

$$C_{Hil} = H C_H \dots \dots \dots \mathbf{Ec B.7}$$

donde:  $k_1$ ,  $k_c$  = coeficientes de transferencia de masa de la interfase gas-líquido hacia el seno del líquido y del seno del líquido hacia la superficie del sólido respectivamente.

$C_{Hil}$ ,  $C_{HI}$ ,  $C_{Hs}$  y  $C_H$  = Concentración de hidrógeno en la interfase gas-líquido, en el seno del líquido, en la superficie del sólido y en el seno del gas respectivamente.

$a_c$  = superficie de contacto por unidad de masa de catalizador.

$a_l$  = superficie de contacto por unidad de masa de gas.

$\eta$  = es el factor de efectividad que es función del número de Thiele ( $\Phi$ ) que a su vez, es función de la difusividad efectiva y del diámetro de poro del catalizador. El factor de efectividad se encuentra determinado por

la ecuación que reproduce el comportamiento de la reacción o sea  $f(C_{H_s})$ . La eficiencia ( $\eta$ ) para una partícula esférica puede expresarse con la siguiente ecuación para reacción de primer orden:

$$\eta = 1/\Phi \{ 1/(\tanh 3\Phi) - 1/(3\Phi) \} \dots\dots\dots \mathbf{Ec. B.8}$$

H = constante de la ley de Henry,

De las ecuaciones B.4, B.5, B.6 y B.7 se obtiene una expresión simplificada:

$$r_v = k_0 f(C_H) \dots\dots\dots \mathbf{Ec B.9}$$

$$\frac{1}{k_0} = \frac{H}{k_l \alpha_l} + \frac{H}{k_c \alpha_c} + \frac{H}{\eta k}, \text{ si } f(C_H) = C_H \dots \mathbf{Ec. B.10}$$

El primer término del lado derecho de la ecuación B.10 depende principalmente de la agitación, de la geometría del reactor, y de la geometría del agitador. Con una agitación adecuada (en este caso 1100 rpm) se logran valores altos del número de Reynolds, es decir, valores altos de  $k_l$  haciendo que el mencionado término sea despreciable al compararse con los demás. El valor de  $k_c$  en la ecuación B.10 depende principalmente del tamaño de partícula catalítica (diámetro promedio entre 0.177 y 0.149 mm) y de la agitación. Los valores del factor de efectividad varían de 0 a 1, y se requieren valores cercanos a la unidad para lograr un régimen dominado por la reacción; el factor de efectividad se modifica cuando se modifica el tamaño de partícula catalítica. Con el efecto de la agitación vigorosa y partículas catalíticas reducidas a prácticamente polvo se logra que los efectos de transferencia de masa internos se vean tan disminuidos de tal manera que se pueda considerar que la velocidad reacción global se encuentra determinada sólo por la reacción misma y las ecuaciones B.9 y B.10 pueden expresarse como sigue:

$$r_v = k_0 H f(C_H) \dots\dots\dots \mathbf{Ec. B.11}$$

$$1/(k_0 H) = 1/k \dots\dots\dots \mathbf{Ec. B.12}$$

Donde la constante de velocidad observada es prácticamente la constante de velocidad de reacción.

Una expresión similar se obtiene si se considera que la reacción se comporta de orden cero para el hidrógeno y que sólo es función de la concentración de DBT. Es conveniente mencionar que bajo las condiciones de reacción el hidrógeno se encuentra en exceso por lo que el reactivo limitante es el DBT y es más conveniente expresar la velocidad de reacción en términos de concentración de DBT, o sea:

$$r_{DBT} = kf(C_{DBT}) \dots \dots \dots \text{Ec B.13}$$

Donde:  $C_{DBT}$  = Concentración de DBT en la solución.

$k$  = constante de velocidad de reacción.

El modelo cinético para la HDS de DBT podría expresarse mediante una expresión del tipo de Langmuir–Hinshelwood como ya se ha hecho antes en literatura [76] .

$$r_{HDS} = \frac{kK_{DBT}C_{DBT}}{1 + K_{DBT}C_{DBT} + K_{H_2S}C_{H_2S}} \cdot \frac{K_{H_2}C_{H_2}}{1 + K_{H_2}C_{H_2}} \dots \dots \dots \text{Ec. B.14}$$

Donde:

$K_{DBT}$  = Constante de equilibrio de absorción-desorción de DBT

$C_{DBT}$  = Concentración de DBT

$k$  = Constante de velocidad de reacción

$K_{H_2S}$  = Constante de equilibrio de absorción-desorción de  $H_2S$

$C_{H_2S}$  = Concentración de  $H_2S$

$K_{H_2}$  = Constante de equilibrio de absorción-desorción de  $H_2$

$C_{H_2}$  = Concentración de  $H_2$

La ecuación B.14 se simplifica si la reacción modelada se realiza a altas presiones de hidrógeno ( $K_{H_2}C_{H_2} \gg 1$ ), si se considera despreciable la inhibición por ácido sulfhídrico y por último a bajas concentraciones de DBT el producto  $K_{DBT}C_{DBT} \ll 1$ . De acuerdo a lo anterior la ec. B.14 se reduce a una ecuación de pseudoprimer orden que puede igualar a la velocidad de desaparición de DBT quedando:

$$r_{HDS} = kC_{DBT} \dots \dots \dots \text{Ec. B.15}$$

Esta ecuación combinada con el balance de materia del reactor (Ec. B.2 y B.15) queda:

$$kC_{DBT} = -\frac{dC_{DBT}}{dt} \dots\dots\dots \text{Ec. B.16}$$

Cuando se conoce la concentración inicial de DBT y si sustituyen la ecuación A.5 en B.16 y luego integrando queda:

$$-\ln(1 - X_{DBT}) = kt \dots\dots\dots \text{Ec. B.17}$$

donde:  $X_{DBT}$  = conversión de DBT

$k$  = constante de reacción de pseudoprimer orden expresada en  $m^3/(Kg \text{ de cat } s)$

Con la Ec. B.17 y utilizando el método integral de análisis se determina la constante de reacción  $k$ .

Es bien aceptado que la velocidad de reacción de la HDS de DBT se comporta como una ecuación de pseudo primer orden.

