



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-Iztapalapa

TESIS

**Efecto de 1,2 diamino-ciclohexano-tetra-acético en catalizadores NiWS
soportados en alúmina para la hidrodesulfuración**

Carlos Eduardo Santolalla Vargas

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

Jurado:

Presidente:

Secretario:

Vocales:

México, D.F. a 21 de Junio del 2016



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00059

Matrícula: 210383143

EFFECTO DE 1,2
DIAMINO-CICLOHEXANO-TETRA-ACE
TICO EN CATALIZADORES NiWS
SOPORTADOS EN ALUMINA PARA
HIDRODESULFURACION

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 21 del mes de junio del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE
- DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES
- DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
- DR. ALFREDO GUEVARA LARA
- DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, la presidenta del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



CARLOS EDUARDO SANTOLALLA VARGAS

ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

VOCAL

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

VOCAL

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

VOCAL

DR. ALFREDO GUEVARA LARA

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Resumen

Se estudiaron las propiedades catalíticas en hidrodesulfuración (HDS) de materiales NiWS soportados en alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) con la adición de un complejo organometálico de níquel-1,2 diamino ciclo hexano tetra acético (CyDTA) en catalizadores de NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los catalizadores se estudiaron en tres partes: la caracterización de las soluciones de impregnación, la caracterización de los materiales y la actividad catalítica en las moléculas azufradas como tiofeno(T), 3 metil tiofeno (3-MT) y 4,6 dimetildibenzotiofeno(4,6DMDBT).

Se sintetizaron catalizadores de W/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ el cual se secó (120 °C) o se calcinó (400 °C), obteniendo dos series de catalizadores; $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $W_{\text{calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El método de impregnación fue el de humedad incipiente. Los catalizadores tienen un 20% en peso de W. Para los catalizadores bimetalicos de NiW y Ni-CyDTAW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se usó la relación atómica de promotor a fase activa de Ni/(Ni+W)=0.41y una relación molar de CyDTA/Ni igual 1.

Las soluciones se caracterizaron por espectroscopía ultra violeta y visible (UV-vis) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se caracterizo por fisiorción de nitrógeno (F-N₂) y determinación del punto de carga cero. Los catalizadores se caracterizaron mediante espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis (DRS-UV-vis), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (ATG-CDB), reducción a temperatura programada (TPR). Los catalizadores sulfuro se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), quimisorción de CO seguido mediante espectroscopía infrarroja (IR-CO) y microscopía electrónica en modo de transmisión de alta resolución (HRTEM).

Las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH=1.7-8.3, presentaron un complejo de níquel hexacoordinado con los ácidos carboxílicos y los átomos de nitrógeno del complejo de CyDTA. Asimismo, el complejo de Ni-CyDTA mostró una simetría octaédrica distorsionada.

Los resultados de DRS UV-vis para los catalizadores después de impregnación, mostraron en los materiales de Ni-CyDTAW_{seco} y Ni-CyDTAW_{calcinado} predominio de especies de WOx en simetría octaédrica y aumentaron considerablemente con el pH de impregnación, en comparación con el sistema sin agente. Asimismo, el desplazamiento en energía del complejo de Ni-CyDTA soportado en $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, sugirió una interacción tipo injerto.

Por espectroscopía FT-IR para los catalizadores de Ni-CyDTAW_{seco} se observó un desplazamiento de energía significativo en la vibración de los ácidos carboxílicos en comparación con la solución de impregnación. Este desplazamiento está relacionado con

cambios en la esfera de coordinación de Ni-CyDTA. Este cambio en la esfera de coordinación apoyaría la hipótesis de una interacción tipo injerto que se vio por DRS-UV-vis. Los catalizadores de Ni-CyDTAW_{calcinado} no mostraron cambios en la vibración de ácidos carboxílicos con respecto a la solución de impregnación. Esto sugeriría que la esfera de coordinación del complejo está intacta, por consiguiente, las interacciones son electrostáticas.

Los resultados de espectroscopía Raman para los catalizadores de Ni-CyDTAW_{seco} mostraron la formación de la especie $[W_{12}O_{40}]^{8-}$. Para los catalizadores de Ni-CyDTAW_{calcinado} se vio la formación de la especie $[HW_6O_{21}]^{5-}$ y WO_3 . La formación del compuesto WO_3 sugeriría una mala dispersión de las especies de W para los catalizadores calcinados.

Los resultados de TPR indicaron que los catalizadores de Ni-CyDTAW_{seco} y Ni-CyDTAW_{calcinado} presentaron menor concentración de Ni reducido a baja temperatura en comparación con el catalizador de referencia NiW_{seco}. Asimismo, los catalizadores que presentaron mayor porcentaje de Ni reducido a temperatura >600 K fueron los impregnados con Ni-CyDTA a pH 4.0, 5.2 y 6.5.

Los resultados de XPS para los catalizadores Ni-CyDTAW_{seco} mostraron un aumento en la formación de especies activas de “NiWS” con respecto al catalizador de NiW_{seco} sin agente quelante. Asimismo, se encontró una relación entre el pH de impregnación de Ni-CyDTA y la formación de especies activas de “NiWS”.

Los resultados de adsorción de CO seguido mediante infrarrojo para el catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} mostró un incremento significativo de los bordes tipo M y tipo S en comparación con el de referencia de NiW_{seco}. Asimismo, el catalizador con agente quelante exhibió un aumento en la formación de bordes tipo S. Además, el aumento en los bordes está relacionado con cambios en la morfología del sulfuro.

Los resultados de HRTEM de NiW_{seco}, NiCyDTA(3.5)W_{calcinado} y NiCyDTA(4.0)W_{seco} mostraron longitudes promedio de 3.0, 3.2 y 2.6 nm, respectivamente. Asimismo, el catalizador Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} incrementó ligeramente el contenido de apilamientos de 2 y 3 láminas en comparación con el sistema sin agente quelante.

En cuanto a la actividad de los catalizadores de NiW en la HDS de 4,6 dimetil dibenzotiofeno, el sistema de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} resultó ser 3 veces más activo que el catalizador de referencia de NiW_{seco}. Asimismo, el catalizador mostró un aumento de aproximadamente 50% en las reacciones de tiofeno y 3 metil tiofeno en comparación con el sistema de NiW sin agente quelante.

En este trabajo de investigación se pusieron en evidencias diferencias en cuanto a las interacciones interfaciales entre el complejo de Ni-CyDTA(pH) y la superficie de W/ γ -Al₂O₃ en la formación de la fase sulfuro. Se obtuvo que un catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} soportado en γ -Al₂O₃ mostró un potencial como catalizador de hidrodesulfuración de moléculas representativas de diesel y gasolina.

ÍNDICE

CAPÍTULO I.....	8
I.1 Introducción	8
I.2 Generalidades.....	9
I.2.1 HIDROTRATAMIENTO (HDT)	9
I.2.2 HIDRODESULFURACIÓN (HDS)	11
I.2.3 HDS DE TIOFENO(T)	11
I.2.4 HDS DE 3 METIL-TIOFENO(3-MT)	13
I.2.5 HDS DE DIBENZOTIOFENO(DBT) Y 4,6-DIMETIL DIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT).....	14
I.2.6 CATALIZADORES DE HDT	15
I.2.7 ALÚMINA (Al_2O_3)	16
I.3 Antecedentes bibliográficos	18
I.3.1 QUÍMICA DE SOLUCIONES : METALES DE IMPREGNACIÓN Y AGENTES QUELANTES.....	18
I.3.2 SÍNTESIS DE PRECURSORES DE WO_x/Al_2O_3	19
I.3.3 PREPARACIÓN DE SISTEMAS NiO_xWO_x/Al_2O_3	20
I.3.4 CATALIZADORES DE TUNGSTENO EN FASE SULFURO PROMOVIDO (NiWS) SOPORTADOS EN Al_2O_3	21
I.4 Estado del arte.....	24
EFECTO DE AGENTES QUELANTES	24
I.4.1 CATALIZADORES DE CoMo Y NiMo	25
I.4.2 CATALIZADORES DE NiW	27
I.5 Conclusiones del análisis bibliográfico	28
I.6 Hipótesis	30
I.7 Objetivos.....	30
CAPÍTULO II.....	31
II.1 Actividades	31
II.2 Síntesis de catalizadores.....	31
II.3 Activación de catalizador.....	32
II.4 Métodos de caracterización	32
II.4.1 DETERMINACIÓN DEL PUNTO DE CARGA CERO	32
II.4.2 FISISORCIÓN DE NITRÓGENO.....	33
II.4.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG/ CDB).....	33
II.4.4 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	33
II.4.5 ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER(FT-IR).....	34
II.4.6 ESPECTROSCOPÍA UV-VIS (UV-VIS):.....	34
II.4.7 ESPECTROSCOPÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-VIS (DRS-UV-VIS):	34
II.4.8 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	35

II.4.9	ESPECTROSCOPÍA RAMAN.....	36
II.4.10	ESPECTROSCOPÍA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS).....	36
II.4.11	QUIMISORCIÓN DE CO SEGUIDO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR-CO)	37
II.4.12	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM).....	37
II.5	Cálculos Computacionales.....	38
II.6	Evaluación catalítica	39
II.6.1	HIDRODESULFURACIÓN DE TIOFENO (T).....	39
II.6.2	HIDRODESULFURACIÓN DE 3 METIL TIOFENO (3-MT).....	40
II.6.3	HIDRODESULFURACIÓN DE 4,6 DIMETIL DIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT)	40
CAPÍTULO III		42
III.1	Resultados y discusión de caracterización	42
III.1.1	SOPORTE	42
III.1.1.1	FISISORCIÓN DE N ₂	42
III.1.1.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	44
III.1.1.3	PUNTO DE CARGA CERO (PCC)	45
III.1.2	Ni Y CYDTA EN SOLUCIÓN	46
III.1.2.1	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA POR TRANSFORMADA DE FOURIER (FT-IR)	46
III.1.2.2	ESPECTROSCOPÍA UV-VIS.....	48
III.1.2.3	CÁLCULOS COMPUTACIONALES	50
III.1.3	CATALIZADORES EN FASE ÓXIDO	53
III.1.3.1	ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA DE SÓLIDOS (FT-IR)	53
III.1.3.2	REFLECTANCIA DIFUSA DE UV-VIS (DRS UV-VIS)	56
III.1.3.3	ESPECTROSCOPÍA RAMAN	64
III.1.3.4	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (ATG/CDB)	67
III.1.3.5	REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	70
III.1.4	CATALIZADORES EN FASE SULFURO	77
III.1.4.1	ESPECTROSCOPÍA FOTOELÉCTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)	77
III.1.4.2	QUIMISORCIÓN DE CO SEGUIDO MEDIANTE ESPECTROSCOPÍA INFRARROJA (IR-CO)	79
III.1.4.3	MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA EN MODO DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HR-TEM)	83
III.2	Resultados Catalíticos.....	87
III.2.1	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE TIOFENO (T)	87
III.2.2	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE 3 METIL TIOFENO (3-MT)	89
III.2.3	ACTIVIDAD CATALÍTICA DE 4,6 DIMETIL DIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT).....	90
CAPÍTULO IV		92
IV.1	Discusión de Resultados de Caracterización	92
IV.2	Relación Estructura-Actividad Catalítica.	95
IV.2.1	CATALIZADORES DE NiCYDTA(PH)W _{SECO/CALCINADO} /Γ-AL ₂ O ₃ EN LA HDS TIOFENO Y 3 METIL TIOFENO (T Y 3-MT).....	95
IV.2.2	CATALIZADORES DE NiCYDTA(PH)W _{SECO} /Γ-AL ₂ O ₃ EN LA HDS DE 4,6-DIMETIL-DIBENZOTIOFENO (4,6-DMDBT)...	96
IV.3	Conclusiones.....	99
IV.4	Perspectivas.....	100

CAPÍTULO V.....	101
V.1 Referencias	101
Apéndice.....	113
Apéndice A.....	113
Apéndice B.....	114
Apéndice C.....	118

CAPÍTULO I

I.1 Introducción

El hidrotratamiento (HDT) o hidroprocesamiento(HP) consiste en variar el proceso de hidrogenación catalítica en el cual se satura hidrocarburos insaturados y se remueve S,N,O y metales de diferentes corrientes de petróleo en la refinerías. En la refinación del petróleo intervienen diferentes procesos para obtener productos que van desde los combustibles ligeros, las gasolinas, el diesel, hasta los combustibles pesados y asfaltos. En todos estos procesos se requiere tratar cortes petroleros para disminuir el contenido de precursores de contaminantes azufrados, nitrogenados o aromáticos. Para esto se han implantado los denominados "hidrotratamientos" (HDT)". De manera genérica, se consideran estos cuando se trata un corte de petróleo con hidrógeno, en presencia de un catalizador. De manera específica, para producir combustibles libres de contaminantes, se consideran las reacciones de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesnitrogenación (HDN) e hidrodesmetalización (HDM). En cada caso, se refiere a la eliminación de compuestos azufrados, oxigenados, nitrogenados o metales, respectivamente.

Esta tesis se ubica en la temática relativa al desarrollo de catalizadores de hidrodesulfuración para reducir el contenido de azufre en el diesel. Los compuestos de azufre presentes en los cortes de petróleo para producir diesel se encuentran en forma de mercaptanos, sulfuros, benzotiofenos, dibenzotiofenos y alquil-dibenzotiofenos. Estos compuestos son una fuente de contaminación del aire debido a que los productos de combustión (CO_2 , NO_2 , hidrocarburos, SO_2 , SO_3), provocan lluvia ácida y corrosión. Además, envenenan los catalizadores de otras etapas de refinación (reformación, isomerización) y generan olor desagradable (H_2S , mercaptanos). Asimismo, la producción de NO_2 , CO , CO_2 y CH_4 promueven el efecto invernadero generando el llamado "cambio climático".

Los estándares de emisiones de azufre de los combustibles han evolucionado durante los últimos 20 años. En especial del combustible diesel, por lo que se requiere la mejora continua de los catalizadores de HDS. La cantidad máxima de azufre permitida de los combustibles diesel o gasolina ha evolucionado en el tiempo. Así, el contenido máximo de azufre en los combustibles diesel establecidos por la legislación europea, fue de 500 ppm

en 1996, disminuyó a 350 ppm en enero del 2000, 50 ppm en el año 2005, 10 ppm en el 2008 y la tendencia es de seguir disminuyendo en el futuro.

En México el diesel producido se comercializa con 15 ppm de S en la Ciudad de México mientras que en el resto del país se realiza con 300 ppm de S. Debido al aumento de las emisiones producidas en México se exige en su norma relativa de contenido de azufre [1], que se produzca en un futuro combustibles con una concentración de 15 ppm de S para disminuir la contaminación. Adicionalmente, la tendencia sería a disminuir a una concentración de 5 ppm de S dado que las reservas de petróleo son de las más pesadas en S. Por consiguiente, se requiere continuar el desarrollo actual de los catalizadores de HDS para diesel conforme a las normas futuras.

En las refinerías los materiales catalíticos de Mo (o W) promovidos por Co (o Ni) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, se han usado típicamente para la HDT de compuestos azufrados. Como se dijo antes, los requerimientos del contenido de S en el diesel han llevado a buscar mejoras en los catalizadores. Por ello se han buscado alternativas como nuevas fases activas metálicas, modificación del soporte de Al_2O_3 , adición de un aditivo o complejación de los metales promotores de Ni o Co con agentes quelantes.

A continuación, se describirán de manera general, temas relevantes en la síntesis de catalizadores para la HDS de moléculas azufradas en diesel y gasolina.

I.2 Generalidades

I.2.1 Hidrotratamiento (HDT)

Las reacciones de hidrotratamiento son muy importantes en la industria de la refinación del petróleo. Se emplean, generalmente, en procesos de HDT para preparar las alimentaciones que van a ir a las unidades de conversión (reformado catalítico, FCC) o para mejorar la calidad de los productos finales.

La mayor parte de los productos de destilación del petróleo de una refinería se han sometido a un proceso de hidrotratamiento antes de su comercialización [2]. Así, las naftas se tratan para eliminar azufre, nitrógeno y metales, que son venenos para los catalizadores de reformado. Este último proceso es fundamental en la producción de gasolina, aromáticos e hidrógeno. El queroseno se somete a un proceso de hidrotratamiento para eliminar el azufre y saturar olefinas y aromáticos, previamente a su utilización como combustible de aviación. El diesel y otros destilados intermedios sufren

un proceso similar al queroseno para eliminar azufre y nitrógeno. El diesel de vacío, que alimenta el FCC (fuente importantísima de gasolinas en la actualidad), también se trata en algunas ocasiones para mejorar el rendimiento de la unidad y eliminar las emisiones de azufre y nitrógeno. Los aceites lubricantes se hidrogenan para mejorar viscosidad, Color y estabilidad. Por último, los residuos (combustible atmosférico y de vacío) también se someten, aunque en mucha menor proporción que los destilados anteriores, a procesos de hidrotratamiento para obtener combustibles de bajo contenido de azufre y mejorar la conversión. Como puede verse por lo aquí expuesto, los procesos de HDT son de una importancia crucial en el esquema de una refinería y, además, su importancia crece día a día, debido fundamentalmente a la necesidad de procesar cargas más pesadas y las exigencias medio ambientales. Asimismo, la tendencia actual del suministro de petróleo es que la obtención de los crudos es cada vez más pesados, con mayor cantidad de heteroátomos (S, N, O,) y, por tanto, más difíciles de procesar. Por otra parte, hay una demanda cada vez mayor de productos ligeros y limpios, esto hace que los procesos de hidrotratamiento obtengan cada vez más importancia, no sólo para eliminar heteroátomos, sino también para convertir productos del fondo de barril (hidrocarburos de alto peso molecular) en otros más ligeros por medio de reacciones de hidrocrqueo. Por otra parte, el creciente auge del aprovechamiento del carbón para producir combustibles por hidrolieuefacción da lugar a productos líquidos ricos en asfáltenos, S, N, y metales, que es necesario tratar para mejorar sus propiedades.

En el hidrotratamiento de los destilados del petróleo tienen lugar diversas reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, las más importantes se enumeran a continuación.

- Hidrodesulfuración de compuestos de azufre (HDS).
- Hidrodesnitrogenación de compuestos de nitrógeno (HDN).
- Hidrodesoxigenación de compuestos que contienen oxígeno en su molécula (HDO).
- Hidrogenación de olefinas y aromáticos (BID).
- Hidrodesmetalización o eliminación de metales pesados (HDM).
- Hidrocrqueo de moléculas largas a otras más ligeras.
- Formación de coque.

La gran cantidad de reacciones que se producen simultáneamente da una idea de la complejidad del proceso. Esto hace que, para comprender mejor los procesos catalíticos, sea necesario el empleo de compuestos modelo. De estos compuestos modelo, los más usados para estudiar en HDS son los tiofenos, el dibenzotiofeno y los alquil-dibenzotiofenos.

1.2.2 Hidrodesulfuración (HDS)

La HDS consiste en la reacción de hidrógeno con moléculas que contienen azufre y de esta manera remover este elemento y a la vez, saturar dichas moléculas para mejorar la calidad y estabilidad del corte de petróleo sin modificar significativamente su peso molecular promedio. En la ecuación 1.1 se presenta de manera esquemática la reacción[3-5]:



Los catalizadores que se utilizan en la HDS convencional son de Cobalto-Molibdeno (CoMo) y para la HDS profunda de Níquel-Molibdeno (Ni-Mo) aunque también se puede considerar el sistema Níquel-Tungsteno (Ni-W) soportado. En la HDS se transforman principalmente moléculas como tiofenos, benzotiofenos, dibenzotiofenos y los alquil-dibenzotiofenos. Estos compuestos son abundantes en los cortes intermedios, pero las últimas moléculas mencionadas, después de un tratamiento de HDS convencional, siguen apareciendo en concentraciones mucho más bajas. Asimismo, al utilizar el catalizador comercial de Co-Mo en HDS [2] encontraron que los compuestos alquil-dibenzotiofénicos como el 4-metil dibenzotiofeno o el 4,6-dimetil dibenzotiofeno(4,6 DMDBT) no reaccionaban, lo cual indica que este tipo de compuestos son los más difíciles de hidrodesulfurar.

En la HDS a nivel laboratorio se trabaja con moléculas modelo las cuales son difíciles de hidrodesulfurar como: el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-dimetil dibenzotiofeno) a temperaturas y presiones típicas de HDS industrial. Con respecto a las condiciones de operación típica de HDS industrial éstas se llevan entre 300-425°C de temperatura y entre 30-50 atm de presión. Los valores van a depender de las condiciones de alimentación y del nivel de remociones de moléculas refractarias[6].

1.2.3 HDS de Tiofeno(T)

La HDS de tiofeno es una de las principales reacciones usadas como molécula modelo en la HDS combustibles fósiles. Varios estudios se han propuesto para la cinética y mecanismo de reacción de la HDS de tiofeno [7, 8]. Sin embargo, existe un debate acerca de la cinética y el mecanismo reacción. En este sentido, varias rutas de reacción para la HDS de tiofeno se han propuesto Figura 1.0. Lipsch y Schuit [9] reportaron que la HDS de tiofeno ocurre a través del rompimiento del enlace C-S para formar butadieno. Kraus y Col. [10] y Markel y Col. [11] propusieron intermediarios como el tetrahydro-tiofeno (THT) o el dihydro-tiofeno (DHT). Sin embargo, estos intermediarios son muy difíciles de observar a condiciones estándar de reacción [12]. Lo anterior, debido a que las especies son muy

reactivas y la re-adsorción en los poros de los catalizadores convierte gran parte de las especies a compuestos C₄. Para condiciones estándar, los principales productos son n-butano, 1-buteno, cis-2-buteno y tras-2-buteno. Por otro lado, experimentos a baja temperatura mostraron la formación de DHT como intermediario de la reacción de tiofeno[13].

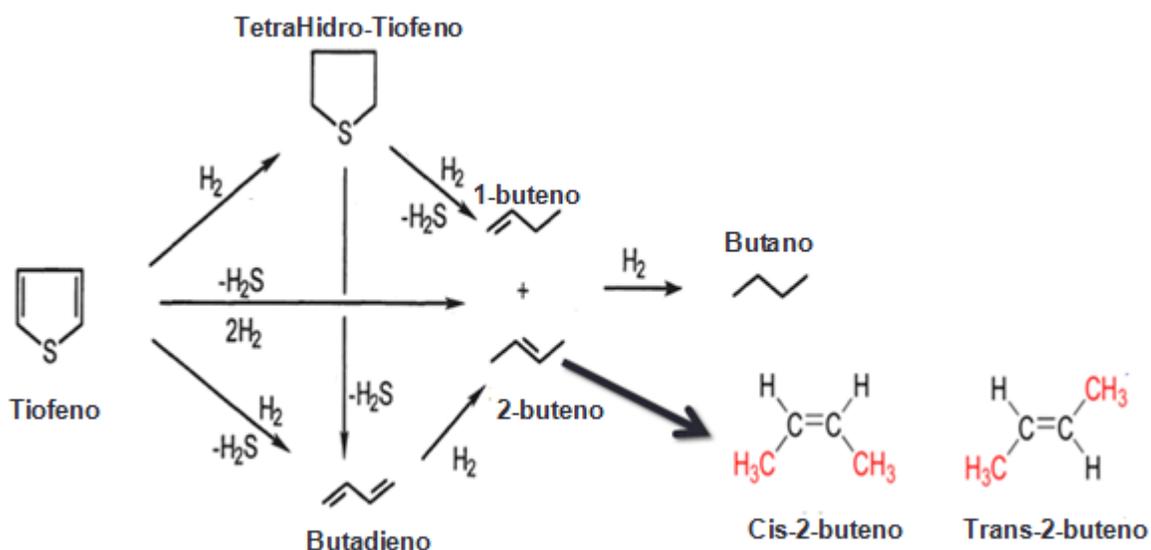


Figura 1.0. Esquema de reacción para la transformación de T [7, 8]

En general, la cinética del tiofeno se ha descrito por medio de una tipo Langmuir-Hinshelwood con la reacción superficial entre la adsorción de tiofeno y la adsorción hidrógeno como etapa limitante. La producción de H₂S es un inhibidor que compite con la molécula de tiofeno por el mismo sitio activo, aunque algunos autores concluyen que remover el átomo de S puede también ser la reacción limitante en algunos casos. La adsorción perpendicular de tiofeno podría ser la forma en que se produce la ruta de desulfuración directa. Asimismo, la adsorción por el enlace π orbital llevaría a la hidrogenación del anillo aromático obteniendo como productos intermedios los hidrotiofenos antes de romper el enlace C-S. La adsorción de H₂ se presume que se adsorbe en diferente sitio, aunque algunos autores han reportado que la adsorción de tiofeno y H₂ podría suceder en el mismo sitio. Van Parijs and Froment [14] reportaron la existencia de 2 tipos de sitios en los catalizadores de HDS; un sitio de hidrogenación y otro de hidrodesulfuración.

I.2.4 HDS de 3 metil-tiofeno(3-MT)

El mayor contenido de compuestos azufrados en la gasolina proviene del craqueo catalítico fluido (FCC) o Fluid catalytic cracking (FCC). En las refinerías se tiene que remover los compuestos azufrados de forma selectiva evitando la hidrogenación de olefinas y mantener el elevado número de octanaje en gasolina. Los compuestos azufrados presentes en el corte FCC son los compuestos como tiofenos y los alquil-tiofenos. Los alquil-tiofenos constituyen el 60 % de los compuestos azufrados en el proceso de FCC de gasolina. Los alquil-tiofenos presentes en FCC de gasolina son el dimetil-tiofeno, 2 metil-tiofeno y el 3-metil tiofeno. Este último compuesto está presente en gran proporción en comparación con otros muy estudiados como tiofeno[15].