### **Anexo C: Evaluación catalítica en un reactor continuo de 2 fases**

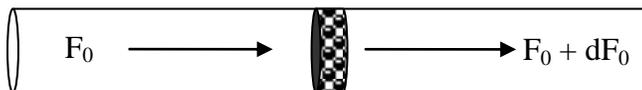
Partiendo de la expresión del balance de materia (figura C.1) propuesta en el anexo anterior se concluye que para un reactor continuo el elemento de la derecha se elimina y con los otros tres elementos se llega a una expresión:

$$F_0 = (F_0 + dF_0) + (-r_{DBT})dm \dots\dots\dots \text{Ec. C.1}$$

Donde:  $F_0$  = flujo de entrada de DBT.

$F_0 + dF_0$  = flujo de salida de DBT en moles/tiempo.

$m$  = masa de catalizador.



**Figura C.1** Diagrama esquemático de un reactor continuo diferencial.

De acuerdo al anexo anterior, la desaparición de DBT se expresa con una ecuación de pseudo primer orden, luego la ecuación C.1 quedaría:

$$dF = F_0 X_{DBT} = -r_{DBT} dm = k C_{DBT} dm \dots \dots \dots \mathbf{Ec. C.2}$$

Donde:  $F = F_0(1 - X_{DBT})$

Si consideramos la ecuación A.5 y la combinamos con la ecuación C.2 y separamos variables se obtiene:

$$F_0 \int_0^X \frac{dX_{DBT}}{(1 - X_{DBT})} = \int_0^m k C_{DBT, Inicial} dm \dots \dots \dots \mathbf{Ec. C.3}$$

Integrando y reacomodando la ecuación C.3 queda:

$$k = - \frac{F_0}{(m \times C_{DBT, Inicial})} \ln(1 - X_{DBT}) \dots \dots \dots \mathbf{Ec. C.4}$$

o en términos de la velocidad ( $-r_{DBT}$ )

$$-r_{DBT} = - \frac{F_0}{(m)} X_{DBT} \dots \dots \dots \mathbf{Ec. C.4a}$$

Con la ecuación anterior y calculando el flujo de DBT inicial mediante cálculo de concentración a la temperatura de equilibrio se calcula la constante de velocidad o la velocidad de desaparición de DBT. De acuerdo al comportamiento de una ecuación de logaritmos,  $\ln(1 - X_{DBT}) = -X_{DBT}$  siempre y cuando  $X_{DBT} \leq 0.2$  entonces la ecuación C.4 queda:

$$k = - \frac{F_0}{(m \times C_{DBT, Inicial})} X_{DBT} \dots \dots \dots \mathbf{Ec. C.4b}$$

Para que las dos ecuaciones anteriores sean válidas, es necesario que se trabaje en régimen diferencial, lo cual implica que los cambios de presión, temperatura y concentración son muy pequeños. El régimen isobárico e isotérmico se logra fácilmente cuando se tienen lechos catalíticos relativamente pequeños y con un adecuado control de temperatura. Para hacer que los cambios de concentración sean breves es necesario trabajar el sistema a bajas conversiones para que esta ecuación sea válida, es decir, es necesario que el valor de  $X_{DBT}$  sea lo suficientemente pequeña. Algunos afirma que se debe trabajar por

debajo de 5 % de conversión [77], sin embargo, de manera experimental se determinó que la velocidad calculada en el dominio de conversiones de  $0.0 < X_{DBT} \leq 0.15$  es prácticamente constante. La velocidad calculada sólo depende de la concentración, y esta a su vez de la profundidad del lecho, así que para reacciones muy lentas o para lechos catalíticos muy delgados no es muy complicado trabajar en condiciones de reactor diferencial.

La difusión externa depende de la existencia de gradientes de concentración en torno a las partículas de catalizador. Para determinar estos efectos se hacen una serie de experimentos donde se hace variar la masa de catalizador y se observa el efecto de la velocidad de reacción. Con nuestros sistemas catalíticos se observó que por debajo de 250 mg la velocidad de reacción calculada es constante con respecto a la masa de catalizador. Existe otra forma de determinar si la velocidad observada es una velocidad cinética; mediante el cálculo de energía de activación aparente se determina si el régimen observado se refiere al cinético o al régimen de transferencia de masa. De acuerdo a Satterfield [78], el régimen de la reacción se determina si se construye una gráfica de tipo Arrhenius o si se calcula la energía de activación ( $E_A$ ) aparente y se compara con la siguiente tabla:

**Tabla C.1** Energía de activación a aparentes y su relación con los regímenes de reacción [78].

$E_A$ aparente	Régimen controlante
De 4 a 12 kJ mol <sup>-1</sup> (reacción fase gas)	Difusión interna
De 4 a 12 kJ mol <sup>-1</sup> (reacción fase gas)	Difusión externa
De 10 a 20 kJ mol <sup>-1</sup> (Hidrocarburos líquidos)	Difusión externa
De 8 a 10 kJ mol <sup>-1</sup> (sistemas acuosos)	Difusión externa

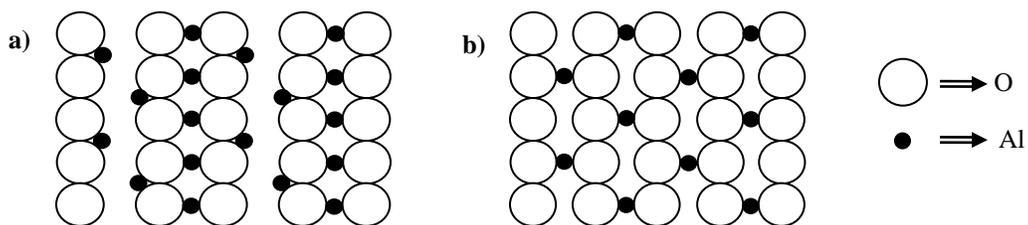
Dado que las velocidades de reacción dependen exponencialmente de la temperatura, un pequeño cambio en temperatura debe producir un cambio sustancial en la velocidad de reacción observada. Cuando el régimen de la reacción está controlado por los fenómenos de transferencia de masa, un cambio en la temperatura producirá un cambio lento en la velocidad de reacción observada, dado que los coeficientes de transferencia tienen una funcionalidad pobre con la temperatura. De todo lo anterior podemos entender por qué las energías de activación calculadas en los regímenes de transferencia son pequeñas en comparación con las energías de activación cinéticas.



trivalentes y por tanto que algunos de las posiciones en la red cristalina están vacíos para conservar la neutralidad eléctrica [79].