Por otro lado, los compuestos alquil-tiofenos han sido pocos estudiados. Wang y Col. [16] utilizó catalizadores de Ni_2P soportados en alúmina-titania, mostrando una gran estabilidad con conversiones de 100% en la HDS de 3MT. N. Dos Santos [17] utilizó un catalizador de CoMo soportado en alúmina para el estudio de la reacción de HDS de 3 metil-tiofeno (3-MT). En este estudio se detectó principalmente productos de DSD como olefinas y compuestos de hidrogenación (HID) como tioles(Figura 1.1). Por otro lado, los compuestos de hidrogenación como tioles no promueven el aumento en el número de octanos en gasolina. Por lo tanto, se requiere investigar nuevos catalizadores que mejore la selectividad de los compuestos alquil-tiofenos como el 3-metil-tiofeno

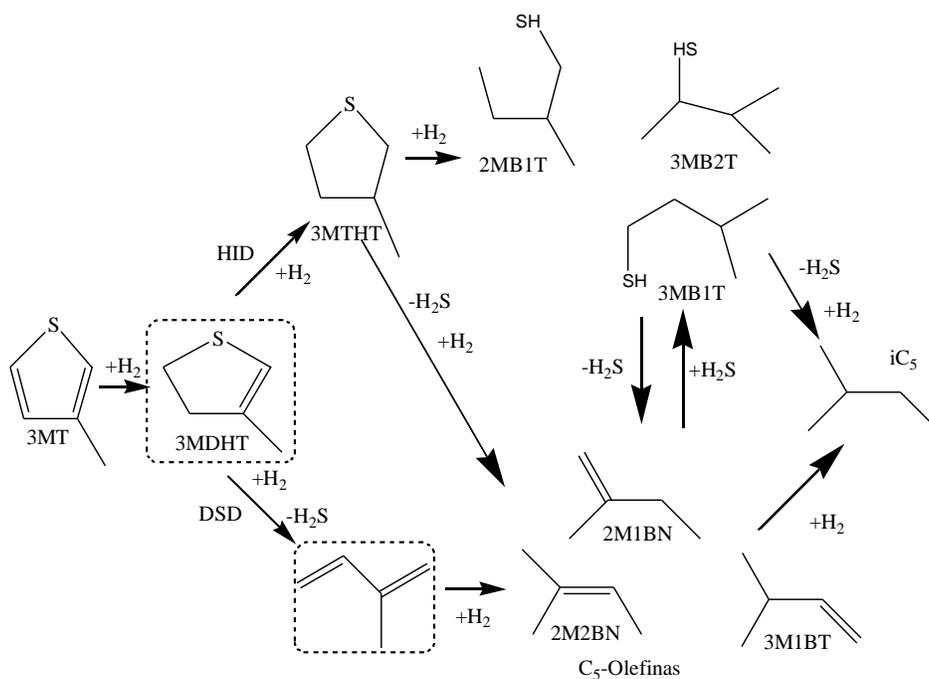


Figura 1.1. Esquema de reacción para la transformación de 3-MT [17]

I.2.5 HDS de dibenzotiofeno(DBT) y 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

La HDS de DBT y 4,6-DMDBT, se llevan a cabo principalmente a través de dos vías paralelas, como se muestra en la Figura 1.2. En el caso del DBT la primera ruta de reacción consiste en desulfuración directa (DSD) que conduce a la formación de bifenil, mientras que la segunda ruta consiste en la hidrogenación (HID) de uno de los anillos de benceno, que conduce a la formación de ciclohexil benceno [18-20]. Evaluaciones de DBT han demostrado que la reacción sigue la ruta preferente hacia la desulfuración directa [21].

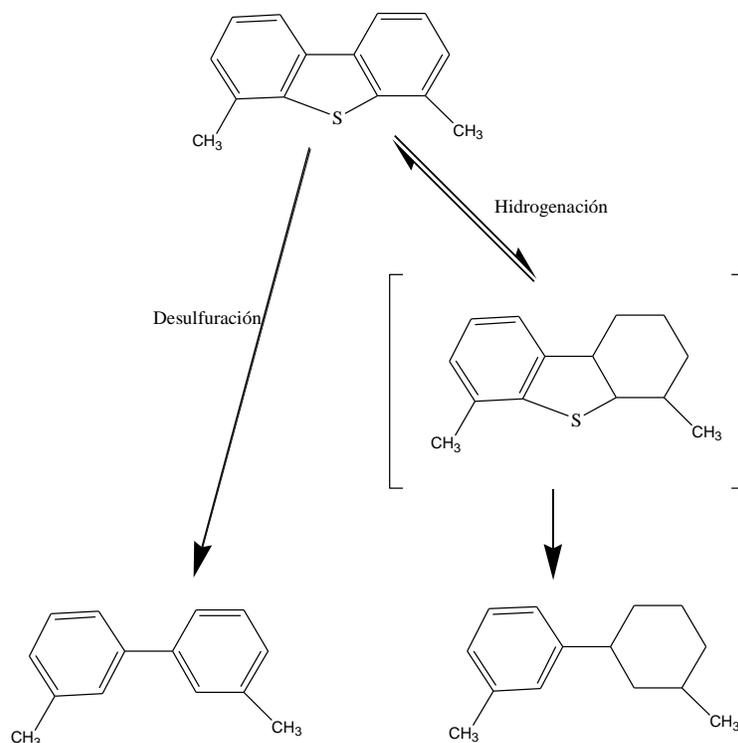


Figura 1.2. Rutas de reacción de los alquil-DBT₅ [21]

Por otro lado, para la molécula de 4,6-DMDBT se ha sugerido [21, 22] que por tener sustituyentes alquilo, hace que haya un impedimento estérico. Como resultado de este impedimento, el azufre de la molécula no se adsorbe con facilidad en el sitio activo y por lo tanto no hay reacción. Asimismo, su capacidad de reacción hacia la DSD disminuye y por ende se modifica la relación entre las tasas de las dos rutas de reacción. En este sentido, la ruta de HID se convierte en la dominante con la introducción de sustituyentes alquilo en la posición 4 y 6 de las moléculas de DBT [2, 22-24]. Perot y Michaud [25, 26] mostraron que la ruta de DSD está menos favorecida, mientras que la ruta de HID apenas se ve afectada por la presencia de grupos alquilo en la posición 4 y 6 (Figura 1.3). Se ha propuesto que los grupos alquilo en el 4,6-DMDBT juegan un papel importante en la reactividad de 4,6-DMDBT a lo largo de la vía DSD y que la ruta de reacción preferente es

la HID [25, 27]. Los estudios de HDS de DBT con catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ han mostrado que la vía de DSD es más selectiva que la HID, por el promotor de Co [25], mientras que en el caso de 4,6-DMDBT, el efecto promotor de Co en la ruta de DSD es significativamente más pequeño, que en la ruta de reacción de HID.

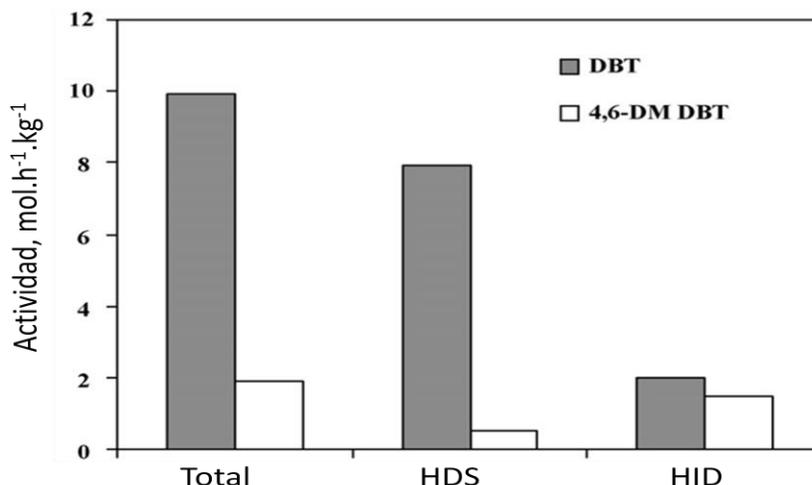


Figura 1.3. HDS de DBT y 4,6-DMDBT con $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (reactor empacado, 340 °C, 4.0 MPa)[25, 26].

1.2.6 Catalizadores de HDT

El interés por el estudio de nuevos materiales catalíticos para reacciones de HDS se ha incrementado. En las refinerías los materiales catalíticos de Mo (W) promovidos por Co (Ni) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, han sido típicamente usados para la HDS de compuestos azufrados [24, 28-31]. Sin embargo, el bajo desempeño catalítico en refinación de hidrocarburos pesados hacen que difícilmente pueda ser utilizado en los esquemas de HDS profundo [32]. En consecuencia, se han buscado alternativas como en las fases activas metálicas, en los soportes de Al_2O_3 , uso de metales (Ga,P)[33, 34] como dopaje, uso de agentes quelantes[35]. En lo referente a nuevos soportes con mejores propiedades que la Al_2O_3 , se han propuesto óxidos tales como TiO_2 [36-39]. Estas han mostrado resultados interesantes, pero con ciertas desventajas, como baja área superficial e inestabilidad térmica en condiciones cercanas a la reacción industrial [40].

Estudios sobre nuevos catalizadores han revelado información valiosa acerca de las interacciones con el soporte y su influencia sobre la estructura y actividad/selectividad de las fases activas [41]. Además, el tipo de soporte utilizado puede tener una importante influencia sobre las propiedades catalíticas tales como desactivación y regeneración, así como recubrimiento de coque en catalizadores agotados[32].

Por otro lado, se cree que Al_2O_3 ejerce fuertes interacciones con las fases activas comparado con, por ejemplo, SiO_2 , TiO_2 o carbón [36-39, 42]. Estas interacciones serían responsables de la alta dispersión de las partículas de MoS_2 soportado y de que éstas permanezcan estables durante la operación en esquemas de HDT [43, 44]. Esto último conlleva en casos como los de W, a un bajo grado de sulfuración del óxido correspondiente.

Los materiales con diferencias apreciables en propiedades fisicoquímicas interesantes, son los óxidos mixtos de Al_2O_3 - TiO_2 [45-49], Al_2O_3 - ZrO_2 [50, 51] y ZrO_2 - TiO_2 [52], entre otros, destacando entre ellas el área específica, volumen de poro y acidez superficial. En el caso del uso de agente quelantes se ha visto principalmente el aumento favorable en las temperaturas de reducción de los promotores para intentar reducirse simultáneamente los metales como Ni y W [35].

1.2.7 Alúmina (Al_2O_3)

Actualmente, el soporte de alúmina se utiliza en la preparación de catalizadores de hidrotratamiento por sus propiedades superficiales (área superficial, porosidad, volumen de poro), acidez (Bronsted y Lewis), el grado de acidez (sitios ácidos fuertes, intermedios y débiles). Sin embargo, las propiedades obtenidas por calcinación dependen fuertemente del hidróxido de partida y de las condiciones de calcinación (Figura 1.4). Para Al_2O_3 se tienen áreas superficiales entre 200-400 m^2/g que se obtienen a partir de la descomposición térmica de hidróxidos de Al^{3+} y su estructura depende del hidróxido de partida. Los hidróxidos de partida son: trihidróxidos como bayerita, gibsitita y norstrandita; oxihidróxidos como boehmita [53]. Las fases que tienen mayor relevancia en catálisis son la γ -alúmina y η -alúmina por poseer un grado elevado de estabilidad térmica y área superficial elevada. La fase γ -alúmina y η -alúmina tienen estructura cristalina tipo espinela, pero η -alúmina es la más distorsionada y su acidez es mayor que la de γ -alúmina, en adición la fase γ -alúmina presenta acidez tipo Bronsted y Lewis en iguales cantidad por lo que se le considera como un anfótero. Estas fases presentan capacidades adsorptivas diferentes, por quimisorción de amoníaco se ha encontrado que la cantidad de sitios ácidos es semejante, pero en el caso de η -alúmina la fuerza de los centros ácidos son mayores que las de γ -alúmina [53].

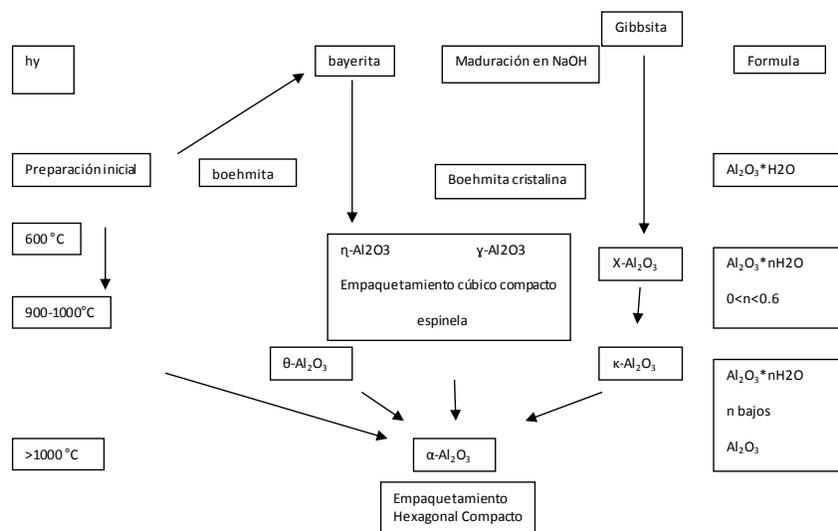


Figura 1.4. Representación esquemática de la formación de varias estructuras de Al_2O_3 [53]

Los cationes de Al^{3+} se localizan en dos tipos de huecos: octaédricos y tetraédricos, los cuales están entre aniones de oxígeno. Además la relación $\frac{\text{Metal}}{\text{Oxigeno}}$ ha permitido obtener la posible vacante para incorporar a otros metales que pueden provenir de fases activas depositadas, está relación es de $\frac{2}{3}$ para la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. [53]

Los sitios desocupados por un catión de Al^{3+} pueden ser ocupados por otros cationes como las fases activas de HDS (W,Mo,Co,Ni). En este sentido, se ha encontrado que los metales de Co y Ni interaccionan fuertemente con la superficie de Al_2O_3 formando compuestos estables e inertes denominados aluminatos. Por el contrario, si se evita la formación de estos aluminatos, los metales mejorarían su efecto promotor por otros como Co o Ni incrementado el nivel de sulfurabilidad y actividad [54].

Las características físico-químicas de Al_2O_3 la hacen un material para el HDT, por ello se busca mejoras como agregarle otros óxidos como titania durante la síntesis de esta [55-57]. Asimismo, se han propuesto el uso de agentes quelantes para disminuir la interacción de los metales impregnados con el soporte de Al_2O_3 [35]. En estas nuevas síntesis se han encontrado mejoras en la reducibilidad, sulfurabilidad, actividad catalítica y selectividad [35, 55-57]

A continuación, se describirán de manera general temas relevantes en la síntesis de catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ como: síntesis de precursores de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y la química de soluciones, preparación de sistemas $\text{NiO}_x\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$ y catalizadores de tungsteno en fase sulfuro promovido (NiWS) soportados en Al_2O_3 .

I.3 Antecedentes bibliográficos

Los catalizadores de HDT se preparan por impregnación sucesiva o co-impregnación de soluciones con la fase activa y el promotor. En particular, los catalizadores de NiW se sintetizan generalmente mediante la adición de sales diluidas de los metales a impregnar, tal como el metatungstato de amonio (MTA) y nitrato de níquel (NNi), para la fase activa y el promotor, respectivamente, entre otras. Resulta relevante conocer las especies que se forman en solución, para las sales a partir de los cuales se impregnan. Asimismo, los cambios en estos, derivados de la adición de otros componentes como agentes quelantes. Por esta razón, en la sección I.3.1 se abordarán ambos aspectos.

I.3.1 Química de soluciones : Metales de impregnación y agentes quelantes.

Las especies de W y Ni en solución que se forman con las diferentes sales dependen del pH de la solución y su concentración. Estas se pueden estimar teóricamente mediante programas y bases de datos , como HYDRA-MEDUSA [58] y predicen las especies en solución.

En la Tabla 1.1 se muestran las especies de metatungstato de amonio (MTA), nitrato de níquel (NNi), níquel con ácido nitrilo-tri-acético (NTA) y níquel con ácido etil-diamino-tetra- acético (EDTA) a diferentes pH de solución, obtenidas a partir de la base de datos HYDRA-MEDUSA.

Tabla 1.1 Iones de W, Ni, Ni-NTA y Ni-EDTA a diferentes pH de solución.

pH	0-2	2-5	6-8	>8
(MTA)W	$WO_3(\text{precipitado})$	$[HW_6O_{21}]^{5-}$	$[W_6O_{21}]^{6-}$ y $[WO_4]^{2-}$	$[WO_4]^{2-}$
(NNi)Ni	Ni^{2+}	Ni^{2+}	$Ni(OH)_2$	$Ni(OH)_2$
Ni-NTA	Ni^{2+} y $NiNTA^-$	$NiNTA^-$	$NiNTA^-$	$Ni(OH)_2$ precipitado y $Ni(NTA)_2^{4-}$
Ni-EDTA	Ni^{2+} y $Ni(H_2EDTA)$	$Ni(HEDTA)^-$	$Ni(EDTA)^{2-}$	$Ni(EDTA)^{2-}$ y $Ni(EDTA)OH^{3-}$

El precursor de W (MTA) forma politungstatos y monómeros de W a $pH > 2$ [59, 60], mientras que a $pH < 2$ produce precipitados de W [61]. El precursor Ni (NNi) forma Ni^{2+} en solución a $pH < 5$ y precipitados de $Ni(OH)_2$ a $pH > 5$ [62].

Por otro lado, un agente quelante es una molécula donadora de 2 o más pares de electrones que tienen la capacidad de formar complejos con algunos metales, por ejemplo Ni o Co [62]. Algunos agentes quelantes empleados para la síntesis de catalizadores son el ácido nitrilo-tri- acético (NTA), ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA), entre otros [62].

El precursor de Ni en presencia de NTA forma especies como NiNTA^- a $\text{pH} < 8$ y NiNTA^{4-} con precipitados a $\text{pH} > 8$ [63]. En el caso de EDTA con Ni forma especies como NiH_2EDTA , $\text{Ni}(\text{HEDTA})^-$ y $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ a $\text{pH} < 8$ y $\text{Ni}(\text{EDTA})^{2-}$ con precipitados a $\text{pH} > 8$ [64]. Por otro lado, por medio de la teoría de densidad funcional se ha estudiado la formación de especies de Ni con complejantes orgánicos. El resultado de estos estudios conllevó a la aproximación de nuevas especies y estructuras de Ni que posiblemente se pueden estar formando en solución [65-69].

En el caso del agente quelante 1,2-diamino-ciclo-hexano-tetra-acético (CyDTA) no hay suficiente literatura de las posibles especies de Ni-CyDTA en solución. Sin embargo, El agente quelante CyDTA es una molécula que puede donar 6 pares de electrones, y a su vez actúa como ligando de algún ion metálico, en este caso el Ni. Por lo tanto, este quelante es un potencial caso de estudio.

I.3.2 Síntesis de precursores de $\text{WO}_x/\text{Al}_2\text{O}_3$

Las especies de WO_x soportadas en Al_2O_3 dependen del pH de impregnación y del precursor (Figura 1.5) [70-73].

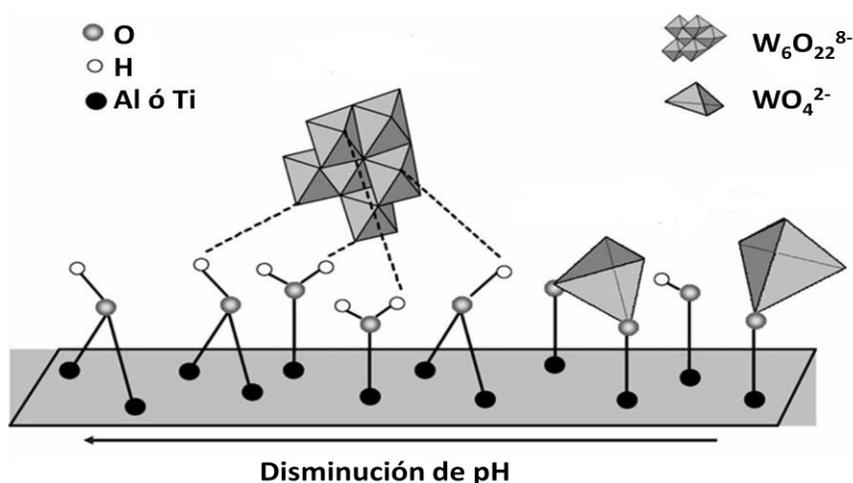


Figura 1.5. Estructura local de las especies de W depositados en la superficie de Al o Ti a diferentes valores de pH [70-73].

El diagrama de especiación a diferentes pH y concentraciones de la solución de W durante la impregnación en alúmina se ha propuesto con una solución de tungstato de amonio $[(\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{40}]$ para controlar las especies que se impregnan [70]. La solución a un pH de 4.0 sugiere la formación de politungstatos como $\text{HW}_6\text{O}_{20}(\text{OH})_2^{-5}$. También se sugiere la existencia de una fuerte interacción entre la fase oxotungstato y Al_2O_3 , y para este tipo de interacción se han propuesto especies como W-O-Al relacionadas con una difícil reducción de las especies WO_x [71]. Asimismo, las especies de WO_x con la solución de metatungstato de amonio depositado en alúmina se dispersan en una relación atómica W/Al igual a 0.15 [72], y estas especies de WO_x se sulfurarán para posteriormente formar los sitios activos, que son los sulfuros.

En la impregnación de las especies WO_x , el primer paso de interacción entre las especies WO_x en solución y la superficie de Al_2O_3 sería la reacción entre las especies de W-O-H y Al-O-H, para formar simultáneamente las especies de W=O y W-O-Al. El segundo paso sería la reorganización del oxotungstato en el soporte para formar la especie de W-O-W y esta especie de W interacciona directamente con la superficie del soporte. Como consecuencia, no participan en la sulfuración y en la formación de fases activas para la reacción de HDS. La formación de especies WO_x con fuerte interacción en la superficie de Al_2O_3 conlleva a una baja actividad en HDS.

Por otro lado, se ha visto en la literatura [72, 74-78] que la adición de un metal promotor (Ni o Co) mejora significativamente la actividad catalítica en HDS por la presencia de la especie mixta Ni-W-S.

1.3.3 Preparación de sistemas NiOxWOx/Al₂O₃

La presencia de Ni limita la formación de especies tridimensionales de WO_3 relacionados con una difícil reducción y baja dispersión de W [72]. Por otro lado, se ha señalado la existencia de especies diferentes de óxido de Ni. Las especie de Ni que está presente en un catalizador de NiW/ Al_2O_3 se encuentra con un estado de oxidación Ni^{+2} (Figura 1.6) [74, 79].

Los óxidos de Ni presentes son: Ni(WO), Ni(WOAl) y una especie de fuerte interacción con alúmina formando NiAl_2O_4 [75]. También propusieron que la temperatura de calcinación tiene influencia sobre la naturaleza de formación de óxidos. Después de calcinar a 400 °C, Ni está presente como Ni (WO). Para una temperatura de calcinación por encima de 527 °C, se observó la formación de Ni-Al [76], esto no es favorable porque no hay disponibilidad de Ni para decorar los bordes de WS_2 .

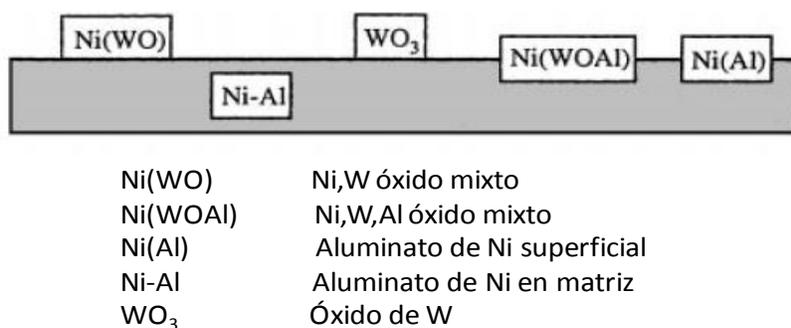


Figura 1.6. Esquema de las especies de Ni y W soportados en Al₂O₃ [74, 79]

Algunos estudios se han llevado a cabo por temperatura de reducción programada de los óxidos precursores (TPR) [76-78]. Esta técnica ayuda a identificar las diferentes temperaturas de reducción de los metales soportados. Se han hecho pruebas sobre los óxidos precursores de Ni/SiO₂-Al₂O₃, W/SiO₂-Al₂O₃ y NiW/SiO₂-Al₂O₃, indicando que la reducción de las especies de WO_x se produce a temperaturas más bajas en presencia de NiO_x. De lo anterior, se sugiere que la adición de NiO_x disminuye la interacción de las especies de W con el soporte permitiendo su reducción a menor temperatura.

Se sabe de la literatura que los catalizadores utilizados en reacciones de HDS son los que están previamente sulfurados antes de la reacción. En la sección 1.3.5 se abordará la formación de la fase activa relacionada con la actividad en la HDS de moléculas refractarias.

1.3.4 Catalizadores de Tungsteno en fase sulfuro promovido (NiWS) soportados en Al₂O₃

Durante la etapa de sulfuración, los óxidos de NiO_x y WO_x impregnados en Al₂O₃ se transforman en sulfuros de NiS y WS_x (Figura 1.10). Es durante esta etapa que se forma la fase activa Ni-W-S. El metal de tungsteno inicialmente presente como óxido tienen un estado de oxidación de W⁺⁶ el cual se convierte en sulfuro de tungsteno con estado de oxidación de W⁺⁴. La mezcla para obtener la fase sulfuro debe contener sulfurantes con propiedades reductoras, lo cual justifica el uso de hidrógeno.

La fase activa de catalizadores de W se compone de hojas de WS₂ dispersas sobre un soporte. El sulfuro de tungsteno es una malla prismática reducida de tipo laminar [80]. WS₂ por tanto es una hoja donde los átomos de W se encuentran entre dos capas de átomos de azufre. La forma de la hoja es generalmente considerada como hexagonal y ésta corresponde a la forma más estable [81-83]. En la Figura 1.7 se muestra la estructura

correspondiente a la fase de WS_2 , homólogo estructural de MoS_2 , y tiene dos tipos de bordes: el borde del metal y el de S.

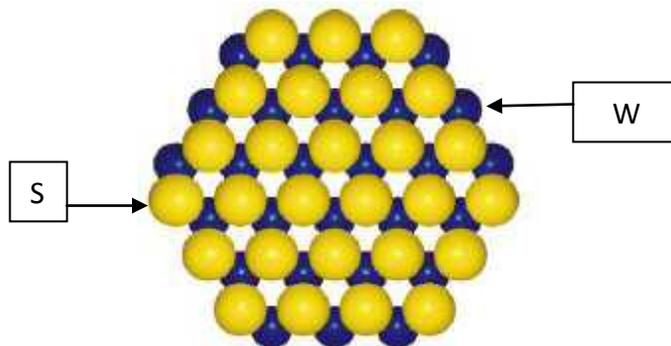


Figura 1.7. Estructura de la fase WS_2 [84].

La fase WS_2 se genera por sulfuración de la fase óxido. Esta transformación implica varios pasos como se muestra en la Figura 1.8, en lo que se destaca que la formación de especies oxisulfuros que no favorece la reacción de HDS [85, 86]:



Figura 1.8. Pasos durante la transformación de la fase óxido a sulfuro.