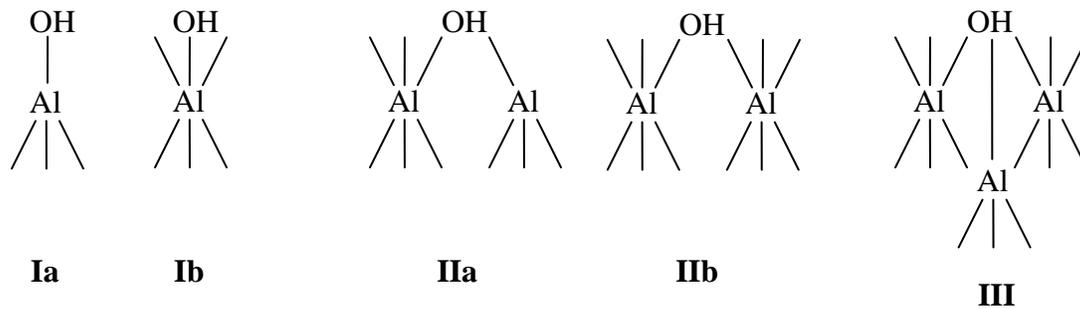
La estructura de espinela de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es muy similar a la de la  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ambas están tetragonalmente distorsionadas, sólo que en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la distorsión es un poco más pronunciada. La celda unitaria está construida por 32 átomos de oxígeno y 21-1/3 átomos de Al, de esta forma existen 2-2/3 de vacantes catiónicas por celda unitaria. En  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el empaquetamiento cúbico compacto es bien ordenado, mientras que en  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  existen cierto grado de desorden. Siguiendo la notación tradicional de cristalografía, en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la el arreglo sería ABCABCABC mientras que en  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  el arreglo sería en algunos casos ABCACABABCBC, de hecho se reportó que en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la distancia del enlace Al-O es de 1.820-1.818 Å y para  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  el mismo es de 1.838-1.825 Å [80 y sus referencias ].

En  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  la configuración de cationes  $\text{Al}^{3+}$  es más o menos la misma, pero la distribución es diferente. En ambos casos la ocupación en posiciones octaédricas es mayor a la ocupación en posiciones tetraédricas. No obstante, la fracción de iones en posición tetraédrica es mayor en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , aunque en ambos casos la ocupación tetraédrica es bastante irregular [80]. De acuerdo a los reportes, la caras expuestas para la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es paralela al plano (110) o al (100). Existen dos tipos de “capas” paralelas al plano (110) y se observan en la figura D.2 (a) y (b). En la “capa” (a), igual número de cationes en posiciones tetraédricas y octaédricas están presentes, mientras que en la capa (b), los cationes sólo aparecen en posiciones tetraédricas. Generalmente, y por razones energéticas, los cristales están delimitados por “capas” aniónicas; por este hecho la superficie de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  está compuesta favorablemente por grupos OH.



**Figura A.2** “Caras” del plano (110) de la red de alúmina.

Existen 5 tipos de grupos OH en la superficie de la alúmina denotados por Ia, Ib, IIa, IIb, y III, donde el número romano indica el número de enlaces que tiene con los cationes y su representación se aprecia a en la figura D.3. El OH tipo Ia está enlazado a un sólo aluminio con coordinación tetraédrica, el Ib está enlazado a un aluminio en coordinación tetraédrica, el IIa está enlazado a un aluminio octaédrico y uno tetraédrico, el IIb está enlazada a dos aluminios octaédricos y finalmente el OH tipo III está enlazado a tres aluminios octaédricos [80].



**Figura D.3** Estructura de los grupos OH en la superficies de la alúmina.

De acuerdo a la configuración que toma la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , los OH que se observan son los tipos Ia y IIb si se trata de la configuración presentada en la figura A.2 (a) y sólo el tipo Ib si se trata de la configuración expuesta en la figura A.2 (b), que corresponden al plano (110); ahora que si consideramos el plano (100) los OH superficiales serían del tipo Ib. Las cargas netas y el número de coordinación se observan en la tabla D.1. Sin embargo, los OHs tipo IIa y hasta los de tipo III podrían encontrarse también. [5, 80]

**Tabla D.1** Cargas netas y números de coordinación para los OH superficiales en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [80]

Plano	Tipo de OH	Coordinación	Carga neta como O	Carga neta como OH
(110)	IIb	2	-1.0	0
	Ia	1	-1.25	-0.25
(100)	Ib	1	-1.5	-0.5
	Ib	1	-1.5	-0.5

Un proceso de deshidroxilación (por temperatura por ejemplo) lleva a la formación de CUS en los oxígenos y hasta en los cationes (Al) superficiales de la alúmina. La configuración del O corresponde al de un grupo OH del cual un protón se eliminó y para el caso de las vacantes aniónicas en los átomos de Al corresponde a la configuración donde un grupo OH se eliminó. La recombinación de los grupos OH “vecinos”, que no se eliminaron en la deshidroxilación, produce defectos de carga creados por la remoción de un  $H^+$  o un OH. En consecuencia los oxígenos quedan con una pequeña carga negativa, y las vacantes aniónicas con una pequeña carga positiva, es decir, un base débil de Lewis y un ácido débil de Lewis se crearon con la deshidroxilación.[80]. La cantidad de grupos OH que se pueden cuantificar en la superficie del plano (100) son del orden de  $10^{14}$  OHs  $cm^{-2}$ , aunque de acuerdo a los reportes el número de sitios activos para un catalizador soportado en alúmina son de uno o dos órdenes de magnitud menor. Además de estos sitios debidos a los grupos OH, es común encontrar otro tipo de sitios, que se generan a temperaturas aproximadamente entre 573 y 673 K, este tipo de sitios con las propiedades estructurales y energéticas que se requieren para un sitio activo son conocidos generalmente como “defectos” [80].

Es importante considerar que no sólo las características estructurales y de coordinación son relevantes al observar las propiedades de la alúmina, sino que también, se deben considerar las particularidades químicas, por ejemplo cuando pequeñas cantidades de álcalis modifican en gran medida la superficie de la alúmina.

La alúmina en general es anfótera (puede actuar como ácido o como base en las condiciones adecuadas). La basicidad de la alúmina es muy baja, de hecho si se requiere un catalizador o un soporte con características básicas, otros óxidos son utilizados; en tal caso, se utiliza alúmina “dopada” con algunos elementos básicos. La basicidad en alúmina es generalmente determinada mediante adsorción de  $CO_2$ . La acidez, en vez de la basicidad, es un factor más importante por el que se decide utilizar la alúmina, a pesar de que es una acidez débil; generalmente se determina mediante la adsorción de moléculas sonda, principalmente bases fuerte y débiles, de las primeras destaca la piridina y de las segunda el CO, en ambos casos se requiere de utilizar una herramienta espectroscópica como IR [79].