Payen y Col. [85] observaron por espectroscopía Raman y condiciones suaves de sulfuración (227°C durante 10 minutos con flujo de $10\% \text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$), los intermediarios de oxisulfuros y WS_3 . Sin embargo, en condiciones más drásticas (447°C durante 5 horas con flujo de $10\% \text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$), WS_2 fue la única especie identificada por espectroscopía Raman en el catalizador de $W/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Ng y Col. [87] propusieron el esquema de reacción (Figura 1.9) para el paso del oxisulfuro:

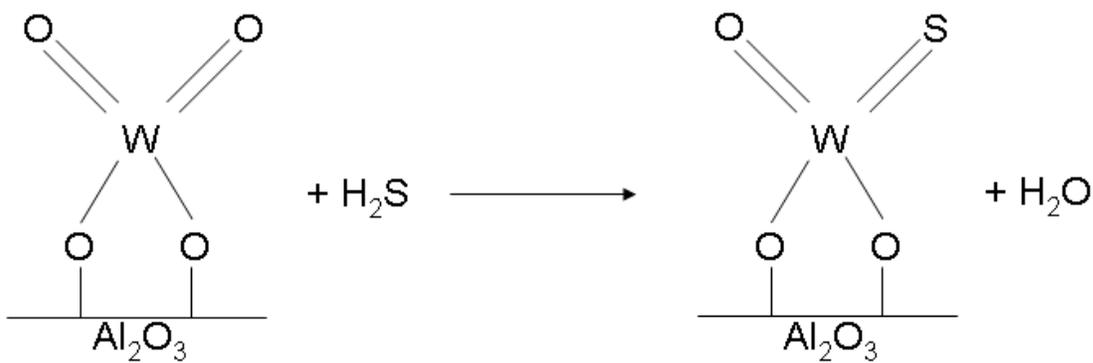


Figura 1.9. Transformación de la forma óxido a la forma oxisulfuro.

Por otro lado, la adición de un promotor puede mejorar la actividad catalítica en la reacciones de HDS, probablemente por la interacción entre la fase sulfuro de tungsteno (WS_2) y el promotor Ni formando la especie NiWS. La existencia de esta interacción ha sido sugerida por muchos años, pero su naturaleza no se sabe con certeza [72]. Este aumento de la actividad se debe, según Ramírez y Col. [78], a la mejora en el potencial de reducción y sulfuración de W, dando lugar a la formación de sitios activos. Una conclusión similar fue propuesta por Kabe y Col. [88].

Algunos autores han propuesto un esquema de sulfuración de NiW/soportado [89]. La sulfuración de Ni comienza a baja temperatura ($27-100^\circ C$), menor a la temperatura de sulfuración de W ($200-300^\circ C$), y como consecuencia, se forman especies segregadas de NiS que no favorecen la reacción (Figura 1.10). La formación de estas especies segregadas a baja temperatura disminuye la promoción de Ni en la fase NiWS, fase relacionada con el aumento en la actividad catalítica en HDS, por ello se ha necesitado que el grado de promoción aumente.

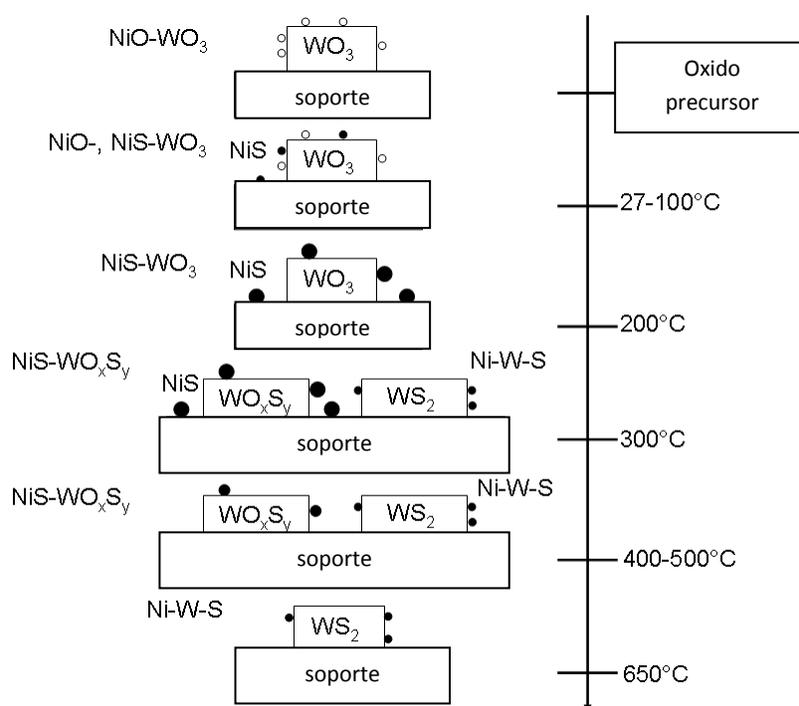


Figura 1.10 Transformación de la forma óxido a la forma oxisulfuro y sulfuro de W promovido [79, 89].

Como alternativa se ha propuesto la complejación de Ni con algunos agentes quelantes para retardar la temperatura de sulfuración (mayor a $200^\circ C$) y favorecer de esta manera la promoción.

I.4 Estado del arte

Efecto de agentes quelantes

Generalmente, el empleo de agentes quelantes en los catalizadores de HDT se asocia con mejoras en sus propiedades. Así, se pretende aumentar la dispersión de la fase activa [90], disminuir la interacción promotor–soporte (Figura 1.11) [91], incrementar la interacción metal-promotor y por ende aumentar la concentración de la fase altamente activa CoMoS [92] o NiWS [93]. Los agentes quelantes utilizados en los catalizadores de hidrotratamiento son: etilen-diamina (EN), ácido nitrilo-tri-acético (NTA), ácido etil-diamino-tetra-acético (EDTA), 1,2-ciclohexano-diamino-tetra-acético (CyDTA), ácido cítrico (AC), ácido oxálico, entre otros [63, 90, 92-97].

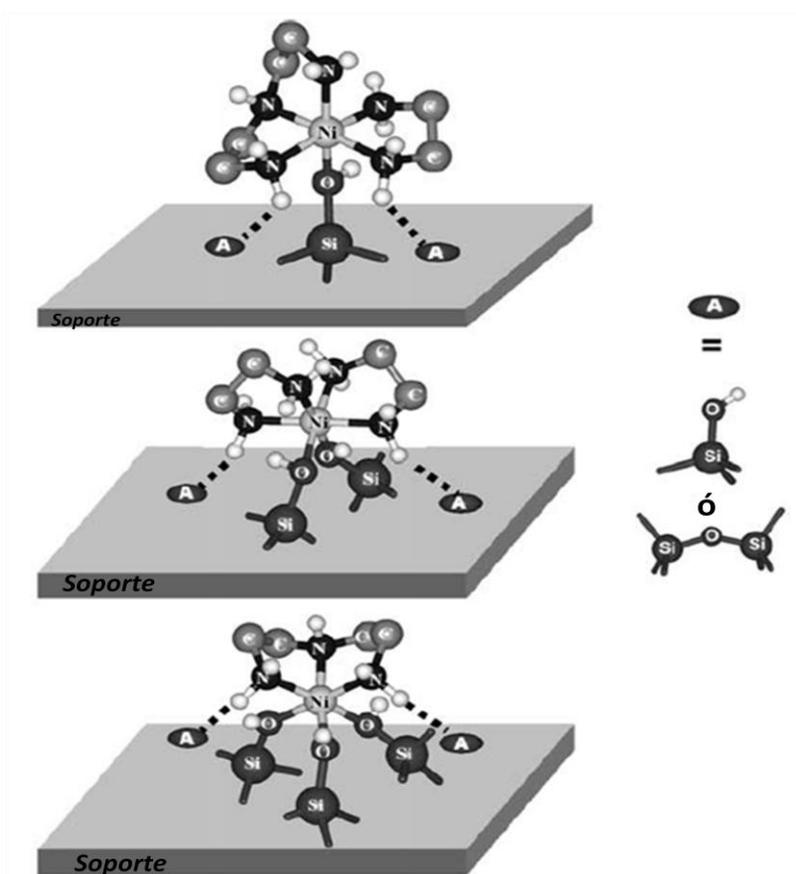


Figura 1.11. Adsorción de complejos tipo Ni-Amino en la superficie de sílice [91]

I.4.1 Catalizadores de CoMo y NiMo

Las primeras síntesis de catalizadores de HDT con agentes quelantes corresponden a los sistemas CoMo y NiMo [63, 92, 94-96]. Por ejemplo, un agente quelante utilizado para mejorar las interacciones promotor-soporte fue níquel con ácido nitrilo-tri-acético (NTA). Medici y Prins[63, 92] compararon la preparación de catalizadores NiMo/SiO₂ en presencia y ausencia NTA. Los catalizadores preparados en ausencia de NTA formaron cristales de Ni (OH)₂ en la superficie de SiO₂, y las especies de Mo interaccionó con las cargas positivas superficiales de los cristales de Ni (OH)₂ durante la segunda impregnación. Los catalizadores de NiMo preparados con NTA en solución e impregnado en SiO₂ o Al₂O₃ formaron complejos con NTA. El complejo mayoritario de Ni con NTA fue [Ni (NTA)(H₂O)₂]⁻, y esta especie se formó a las diferentes relaciones de Ni:Mo y Ni:NTA de los catalizadores sintetizados. Estos complejos evitaron la formación de Ni (OH)₂, y por lo tanto, una mayor cantidad de Ni que podría interactuar con Mo. Los autores anteriores [92]concluyeron por espectroscopía EXAFS que en ausencia de NTA, Ni estaría presente en el catalizador sulfurado en una combinación de especies de Ni₃S₂ y en la fase activa NiMoS. Sin embargo, cuando se utilizó NTA no se ha detectó la especie Ni₃S₂. Ellos atribuyeron estas características a la estabilidad de la especie formada de [Ni(NTA)(H₂O)₂]⁻ al descomponerse a temperaturas arriba de 220 °C . Por lo tanto, Ni se sulfuró ligeramente antes de la formación de la fase MoS₂ y no se sinterizó formando Ni₃S₂, por consiguiente, ésta especie se depositó en los bordes de los cristales de MoS₂, formando mayoritariamente la fase NiMoS. En contraste, cuando Ni se sulfuró completamente a temperaturas bajas, el metal sulfurado formó especies de Ni₃S₂ termodinámicamente estables, que a su vez no favorecieron la promoción de la fase MoS₂. Por otro lado, la evaluación catalítica de NiMo/SiO₂ preparado con NTA mostró un aumento de tres veces en actividad con respecto al de NiMo/SiO₂ en la HDS de tiofeno [92].

Para aclarar un poco más el efecto de la especie [Ni(NTA)(H₂O)₂]⁻ en la sulfuración de Ni, Cattaneo y Col. [94] estudiaron la actividad de NiMo/SiO₂ preparado mediante diferentes ligantes orgánicos en la HDS de tiofeno(Figura 1.12). Observaron que los catalizadores preparados con etilen-diamina (EN) y NTA mostraron actividades 50% mayor en comparación con el sistema sin ligante, a una relación de EN/Ni y NTA/Ni de 0-4. Explicaron que el incremento en actividad se debió a la baja interacción de Ni con la superficie. Para el caso de NTA, la especie [Ni(NTA)(H₂O)₂]⁻ retardó la temperatura de sulfuración de NiO [94].

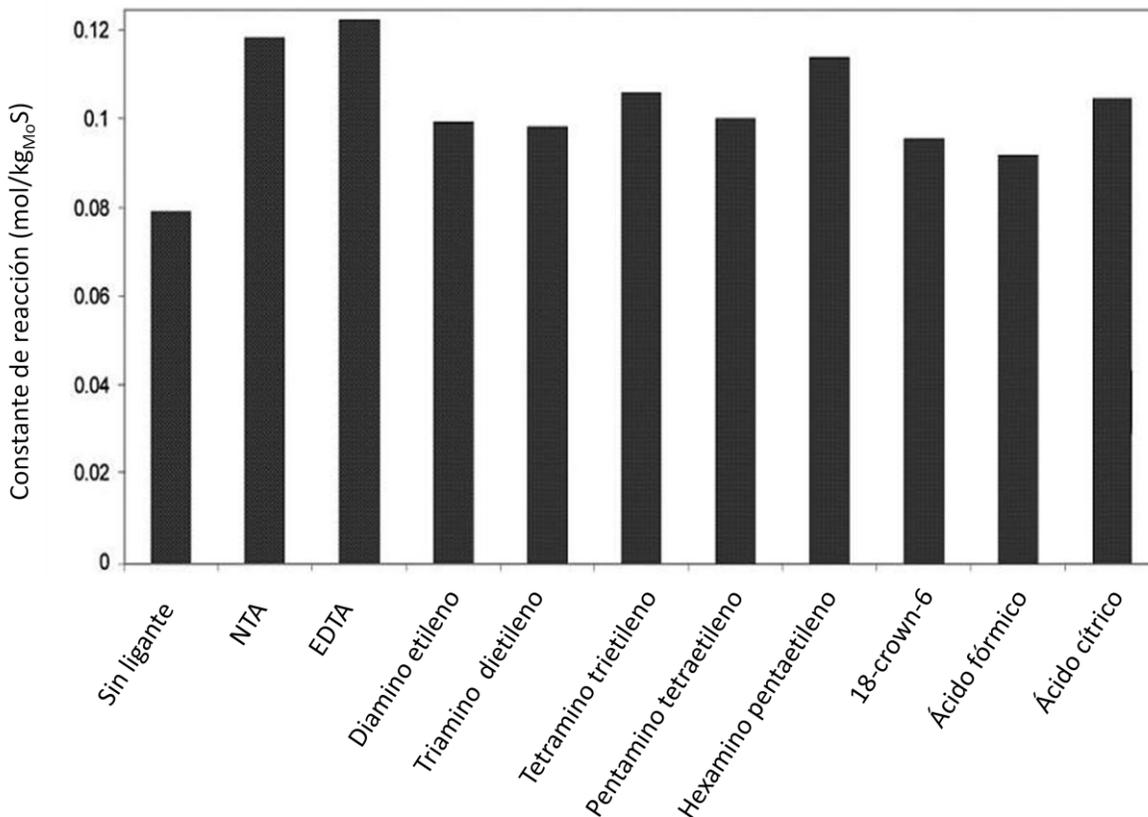


Figura 1.12 Actividad de NiMo/SiO₂ preparados con diferentes ligantes orgánicos [94].

La síntesis de catalizadores con un óxido mixto de Zr y Ti empleando un agente quelante como EDTA o ácido cítrico (AC) ha mostrado efectos sinérgicos interesantes de acuerdo con Escobar y Col. [95]. Estos autores utilizaron EDTA y ácido cítrico (AC) como aditivos orgánicos en la preparación de catalizadores NiMo soportados en ZrO₂-TiO₂ [95]. Observaron un aumento en actividad en 50% aproximadamente en comparación con NiMo/ZrO₂-TiO₂ sin EDTA o AC para la HDS de dibenzotiofeno. Adicionalmente, también encontraron que la disminución en actividad a determinadas concentraciones de agente quelante, se debió a un exceso de compuesto orgánico que estaría interaccionando con Mo y de esta manera retardaría la temperatura de sulfuración.

En otro estudio, Sundaramurthy y Col. [96] utilizó EDTA para formar complejos de Co, de tal suerte que obtuvieran una modificación en la temperatura de sulfuración de los promotores. En consecuencia, lograron una mayor promoción al evitar la formación de sulfuros Co segregados, y una mayor concentración de fases activas CoMoS en comparación con CoMoS/Al₂O₃. En relación con la mejora en la dispersión, también

indicaron por adsorción de CO que los catalizadores preparados con EDTA presentaron mayor dispersión en comparación con el método convencional [96]. La adición de EDTA permitió preparar catalizadores 60% más activos de CoMoS/Al₂O₃ en comparación con el de referencia sin agente quelante en la HDS de crudos pesados (Bitumen Athabasca).

I.4.2 Catalizadores de NiW

El sistema NiW con agentes quelantes ha sido poco estudiado en la HDS de moléculas refractarias. Los agentes quelantes estudiados en este sistema han sido NTA, EDTA y CyDTA.

Por ejemplo, Shimizu y Col. [90] compararon la actividad en catalizadores de CoMo, NiMo y NiW soportados en Al₂O₃, utilizando NTA, EDTA y CyDTA. Indicaron que los catalizadores modificados tuvieron mejoras en la dispersión y sugirieron que la adición de agentes quelantes indujo la formación de sitios con alta actividad. Por otra parte, mencionan que el incremento en actividad de CoMo y NiW en Al₂O₃ modificados con un agente quelante provino de la elevada dispersión de Co o Ni debido a la complejación de los promotores antes de sulfuración. Este resultado fue sugerido a partir de los resultados de FT-IR de NO en sulfuros. Los sitios con alta actividad y mayor selectividad fueron para los catalizadores de CoMo/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃ sintetizados con NTA y CyDTA respectivamente.

Koizumi y Col. [93] investigaron el sistema de NiW/SiO₂-Al₂O₃ con CyDTA para la HDS de 4,6 DMDBT. Sugirieron que la formación de la fase NiWS se mejoró en los catalizadores de NiW/SiO₂-Al₂O₃ usando CyDTA. Además, el grado de apilamiento se incrementó y el tamaño de lámina disminuyó en comparación con NiW/Al₂O₃ como resultado de interacciones moderadas favorecidas por la complejación de CyDTA con el promotor y el óxido de SiO₂-Al₂O₃. Por otro lado, el catalizador con agente quelante mostró un aumento de 3 veces en actividad en comparación con el de NiW/Al₂O₃. Asimismo, sugirieron que el aumento en actividad estaría relacionado con el incremento en el apilamiento de la fase NiWS con pequeños tamaños de lámina y este tipo de lámina sería crucial para la promoción de la ruta HYD de la HDS de 4,6 DMDBT.

Kishan y Col. [97], sugirieron que la complejación de Ni con agentes quelantes como NTA, EDTA y CyDTA para el sistema NiW/SiO₂ retardaría la sulfuración de Ni a temperaturas mayores, donde el W y Ni podrían sulfurarse en el mismo dominio de temperatura. Esto favorecería la alta actividad en HDS en comparación con el catalizador estándar de NiW/SiO₂. Asimismo, la complejación de Ni con CyDTA retardó la sulfuración de Ni donde la especie de WS₂ estaría formándose y también la sulfuración de Ni comenzaría cuando

se ha descompuesto el complejo de CyDTA. De lo anterior proponen que los átomos de Ni libres de agente quelante podrían migrar hacia los bordes activos de la especie WS_2 para formar un sulfuro finamente disperso. Este efecto favorecería la elevada actividad catalítica.

En resumen, los efectos importantes en la síntesis de los catalizadores de NiW/ Al_2O_3 , se puede destacar lo siguiente:

La acidez de la solución de WO_x , influyó significativamente en la formación de politungstatos de tipo $[HW_6O_{20}(OH)_2]^{5-}$ a pH=4.0 y este tipo de especie se relacionó con buena dispersión de W en el soporte de Al_2O_3 y a su vez, promovió una alta actividad catalítica en HDS de dibenzotiofeno.

La impregnación de Ni en la superficie de WO_x/Al_2O_3 favoreció la reducción y sulfuración de las especies WO_x , y se formaría la especie "NiWS" relacionada con la mejora en la actividad catalítica en HDS. Por otro lado, la baja temperatura de sulfuración de Ni provocó la formación de especies segregadas de NiS_x que no participan en la promoción de la fase WS_2 . Una alternativa sería la formación de complejos que retarden la temperatura de sulfuración de Ni para mejorar la promoción.

En trabajos anteriores publicados por otros grupos de trabajo acerca del complejo Ni-CyDTA en el sistema NiW, se han sintetizado en su gran mayoría catalizadores con agente quelante por el método de co-impregnación a pH básicos para lograr un complejo estable. Sin embargo, de la revisión bibliográfica se desprende que a esos pH hay formación de monómeros de W (WO_4^{2-}), de acuerdo con los diagramas de especiación de WO_x . Estos monómeros no favorecen la formación de especies activas en HDS. Por ello se pretende sintetizar catalizadores por impregnación incipiente secuencial de W y Ni-CyDTA, con control de pH Ni-CyDTA en la impregnación del catalizador.

I.5 Conclusiones del análisis bibliográfico

Los soportes con base en alúmina y el uso de agentes quelantes como EN,NTA,EDTA,CyDTA han presentado características interesantes como: mejora en la dispersión del metal promotor, disminución de las interacciones metal-soporte, aumento de la temperatura de reducción del metal promotor. Estas características han propiciado actividad catalítica hasta 60% mayor, en comparación con catalizadores de HDS como CoMo y NiMo. Para el caso particular del sistema NiW con CyDTA, hay pocos estudios en

la síntesis de catalizadores de HDS. No obstante, no se han abordado los efectos de parámetros relevantes de síntesis, por ejemplo del pH de la solución agente quelante-promotor.

Cabe destacar que el sistema NiW presenta interacción fuerte en Al_2O_3 que conduce a tener:

- La sulfuración incompleta de tungsteno, permitiendo tener este metal en estado óxido y oxisulfuros. Asimismo, la formación de aluminatos de níquel, que son inertes en la reacción de HDS y no promueven la decoración de tungsteno. Además, la posible segregación de especies de tipo NiS_x que no participan en la formación de la fase activa NiWS, responsable de la actividad catalítica en HDS.
- La formación de óxidos con base en alúmina y agentes quelantes ha permitido obtener especies NiWS activas con rendimientos significativos en la HDS. El método de síntesis y el control del pH de Ni con el agente quelante es relevante para controlar la interacción entre las fases activas y el soporte.
- El pH de complejación de Ni tiene un efecto relevante en la naturaleza de la esfera de coordinación del complejo Ni-agente quelante. La temperatura y el tiempo de sulfuración también van a estar relacionados con la formación de fases activas en HDS.

La complejación de Ni-quelante ha mostrado diferentes efectos en el sistema NiW/ Al_2O_3 , en los que se destaca el retardo en la sulfuración de Ni. La complejación de Ni con CyDTA en la superficie del soporte promueve interacciones metal-soporte favorables en la actividad catalítica, mejorando la dispersión de Ni en la fase activa NiWS. Por otro lado, el sistema NiW/ Al_2O_3 con CyDTA no se ha estudiado a fondo determinados efectos como: el tipo de coordinación de Ni-CyDTA, relación óptima Ni/CyDTA, pH de impregnación Ni-CyDTA, la interacción entre Ni-CyDTA y W; por ello se despierta un interés con vías de mejora en los catalizadores de HDS. En ese sentido, en el presente trabajo se estudiará el efecto de CyDTA en las interacciones metal-soporte a diferentes pH de impregnación del complejo Ni-CyDTA. Este efecto se relacionaría con la actividad catalítica de moléculas como tiofeno, 3 metil tiofeno y 4,6 dimetil dibenzotiofeno.

I.6 Hipótesis

La solución de Ni con 1,2 diamino ciclo hexano tetra acético modificará la coordinación de Ni con cambios en la simetría. El complejo de Ni-CyDTA interactuará principalmente con los grupos superficiales O^- y OH_2^+ de $\gamma-Al_2O_3$ y las especies de W, mediante enlaces tales como: covalente, puente de hidrógeno o interacciones electrostáticas. Asimismo, las variaciones en el pH de la solución provocarán cambios en la simetría de las especies de W. Además, el complejo de Ni-CyDTA a diferentes pH y las especies de W impregnadas se sulfurarán simultáneamente por el efecto retardo en la temperatura de sulfuración del complejo Ni-CyDTA cercana a la temperatura de sulfuración de las especies de W. Por consiguiente, favorecerá la formación de especies "NiWS". El aumento de las especies "NiWS" conducirá a una actividad catalítica más elevada en la hidrosulfuración de tiofeno, 3-metil tiofeno y 4,6-dimetil dibenzotiofeno con respecto a un catalizador sin agente quelante.

I.7 Objetivos

General

Investigar los efectos en el pH de soluciones de Ni-CyDTA en impregnación, las interacciones entre las especies de W/ $\gamma-Al_2O_3$ y el complejo quelante, la formación de fases sulfuro de Ni-W-S y las propiedades catalíticas en reacciones de hidrosulfuración de moléculas modelo.

Particulares

- Evaluar la influencia del pH de síntesis de soluciones de Ni-CyDTA en las especies impregnadas de sólidos de W/ $\gamma-Al_2O_3$.
- Investigar el efecto del tratamiento de calcinación de W/ $\gamma-Al_2O_3$ con las soluciones de Ni-CyDTA, las especies precursoras y las fases sulfuro.
- Evaluar la influencia del pH y del complejo de Ni-CyDTA en las reacciones de HDS de moléculas modelo.
- Correlacionar las características estructurales de los materiales de NiW/ $\gamma-Al_2O_3$, preparados a partir de Ni-CyDTA, con las propiedades catalíticas en HDS de moléculas modelo.

CAPÍTULO II

II.1 Actividades

Se utilizó un soporte de γ - Al_2O_3 comercial ($245 \text{ m}^2/\text{g}$, $R_p 63 \text{ \AA}$, $V_p 1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$). En la síntesis de los catalizadores se impregnaron los metales de tungsteno y níquel-CyDTA a diferentes pH mediante sus sales precursoras de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%) (0.1M), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (98%) (1M) y $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (99%) (1M) respectivamente, por el método de impregnación incipiente (llenado de poro). Previamente a la impregnación del agente quelante, se sintetizaron dos series de $\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: una serie secado a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ (W_{seco}) y otro calcinado a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ($W_{\text{calcinado}}$). Los catalizadores bimetalicos se sintetizaron a diferentes pH de impregnación de la solución Ni-CyDTA. Para los materiales $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron a pH Ni-CyDTA = 1.7, 4.0, 5.3 y 8.2, mientras que los $W_{\text{calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron a pH Ni-CyDTA = 1.9, 3.5, 6.5 y 8.3.

Los materiales sintetizados se caracterizaron por: fisisorción de nitrógeno (F-N_2), difracción de rayos X (DRX), potencial Z (punto de carga Cero), espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR), espectroscopía de UV-vis, espectroscopía de reflectancia difusa de UV-vis (DRS UV-vis), espectroscopía Raman, análisis termogravimétrico (ATG-CDB), reducción a temperatura programada (TPR), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), espectroscopía infrarroja con adsorción de CO (IR-CO) y microscopía electrónica en modo de transmisión en alta resolución (HRTEM).

Los catalizadores bimetalicos se sulfuraron para luego probarlos en la reacción de HDS de T, 3-MT y 4,6-DMDBT.