La dispersión que se logra de la fase activa en el soporte de  $\gamma-Al_2O_3$  es, en general, considerada como adecuada, sin embargo, el valor puntual de la dispersión dependerá en de

las propiedades texturales de soporte, y por consiguiente del proceso de síntesis que le dio origen, por ejemplo, una  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  sintetizada por el método de sol-gel, tendrá áreas superficiales de aproximadamente  $400\text{ m}^2/\text{g}$  y diámetros de poro promedio de aprox.  $80\text{ \AA}$ , esto indica que se pueden soportar cantidades considerables de metal logrando buenas dispersiones, además de que en reacción, se espera que no existan problemas por difusión de molécula grandes dentro de los poros. Es bien conocido que el  $\text{MoO}_3$  (con características ácidas) interacciona principalmente con los grupos OH más básicos de la superficie de la alúmina logrando con esto una mejor dispersión, pero en detrimento de la actividad catalítica de la fase activa. El  $\text{MoS}_2$  interactúa con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  vía el plano basal (001) o los planos extremos (100) y (010), aunque se piensa que el enlace vía los planos extremos producen sitios catalíticos con actividad intrínseca mayor que sus contrapartes generados vía enlaces en el plano basal, aunque la cantidad de  $\text{MoS}_2$  que se enlaza por una vía o por otra no se ha determinada con exactitud para este soporte.

El Co y el Ni interactúan con el soporte de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  para formar aluminatos, aún a bajas temperaturas (desde  $573\text{ K}$ ) así que tales metales se colocan en los sitios con coordinación tetraédrica de la red de alúmina, lo cual sugiere que el Ni o Co que pasa a formar parte de la red no estará disponible para ejercer su función en el catalizador.

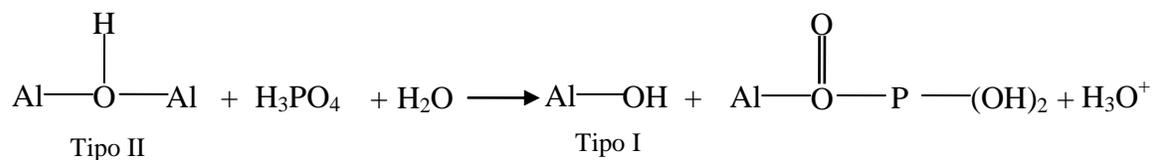
En general, se cuenta con bastante información acerca de este soporte, aunque, todavía existen puntos específicos y cuestiones que necesitan ser aclarados, por ejemplo, no se conoce a ciencia cierta la funcionalidad de los grupos OH en la reacción de hidrodesulfuración y si todos estos grupos son capaces de interactuar con la fase activa (no sólo los más básicos) o si ya se alcanzó el máximo en rendimiento para reacciones de HDS con este material.

## D.1 Preparación de catalizadores con P usando $\text{Al}_2\text{O}_3$ como soporte

Lo que se busca con una adecuada preparación es introducir todos los elementos necesarios (fósforo, níquel o cobalto y molibdeno o tungsteno) produciendo mejor dispersión, alta carga de metales, evitando la pérdida de propiedades texturales (como área específica y volumen de poro) y la introducción de los mismos en la red del soporte; esto

último implica teóricamente la pérdida del átomo que en otro caso estaría disponible para reacción.

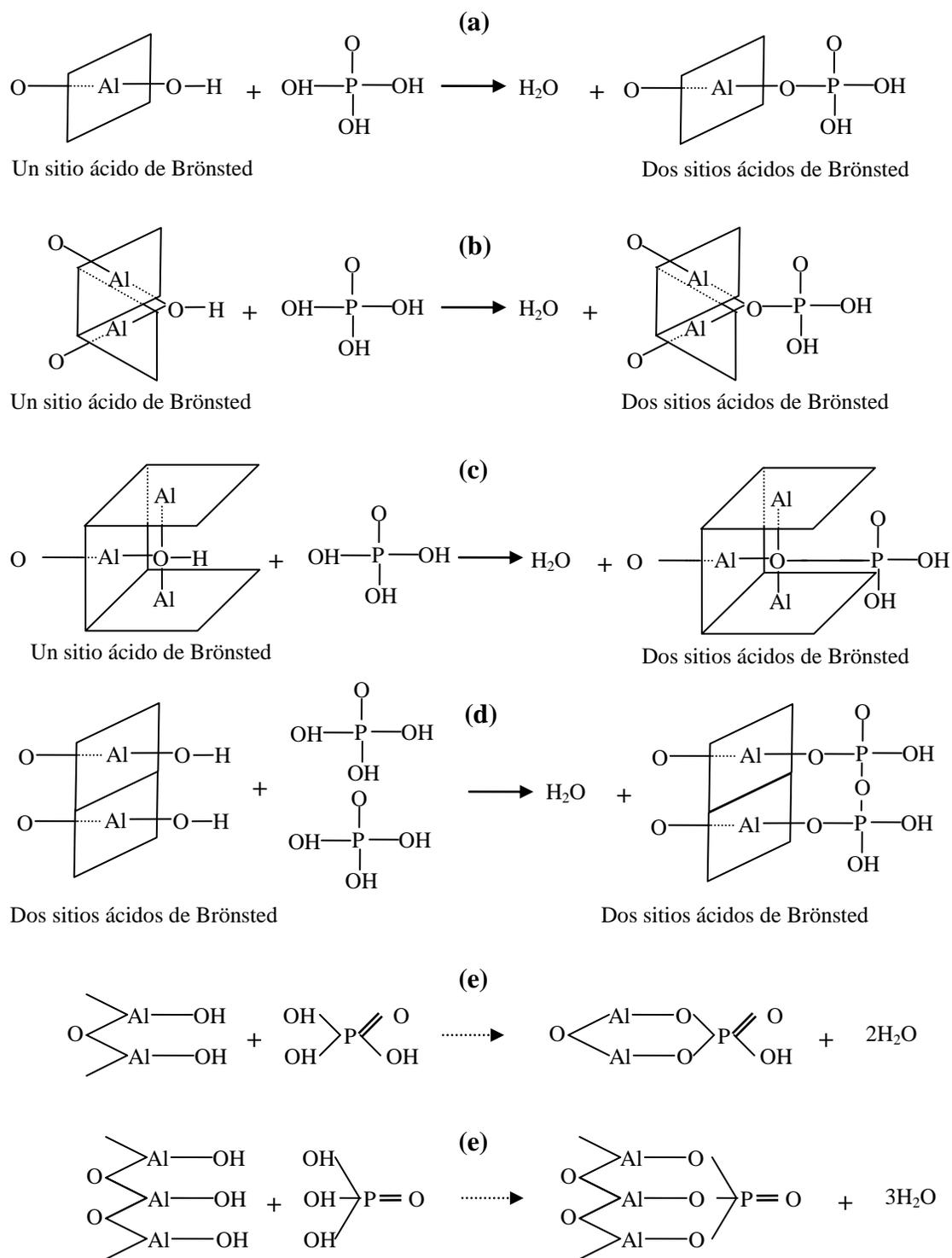
Con baja carga (< 4 % en peso de P) , las oxo-especies de fósforo interactúan principalmente con los grupos OH-Al superficiales, ya sean ácidos o básicos; las oxo-especies de Mo, como ya se dijo antes, sólo interactúan con los OHs básicos. Los grupos OH más básicos tipo Ib reaccionan más fácilmente con los compuestos de P y algunos estudios demostraron que al incrementar la cantidad de P, hasta niveles de  $1 \times 10^{-6}$  átomos de  $P/pm^2$ , se incrementa la cantidad de OH tipo Ib de acuerdo al siguiente esquema:



**Figura D.4** Esquema de la reacción de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  en la superficie de la alúmina.

El ácido fosfórico interactúa de varias formas con los OH superficiales, por ejemplo el ácido fosfórico puede interactuar con un sitio ácido de Brönsted (OH) a través de un sólo enlace formando de esta manera un par de sitios ácidos. La figura D.5 muestra las diferentes formas en que el ácido fosfórico interactúa con los OHs de la alúmina.

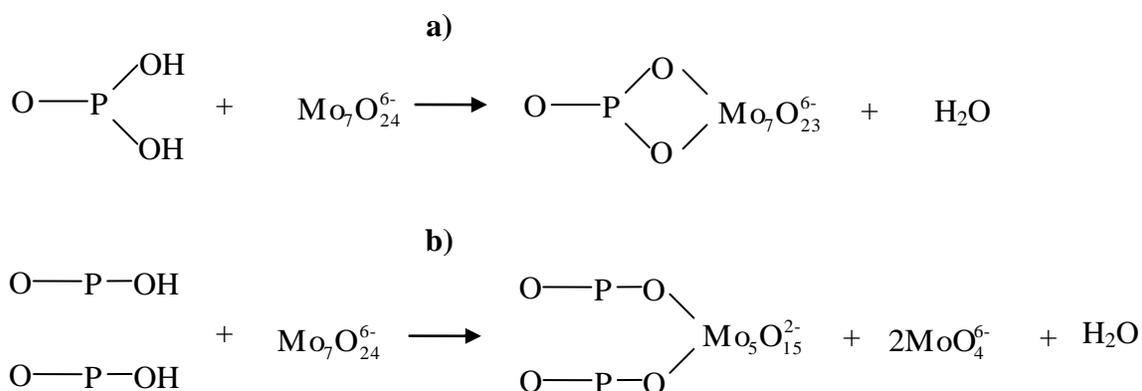
El mecanismo de adsorción del ácido fosfórico es materia de debate, pero todas coinciden en que la principal interacción es vía los OHs, y donde difieren es que consideran que la interacción es electrostática o covalente o por cambio de ligante [5]. De acuerdo a estudios de variaciones en el punto isoeléctrico con respecto a variaciones en el pH, se determinó que cuando el pH es igual a 8, se observó la mayor cantidad de iones  $\text{HPO}_4^{2-}$  adsorbido en la alúmina.



**Figura D.5** Representación esquemática de las interacciones entre  $\text{H}_3\text{PO}_4$  y los OHs de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Diferentes fosfatos se forman en la superficie de la alúmina; monofosfatos, difosfatos, polifosfatos y en algunos casos  $\text{AlPO}_4$  se encuentran comúnmente en catalizadores de hidrotratamiento dependiendo de la concentración de P que contenga. Con cargas bajas, se observan principalmente difosfatos, monofosfatos y en menor medida polifosfatos; con cargas medias, se observa polifosfatos, difosfatos y en menor medida monofosfatos; con alta carga se observan polifosfatos y  $\text{AlPO}_4$ . La concentración de  $\text{AlPO}_4$  se incrementa cuando más se incrementa la cantidad de fósforo, se puede encontrar en estado cristalino o amorfo, y con diferentes grados de hidratación. Sin embargo, la concentración necesaria de fósforo sobre  $\text{Al}_2\text{O}_3$  necesaria para empezar a formar  $\text{AlPO}_4$  dependerá en todo caso de las características especiales de la alúmina empleada; se reportó que el  $\text{AlPO}_4$  se puede observar desde concentraciones de 4% en peso para catalizadores de Mo-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  o desde 9% en peso para materiales de P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , en todo caso, la formación de  $\text{AlPO}_4$  siempre se favorece termodinámicamente a temperaturas de calcinación desde 773 K [referencias en 5].

La adsorción de sales de Mo en un material de P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  se da mediante la interacción de dichas sales con los OH superficiales de alúmina y con los grupos P-OH, de acuerdo al esquema siguiente [81]:



**Ecuación D.6** Adsorción de sales de molibdeno en P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  a) con los dos grupos OH de un átomo de fósforo y b) con dos grupos OH independientes de dos átomos de fósforo vecinos [modificada de 5 y 81].