II.2 Síntesis de catalizadores

Los catalizadores se sintetizaron por medio de la técnica de impregnación incipiente (llenado de poro) de forma secuencial, según lo reportado por Vrinat y Col. [98]. Se impregnaron las sales precursoras con el volumen de solución correspondiente al del poro en el soporte. Las sales utilizadas para la impregnación de los metales y el agente quelante fueron:

- Metatungstato de amonio, $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%)
- Nitrato de níquel hexahidratado, $(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 98%)
- 1,2 Diamino ciclo hexano tetra acético, $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99%)

Los catalizadores se prepararon por impregnación incipiente sucesivamente. Primero se impregnó la solución acuosa del precursor de W con 0.41 g de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot\text{XH}_2\text{O}$ (99%, Aldrich), después se secó a 120 °C, y si es el caso, se calcinó a 400°C. Posteriormente, se impregnó la solución acuosa del Ni-CyDTA con 0.31 g de $(\text{NO}_3)_2\text{6H}_2\text{O}$ (98%, Aldrich) y la relación molar de CyDTA/Ni=1. Para alcanzar los diferentes pH requeridos en la solución de Ni-CyDTA se adicionó hidróxido de amonio. Los catalizadores con agente quelante no se calcinaron para evitar la descomposición del compuesto orgánico. Los catalizadores se impregnaron con 20% en peso de W y una relación atómica de Ni/ (Ni+W)=0.41 [29]. Para el catalizador sin agente quelante se siguió el mismo método de impregnación y se secó a 120°C.

II.3 Activación de catalizador

Para la activación del catalizador se hizo pasar un flujo de 4 L/h de 10% (volumen) $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ en un reactor Pyrex en forma de U. Se mantuvo la temperatura en 400 °C durante 4 h usando una rampa de calentamiento de 5°C/min (1.15 h). Pasado este tiempo, se dejó enfriar el catalizador hasta llegar a temperatura ambiente y se dejó pasar un flujo de N_2 para eliminar H_2S en exceso. Finalmente, en presencia de argón se transfirió aproximadamente 0.25 g de catalizador activado al reactor por lotes en la cual se llevó a cabo la reacción de 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT).

La activación del catalizador para la reacción de tiofeno (T) y 3 metil tiofeno (3-MT) se llevó a cabo "In situ" con los mismos parámetros de flujo y temperatura, antes de llevar a cabo en dicha reacción.

II.4 Métodos de caracterización

A continuación, se presenta las técnicas físico-químicas que se utilizaron para caracterizar las diferentes etapas para la síntesis de los catalizadores..

II.4.1 Determinación del punto de carga cero

La determinación del punto de carga cero (PCC) de los materiales se realizaron en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO ZS, provisto por el Instituto de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN -UNAM). Para ello se hicieron soluciones Coloidales agregando 0.05 g de soporte a 1 L de disolución acuosa de 0.01 M de KNO_3 . Estos análisis se

realizaron con el objetivo de obtener información acerca de la carga superficial de los soportes y así determinar el pH en el cual se encuentra el PCC.

II.4.2 Fisisorción de nitrógeno

El área superficial, distribución de tamaño de poros y volumen de poro del soporte se determinaron por la técnica de adsorción de N_2 a su temperatura de ebullición (-196°C). Para ello se utilizó un equipo Autosorb Iq and Asiqwin de Quantachrome Instruments. Las muestras se desgasificaron previamente a 300°C durante 3 h. La superficie específica se calculó aplicando el método de Brunauer, Emmett y Teller (B.E.T.). La distribución de tamaños de poro por el método de Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.) (Apéndice A) [99].

II.4.3 Análisis termogravimétrico (ATG/ CDB)

El análisis termogravimétrico permitió obtener el perfil de descomposición térmica de especies como H_2O y contracciones en los catalizadores. Asimismo, la estabilidad relativa del complejo Ni-CyDTA soportado en los catalizadores. El análisis termogravimétrico (ATG /CDB) se realizó en una termobalanza TA Instruments modelo SDT Q600, desde temperatura ambiente hasta 600°C con un calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de aire.

II.4.4 Difracción de rayos X (DRX)

La difracción de rayos X permitió identificar las estructuras cristalinas presentes. El soporte se caracterizó por esta técnica en un difractómetro de rayos X D-500 de Siemens Instruments y se utilizó la radiación $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406\text{ nm}$) con un filtro de níquel. Las condiciones de trabajo fueron: voltaje de 35 KV, 20 mA y una velocidad de barrido de 0.01 grados cada 0.1 s en un intervalo de ángulos de Bragg (2θ) entre 4° y 70° . La identificación de las fases cristalinas presentes se llevó a cabo por comparación de los patrones de difracción obtenidos con las bases de datos de intensidad y posición de los picos de difracción de las fichas de A.S.T.M. del Joint Committee on Power Diffraction Spectroscopy (J.C.P.D.S).

II.4.5 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier(FT-IR)

La técnica de espectroscopía infrarroja permitió identificar las vibraciones en la región de los grupos de los ácidos carboxílicos debido a la posibilidad de transiciones entre estados de energía vibracionales y rotacionales de las moléculas en las soluciones y catalizadores.

Los espectros de las soluciones Ni-CyDTA se registraron en un espectrofotómetro Spectrum One Perkin Elmer. Los espectros se obtuvieron después de 50 imágenes escaneadas con un espectro de H₂O como blanco.

II.4.6 Espectroscopía UV-Vis (UV-vis):

La técnica de espectroscopía Uv vis permitió identificar las transiciones electrónicas de Ni en las soluciones de Ni-CyDTA. Los espectros de absorbancia en la región de UV-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer Uv-vis Lamda 35, equipado con celdas de cuarzo para el análisis de las muestras. Se utilizó H₂O como solución de calibración (blanco). La adquisición de datos fue de 200-1000nm con una velocidad de 60 nm/min.

II.4.7 Espectroscopía de reflectancia difusa de UV-Vis (DRS-UV-vis):

Los estudios de espectroscopía de reflectancia difusa permitieron de forma cualitativa obtener bandas correspondientes al tipo de coordinación (tetra y octaédrica) y la naturaleza de las especies de W y Ni presentes en los catalizadores de W (seco ó calcinado).

Los espectros de Uv-vis se obtienen mediante el análisis de la emisión o reflectancia de la radiación ultravioleta visible por una muestra absorbente. Los catalizadores son polvos opacos los cuales reflejan la radiación, la reflectancia está definida como:

$$R_{\infty} = \frac{I}{I_0} \quad (0 < R < 1) \quad \text{Ec. 2.1}$$

donde I_0 es la intensidad de la radiación antes de atravesar la muestra e I es la intensidad de la radiación después de atravesar la muestra. Para una lámina de espesor infinito se determina la cantidad relativa, la cual está dada en función de la reflectancia de la muestra y de la de referencia (MgO):

$$R'_{\infty} = \frac{R_{\infty}}{R_{\text{referencia}}} \quad \text{Ec. 2.2}$$

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

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1-R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{\text{coeficiente de absorcion molar}}{\text{coeficiente de dispersi ón}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. 2.3}$$

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

Los espectros de reflectancia de UV-vis se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin Elmer UV- vis Lamda 35, equipada con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de las muestras. Se utilizó MgO como material de calibración (blanco). La adquisición de datos fue de 200-1000 nm con una velocidad de 60 nm/min.

II.4.8 Reducción a temperatura programada (TPR)

Los estudios de reducción a temperatura programada permitieron seguir de forma continua, las reacciones consecutivas de reducción de las especies con el incremento de la temperatura. La técnica permite explorar la correlación existente entre la reducibilidad del precursor óxido y la reactividad de los catalizadores sulfurados [100, 101]. Sin embargo, esto ha constituido un tema de desacuerdo entre los diferentes autores, en la medida en que la estructura del sulfuro no corresponde necesariamente a la del óxido. Por lo tanto, debe considerarse con precaución. Adicionalmente, esta técnica permite obtener información sobre la dispersión de las especies óxido, así como de las interacciones metal-soporte [102], ya que estos efectos influyen en la reducibilidad de las especies.

Para el estudio de reducción a temperatura programada se utilizó un equipo Altamira Instruments AMI-90 con un detector de conductividad térmica (TCD). Las medidas se realizaron con 100 mg de catalizador utilizando un reactor tubular de cuarzo.

Antes de la reducción, la muestra se calentó hasta 120 °C durante 0.5 h bajo un flujo de He para secar y eliminar contaminantes. Después se enfrió a temperatura ambiente con el mismo flujo de He. La reducción se llevó a cabo calentando bajo un flujo de una mezcla reductora al 10% en volumen de hidrógeno en He con un caudal total de 50 ml/min y una rampa de calentamiento de 10°C/min hasta 1050 °C.

II.4.9 Espectroscopía Raman

La técnica de espectroscopía Raman permite determinar las diferentes especies superficiales de W óxidos. Los espectros Raman se obtuvieron en un equipo T64000 triplete monocromador (Jobin-Yvon-Horiba) con un emisor de rayo láser a 514.5 nm. La potencia de salida fue de 10mW en un intervalo de 50-1100 cm^{-1} usando un microscopio Olympus a 100X y 10 acumulaciones por 60 s. La resolución espectral es de 1 cm^{-1} .

II.4.10 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para determinar la composición superficial y el grado de sulfuración de los catalizadores se utilizó la espectroscopía fotoelectrónica de rayos X. Los procesos fotoelectrónicos implican la emisión de electrones desde los niveles atómicos profundos como consecuencia de la absorción de fotones de la región de rayos X. La energía cinética que poseen estos electrones, se relaciona con la energía de enlace del electrón de ese átomo en ese nivel según la ecuación que rige el efecto fotoeléctrico:

$$E_c = h\nu - BE - \phi_s \quad \text{Ec. 2.4}$$

Donde: $h\nu$ es la energía del fotón incidente ($\text{Mg K}\alpha = 1253.6 \text{ eV}$) y BE es la energía de enlace del electrón. La ecuación clásica del efecto fotoeléctrico se corrige con ϕ_s , función del trabajo del espectrómetro.

El estudio de la distribución de energía de los electrones emitidos por una muestra al ser sometida a la radiación, constituye un espectro fotoelectrónico en el que aparecen picos superpuestos sobre el fondo continuo. Cada pico se asocia a un tipo de átomo presente en la muestra analizada y se refiere al átomo y nivel energético del que proceden, indicando símbolo y tipo de nivel. Como el recorrido libre medio de los fotoelectrones esta dentro del intervalo 0.5 - 5 nm, aunque la radiación penetra en la materia del orden de 1-10 μm , los electrones que provienen de la muestra proceden de una profundidad mucho menor. De tal forma que la técnica proporciona información química de las primeras 5-10 capas superficiales del sólido.

El equipo utilizado fue un espectrómetro VG Escalab 200R con ánodo de magnesio ($\text{Mg K}\alpha = 1253.6 \text{ eV}$) alimentado a 12 kV y 10 mA, que opera con una presión residual en la cámara de análisis inferior a $5 \cdot 10^{-9}$ Torr. Los catalizadores en forma de polvo se Colocaron en un portamuestra de acero inoxidable de 18/8, con un hueco de forma de cilindro, se desgasificaron a 130°C durante 1 h, hasta alcanzar un vacío de 10^{-5} mbar y a continuación se transfirieron a la cámara de análisis donde la presión se mantuvo por debajo de $7 \cdot 10^{-9}$ mbar durante la adquisición de datos. Como patrón de referencia se utilizó el pico de Al 2p

(74.5 eV) en la γ - Al_2O_3 para considerar los efectos de las cargas. Las áreas de los picos fueron analizados después del ajuste de los espectros experimentales con las curvas gaussianas/lorentzianas y de la eliminación del fondo (función de Shirley). Las relaciones atómicas superficiales se calcularon desde las relaciones del área del pico normalizados por los factores de sensibilidad atómica correspondientes[103].

II.4.11 Quimisorción de CO seguido mediante espectroscopía infrarroja (IR-CO)

La adsorción de CO registrado mediante espectroscopía infrarroja es una técnica que permite medir las vibraciones activas en el infrarrojo medio entre un metal sulfuro y una molécula sonda como CO. Asimismo, el aumento o disminución en absorbancia permite relacionar la cantidad relativa de las diferentes especies. En ese sentido, la técnica permitió evidenciar la formación de especies NiWS y WS_2 . Por otro lado, para llevar a cabo la adsorción, los catalizadores óxidos polvos se diluyeron con alúmina (50%:50%) y se hicieron pastillas (17 mg aprox. en un disco de 2cm^2). La pastilla se insertó en una celda de cuarzo con ventanas de KBr. Antes de la adsorción, el catalizador se sulfuró in situ bajo una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10% balance hidrogeno ($1.11\text{ cm}^3\text{s}^{-1}$). El catalizador se calentó hasta $400\text{ }^\circ\text{C}$ con una velocidad de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ y se mantuvo por 4 hrs. Después de sulfuración, la celda se evacuó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora. La adsorción de CO se midió a baja temperatura (100 K) para evitar la reacción con la superficie del catalizador. Pequeñas dosis calibradas de CO se introdujeron en la celda IR hasta llegar a la presión de equilibrio de 133.3 Pa. Todos los espectros presentados se normalizaron para un disco de 10 mg y 2cm^{-2} de catalizador sulfuro [98, 104].