El fósforo en los materiales de Ni-P/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  previene la formación de aluminatos de Ni en el tratamiento de calcinación. Los iones de Ni que se adsorben en el soporte de

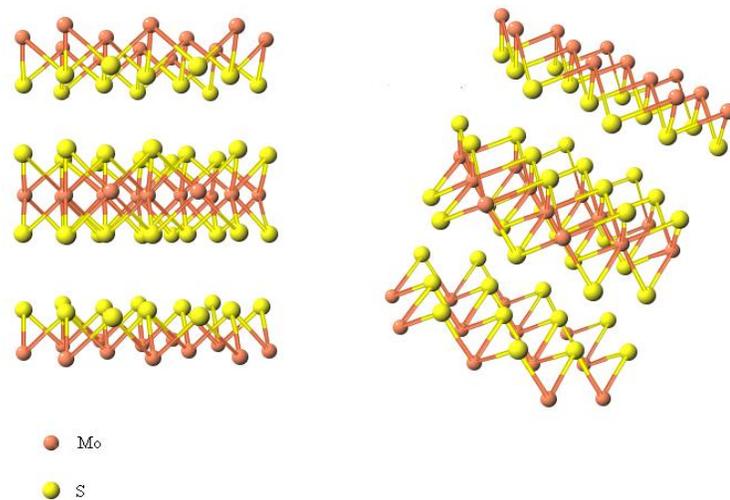
alúmina forman fácilmente fosfatos, aunque no se tiene información suficiente para aclarar si se tiene otra clase de compuestos de Ni-P o Co-P, aunque, en soportes, con muy poca interacción con los metales como sílica o carbón se reportó la presencia de Ni<sub>2</sub>P [5].

La estabilidad térmica de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se ve, en algunos sentidos, mejorada por la presencia de P en el sistema P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En acuerdo con algunos reportes, la presencia de P evita, en cierto grado, la cristalización de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y como resultado se evita la transformación de la  $\gamma$  hacia la fase  $\alpha$ . Estudios adicionales sobre estos tópicos indican que la presencia de fosfatos no afecta la transición de alúmina  $\gamma$  hacia espinelas de alta temperatura ( $\delta$  y  $\theta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), pero si retrasa la transición de estas últimas hacia la fase más estable  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sin embargo, la adición de Mo provoca la formación de molibdatos de aluminio que eliminan los efectos positivos del P sobre la estabilidad térmica del soporte. El material de Mo-P/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presenta pérdida de área y resistencia mecánica cuando se trata térmicamente a más de 973 K; la presencia de P no previene las reacciones entre óxidos de Mo y el soporte debido a que las interacciones entre fosfatos y molibdatos son relativamente débiles.

## ***Anexo E: Estructuras cristalinas***

### **E.1 Sulfuro de Mo**

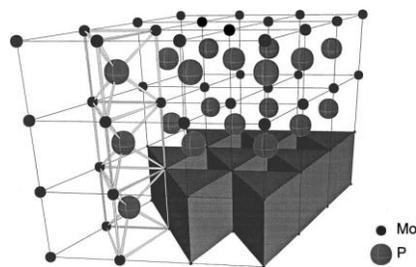
La estructura cristalina del disulfuro de Molibdeno es hexagonal; en la naturaleza el MoS<sub>2</sub> se encuentra como molibdenita. La estructura se forma mediante capas de Mo (o W en su caso) rodeadas por capas de S, como se muestra en la figura E.1.1.



**Figura E.1.1** Prototipo de la estructura cristalina hexagonal del  $\text{MoS}_2$ .

## E.2 Fosfuro de Mo

La estructura del  $\text{MoP}$  es similar a la  $\text{WC}$ , la cual es hexagonal del tipo  $P_{6m2}$  con parámetros de red  $a_0 = 322 \text{ pm}$  y  $c_0 = 319 \text{ pm}$  y un ejemplo detallado de su estructura se observa en la figura E.2.1.



**Figura E.2.1** Estructura del fosfuro de Molibdeno.

La estructura es apreciable mediante XRD dando difracciones en ángulos preferenciales; el resumen de los ángulos de difracción y los planos cristalinos se presentan a continuación

**Tabla E.2.1** Planos cristalinos y ángulos de difracción para el MoP (JCPDS 24-0771)

Ángulo (2θ)	Int.	h	k	l	Ángulo (2θ)	Int.	h	k	l
27.969	20	0	0	1	100.870	20	2	1	1
32.199	60	1	0	0	101.852	10	1	0	3
43.181	100	1	0	1	111.977	7	3	0	0
57.529	25	1	1	0	119.372	4	3	0	1
58.004	9	0	0	2	120.711	4	1	1	3
64.988	10	1	1	1	122.333	12	2	1	2
67.093	7	2	0	0	131.352	13	2	0	3
67.921	14	1	0	2	146.058	10	2	2	0
74.404	20	2	0	1	147.005	25	3	0	2
85.751	17	1	1	2	150.051	4	0	0	4
92.747	<1	0	0	3	161.551	10	2	2	1
94.009	6	2	1	0	169.741	25	3	1	0
94.478	6	2	0	2					

Las distancias interatómicas para la primera capa de del MoP es muy similar a la del MoS<sub>2</sub> [17], siendo para la primera d(Mo-P)=2.45 Å, d(Mo-Mo)=3.19-3.22 Å y para el segundo d(Mo-S)=2.43 Å, d(Mo-Mo)=3.16 en la primera capa de coordinación. La principal diferencia es que el MoS<sub>2</sub> forma estructuras laminares.

Vectores primarios:

$$\mathbf{A}_1 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} - \frac{1}{2} 3^{1/2} a \mathbf{Y}$$

$$\mathbf{A}_2 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} + \frac{1}{2} 3^{1/2} a \mathbf{Y}$$

$$\mathbf{A}_3 = c \mathbf{Z}$$

Vectores base:

$$\mathbf{B}_1 = 0 \quad (1a) \quad (\mathbf{W})$$

$$\mathbf{B}_2 = \frac{2}{3} \mathbf{A}_1 + \frac{1}{3} \mathbf{A}_2 + \frac{1}{2} \mathbf{A}_3 = \frac{1}{2} a \mathbf{X} - 12^{-1/2} a \mathbf{Y} + \frac{1}{2} c \mathbf{Z} \quad (1f) \quad (\mathbf{C})$$

## **Anexo F: Ecuaciones de BET y del método BJH**

La ecuación del método de Branauer-Emmett-Teller (BET) es la ecuación más utilizada para la determinación del área superficial de materiales sólidos (ec. F.1)

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

donde  $W$  es el peso del gas adsorbente a una presión relativa a  $P_0$  y  $W_m$  es el peso del adsorbato constituido con una monocapa cubriendo la superficie.  $C$  es una constante de la ecuación de BET está relacionado a la energía de adsorción en la primera capa adsorbida y en consecuencia su valor es un indicativo de la magnitud de la interacciones entre adsorbente y adsorbato. La ecuación es válida cuando se tiene una relación lineal entre el término de la izquierda y  $P_0/P$  lo cual, para muchos sólidos donde se usa nitrógeno como adsorbente, sólo es posible cuando se tiene valores de  $P_0/P$  entre 0.05 y 0.35.

La ecuación del método de Barret, Joyner y Halenda (BJH) asume que cuando la presión relativa  $P_0/P$  inicial está muy cercana a la unidad todos los poros están llenos con líquido. Los poros grandes de radio  $r_{pl}$  tienen una capa de nitrógeno adsorbido de espesor  $t_l$ . Dentro de esta capa existe una capilaridad inerte de radio  $r_K$  desde la cual la evaporación se lleva a cabo cuando  $P_0/P$  es disminuida. La relación entre el volumen de poro  $V_{pl}$  y el volumen del capilar inerte está dada por la ecuación F.2

$$V_{pl} = V_{K1} r_{pl}^2 / r_{K1}^2 \dots\dots\dots \text{Ec. F.2}$$

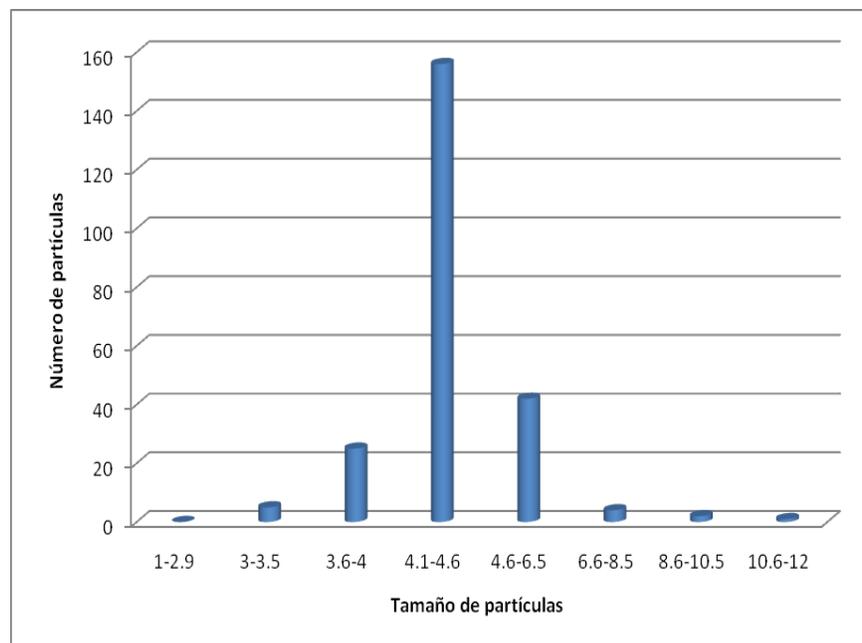
Si consideramos cambios en la presión relativa  $P_0/P$  y por ende cambios en el espesor de la capa físicamente adsorbida, podemos llegar a una expresión como la ecuación F.3.

$$V_{pn} = \left( \frac{r_{pn}}{r_{Km} + \Delta t_n} \right)^2 \left( \Delta V_n - \Delta t_n \sum_{j=1}^{n-1} A c_j \right) \dots\dots\dots \text{Ec. F.3}$$

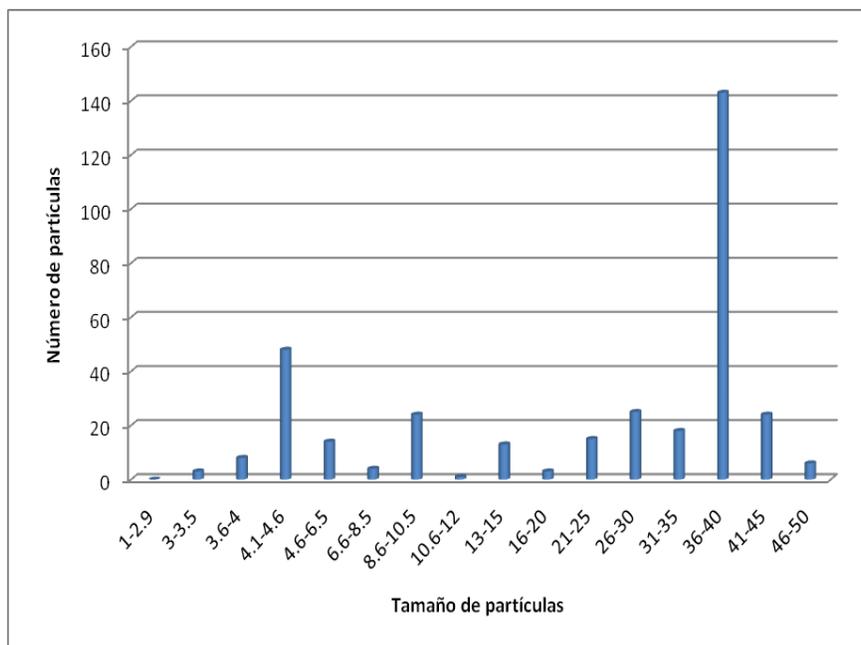
Donde  $\Delta t$  representa el cambio en el espesor de la capa físicamente adsorbida debido al n-ésimo cambio en la presión relativa  $P_0/P$ , y  $A_c$  es el área expuesta por los poros que se vaciaron previamente debido a los mismos cambios de presión relativa. Con esta ecuación se calculan volúmenes de poro a varias presiones relativas y asumiendo geometría cilíndrica (es la geometría adecuada para este método) se calcula el área a una presión dada y por ende el diámetro de la partícula.

### **Anexo G: Distribuciones de tamaños de partícula**

Las figuras G1 y G2 presentan las distribuciones de tamaños de partícula de las muestras 10MoP-1/Al y 40MoP-1/Al preparadas a 1123 K.



**Figura G.1** Distribución de los tamaños de partícula de la muestra 10MoP-1/Al preparada a 1123 K.



**Figura G.2** Distribución de los tamaños de partícula de la muestra 40MoP-1/Al preparada a 1123 K.

## 11 Acrónimos

**46DMDBT.**- 4,6-dimetildibenzotiofeno.

**CUS.**- Coordinative unsaturated sites. Sitios Insaturados o con coordinación incompleta.

**DBT.**-Dibenzotiofeno

**DFT.**- Density Functional Theory, teoría de densidad funcional.

**EDS.**- Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy, Colección y dispersión de energía de los rayos-X característicos.

**EFTEM.**- Energy-filtered Transmission Electron Microscopy, Microscopía electrónica de transmisión con filtrado de energía

**EXAFS.**- Extended X-ray Absorption Fine Structure. Extensión en la adsorción de Rayos X en la estructura fina.

**HRTEM.**- High resolution transmission electron microscopy, Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución.

**IR.**- Espectroscopía de Infrarrojo.

**MAS-NMR.**- Magic angle spectrum-Nuclear magnetic resonance, Resonancia magnética nuclear en el ángulo “mágico”.

**NTP.**- Normal Temperature and Pressure. Condiciones normales de temperatura y presión.

**STM.**- Scanning Tunneling Microscopy, Microscopía de escaneo en túnel.

**TEM.**- Transmission electron microscopy, Microscopía electrónica de transmisión.

**Uv-vis.**- Espectroscopía de Ultravioleta-visible

**XANES.**- X-ray Absorption Near Edge Structure. Adsorción de rayos X cerca de los extremos en la estructura.

## 12 Glosario

**Desulfuración profunda.** Se conoce generalmente como condiciones de desulfuración profunda y se dice que estas condiciones se alcanzan cuando se tienen concentraciones <0.05 % en peso de S. Generalmente estas condiciones están asociadas a moléculas refractarias como el 4-6 dimetildibenzotiofeno y moléculas similares. Sin embargo, también se puede hablar de desulfuración profunda con moléculas como el benzotiofeno y dibenzotiofeno.

**Índice de Cetano.** Así como el octano mide la calidad de ignición de la gasolina, el índice de cetano mide la calidad de ignición de un diesel. Es una medida de la tendencia del diesel a “cascabelear en el motor”.

La escala se basa en las características de ignición de dos hidrocarburos

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{14}\text{-CH}_3$  Cetano (n-hexadecano)

y

$\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{-CH}_3\text{)}_7\text{-CH}_3$  Heptametilnonano

El n-hexadecano tiene un periodo corto de retardo durante la ignición y se le asigna un cetano de 100; el heptametilnonano tiene un periodo largo de retardo y se le ha asignado un cetano de 15. El índice de cetano es un medio para determinar la calidad de la ignición del diesel y es equivalente al porcentaje por volumen del cetano en la mezcla con heptametilnonano, la cual se compara con la calidad de ignición del combustible prueba (ASTM D-613). La propiedad deseable de la gasolina para prevenir el cascabeleo es la habilidad para resistir la autoignición, pero para el diesel la propiedad deseable es la autoignición.

Muchos otros factores también afectan el índice de cetano, así por ejemplo la adición de alrededor de un 0.5 % de aditivos mejoradores de cetano incrementan el cetano en 10 unidades. Estos aditivos están formulados con base a alquilnitratos, amil nitratos

primarios, nitritos o peróxidos. La mayoría de ellos contienen nitrógeno y tienden, por lo tanto, a aumentar las emisiones de  $\text{NO}_x$ . [PEMEX refinería “nuestros productos”]

**NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.** NORMA Oficial Mexicana sobre las especificaciones de los combustibles fósiles para la protección ambiental. Entre otras especificaciones importantes se incluyen los niveles máximos de azufre en gasolinas y en diesel. Para este último indica que el contenido máximo total de azufre es 500 ppm. Sin embargo, también especifica que en la zona fronteriza norte para enero de 2007 el máximo será de 15 ppm y para la Zona Metropolitana de Valle de México (ZMVM), la Zona Metropolitana de Guadalajara (ZMG) y la Zona Metropolitana de Monterrey (ZMM) para enero de 2009 el máximo será de 15 ppm, finalmente el resto del país tendrá el mismo límite máximo para Septiembre de 2009. [la referencia es el texto original de la mencionada norma]

**Dispersión.** Es la relación que existe entre el número de átomos de metal en la superficie del catalizador soportado entre el número de átomos de metal efectivamente cargado.

$$\text{Dispersión} = \text{No. de átomos en la superficie} / \text{No. de átomos totales}$$

[Chemical and catalytic reaction engineering. Carberry J. J. Ed. McGraw-Hill Chemical engineering series, EU 1976]

**Sinergia.** Proviene del griego y su traducción literal sería la de cooperación; no obstante se refiere a la acción de dos (o más) causas cuyo efecto es superior a la suma de los efectos individuales [diccionario de la Real Academia Española]

**Espinela (Spinel).** Espinela son todos los óxidos mixtos de  $\text{Al}^{3+}$  (y posiblemente de otros cationes trivalentes) con cationes divalentes que tienen la fórmula general  $\text{MAl}_2\text{O}_4$ . El nombre deriva del mineral natural espinela (spinel)  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . En un espinela normal, la estructura cristalina no puede observarse igual mediante inversión, los cationes de  $\text{M}^{2+}$  ocupan sólo 1/8 de los sitios con coordinación tetraédrica disponibles en el arreglo cúbico

compacto de iones de oxígeno, mientras que el  $\text{Al}^{3+}$  (u otro catión trivalente) ocupa la mitad de los sitios con coordinación octaédrica, por lo cual la fórmula general es escrita muchas veces como  $\text{M}^{\text{IV}}[\text{Al}_2^{\text{VI}}\text{O}_4]$  o con referencia a la celda unitaria  $\text{M}_8^{\text{IV}}[\text{Al}_{16}^{\text{VI}}\text{O}_{32}]$ . [79].



Casa Abierta al Tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

---

UNIDAD IZTAPALAPA  
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E HIDRAULICA

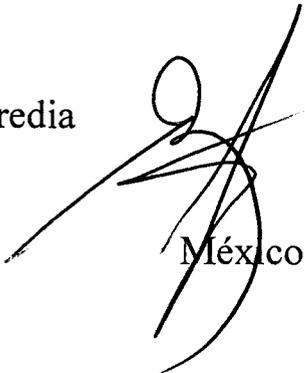
**“SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y  
EVALUACIÓN CATALITICA DEL SISTEMA  
MoP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>”**

Que presenta:

**M. en C. Alejandro Montesinos Castellanos**

PARA OBTENER EL GRADO ACADEMICO DE  
**DOCTORADO EN CIENCIAS  
(INGENIERÍA QUÍMICA)**

Asesor: Dr. José Antonio de los Reyes Heredia



México, D.F. 2007