II.4.12 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La microscopía electrónica en modo transmisión en alta resolución (HRTEM) es una técnica que se utilizó en la investigación de la topografía de superficies, determinación directa de formas, distribución de tamaños y localización de componentes específicos, como es el caso de partículas de sulfuros de catalizadores soportados. La técnica permite realizar dicha caracterización a una escala nanométrica superior al umbral inferior de utilización de difracción de rayos X ($> 5\text{ nm}$).

En microscopía electrónica de transmisión, se acelera un haz monocinético de electrones (200-400 kV), que se Colima, enfoca y maneja por lentes electromagnéticas. El haz se hace pasar a través de la muestra delgada de 0.1 a 0.5 μm de espesor. En la superficie de la muestra de salida de los electrones, están presentes, además del haz transmitido, varios difractados. Estos pueden enfocarse por la lente objetivo bien el plano focal trasero de

ésta o en su plano imagen, dando lugar a un diagrama de difracción de electrones o a una imagen del material, respectivamente [105].

Para las medidas de HRTEM se utilizó un microscopio JEOL 2100F que alcanza un potencial de aceleración de 200 kV. Los catalizadores sulfurados se pulverizaron en un mortero de ágata y se suspendieron en iso-octano. Se dispersaron en un baño de ultrasonido durante 10 min. Una gota de la suspensión se depositó sobre la rejilla de cobre soportada sobre carbón. Se tomaron al menos 10 imágenes representativas del catalizador. La cuantificación del tamaño se realizó midiendo la longitud de 250 partículas. El tamaño de partícula y apilamiento medio se estimó usando la ecuación:

$$L = \frac{\sum ni * li}{\sum ni} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde: ni es el número de partículas con longitud l y $\sum ni$ es el número de partículas medidas.

$$N = \frac{\sum ni * Ni}{\sum ni} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde: Ni es el número de apilamiento por partícula i, y $\sum ni$ es el número de partículas con Ni apilamientos.

II.5 Cálculos Computacionales

La teoría de funcionales de la densidad (DFT) permitió obtener la aproximación de las estructuras moleculares de Ni acuoso y Ni-CyDTA. Además, se obtuvieron los espectros teóricos en la región del infrarrojo medio. Las estructuras de los compuestos de la sección III.1.2.1 se optimizaron bajo el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP con las funcionales base 6-31G* y usando como disolvente al agua [106]. Las estructuras se optimizaron a través del programa Spartan 08 (Wavefunction Inc., Irvine, California, USA. www.wavefun.com)

Las estructuras optimizadas corresponden al mínimo en la iso-superficie de energía potencial, el cálculo de frecuencia mostró solo valores reales[65-69].

II.6 Evaluación catalítica

II.6.1 Hidrodesulfuración de tiofeno (T)

Previamente a la reacción de HDS de tiofeno, el catalizador óxido se sulfuró In Situ a una velocidad de calentamiento de 5°C/min hasta 400°C con un flujo de 30 mL/min de H₂S/H₂ al 10 % a 1 bar o 40 bars durante 4 h. La HDS de tiofeno se llevó a cabo en un reactor de flujo continuo a presión atmosférica y 350 °C con 50 mg de catalizador sulfurado (Figura 2.1). La molécula modelo de tiofeno se introdujo en el reactor con un flujo de 70 ml/min de H₂ a través del saturador de tiofeno a 291 K con una mezcla de 20 ml/min de H₂S/H₂ al 10 %. La presión parcial de tiofeno, H₂ y H₂S en la mezcla fue de 8 kPa, 91.2 kPa y 2.1 kPa, respectivamente. Después de 2 horas de reacción, la salida del gas se analizó mediante un cromatógrafo de gases Varian 3900 equipado con un detector de ionización de flama (FID). Se detectaron las concentraciones de n-butano, 1- buteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, tetrahidrotiofeno (THT) y tiofeno. La velocidad de reacción se calculó mediante la expresión $r_{HDS} = (F/m) \cdot X$, donde F/m es el flujo molar de tiofeno por gramo de catalizador y X es la conversión de tiofeno, menor del 15%.

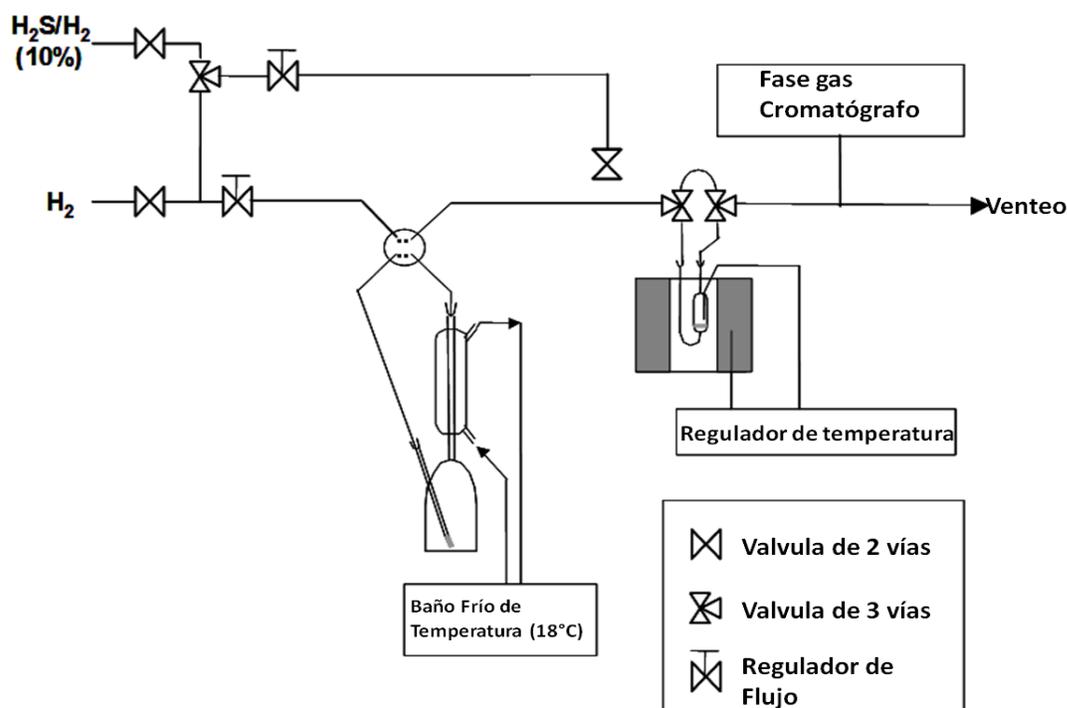


Figura 2.1 Esquema de reactor continuo de HDS a presión atmosférica.

II.6.2 Hidrodesulfuración de 3 metil tiofeno (3-MT)

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor continuo. Las reacciones se realizaron con 60 mg de catalizador, un flujo molar de 3-MT de $1.13 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$ a presión atmosférica, $75 \text{ cm}^3/\text{min}$ H_2 y $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Previo a cada caracterización/reacción, los catalizadores se sulfuraron "In situ" a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ bajo una corriente de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ al 10% balance hidrogeno ($1.11 \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$). Las muestras obtenidas se analizó en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A con una Columna Alltech (part 19647 EC-5).

El estudio de la transferencia de masa externa en el reactor continuo se presenta en el Apéndice B. De los resultados se utilizaron las condiciones en las cuales la transferencia de masa no gobernaba la reacción.

II.6.3 Hidrodesulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

La evaluación catalítica se llevó a cabo en un reactor cerrado, operado por Lotes Parr 4842 (Parr Instruments Company). Las reacciones se realizaron con 0.25 g de catalizador, 0.15 g de 4,6-dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT) en 100 mL de dodecano como solvente, a 53 atm y $320 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 6 h. Las muestras obtenidas se analizaron en un cromatógrafo de gases Agilent Technologies 7820A con una Columna Alltech part 19647 EC-5.

La transferencia del 4,6-DMDBT del fluido a la superficie catalítica debe ser rápida, de tal manera que la diferencia de concentraciones entre el fluido global y la superficie sea despreciable, por eso la reacción se llevó a cabo a 1200 RPM para asegurar que el sistema se encuentra perfectamente agitado y los efectos de transferencia de masa externos fueran despreciables [107]. El tamaño de partícula utilizado en la reacción fue entre 80 y 100 mallas (177-149). En este tamaño de partícula no hay problemas de transporte interno[107]. De lo anterior, se puede decir que las evaluaciones se hizo en un régimen donde controla sólo la reacción. Las velocidades de reacción inicial se obtuvieron por el método diferencial a partir de la evolución concentración de 4,6 DMDBT vs tiempo.

En la Figura 2.2 se muestra el esquema del reactor por lotes, donde se puede ver lo siguiente:

- Entrada de gases de H_2 y N_2 y salida de desfogue.
- Salida de muestra.
- Agitador con propela para minimizar el control por la transferencia de masa externa.
- Tubo buzo para introducir los gases y obtener la muestra.
- Chaqueta de calentamiento para mantener la temperatura de reacción.

- Termopar para el control de temperatura.
- Vaso de acero inoxidable de alta presión.

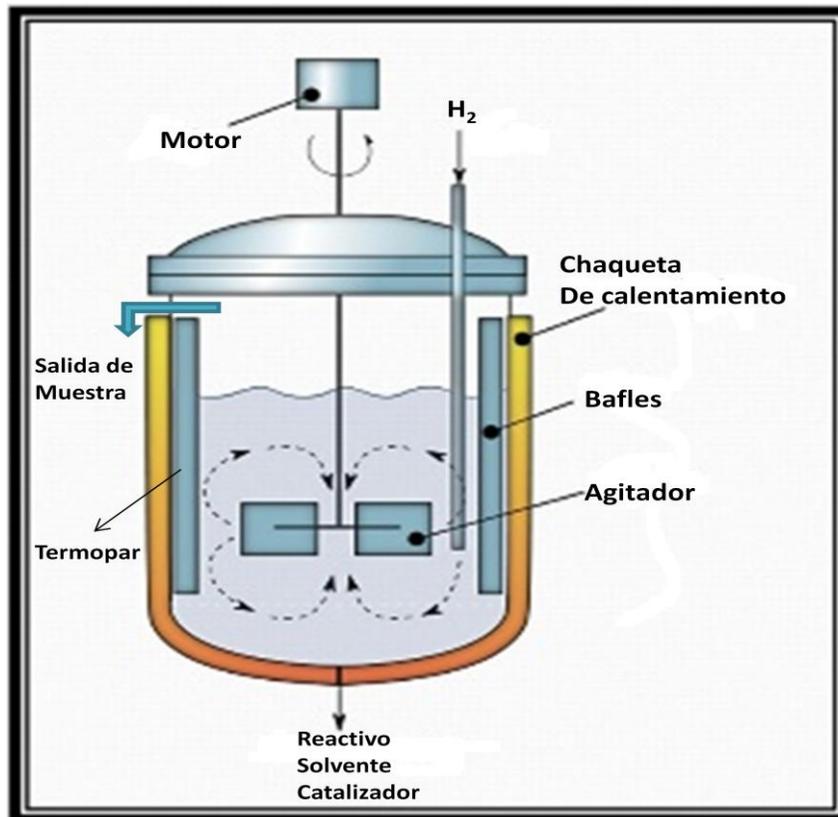


Figura 2.2 Esquema del reactor Parr - 4842

CAPÍTULO III

III.1 Resultados y discusión de caracterización

III.1.1 Soporte

III.1.1.1 Fisorción de N₂

En la Figura 3.1 se muestra la isoterma de adsorción-desorción de N₂ para el soporte γ -Al₂O₃ comercial registrada en todo el dominio de presiones relativas. Según la clasificación IUPAC, este material presenta una isoterma tipo IV característica de los materiales mesoporosos [99].

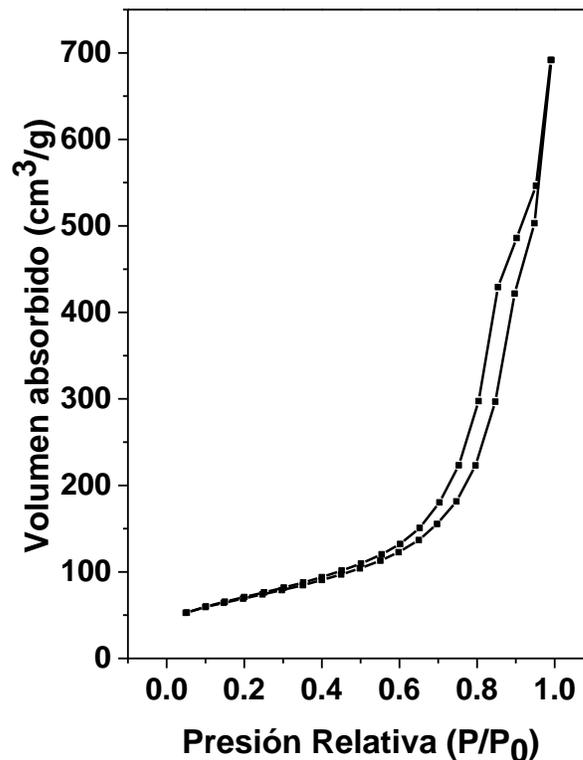


Figura 3.1 Isotherma de adsorción-desorción de γ -Al₂O₃

La región de condensación capilar inició en el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en $P/P_0=0.65$, esto sugiere espacios grandes. Por lo tanto, mesoporos de gran tamaño. Por otro lado, la isoterma del soporte muestra un único salto de desorción, indicando que se trata de una estructura de poro abierto. En el soporte se obtuvo una histéresis tipo 1 (H^1), esto indica que se tienen poros cilíndricos de tamaño y forma uniforme.

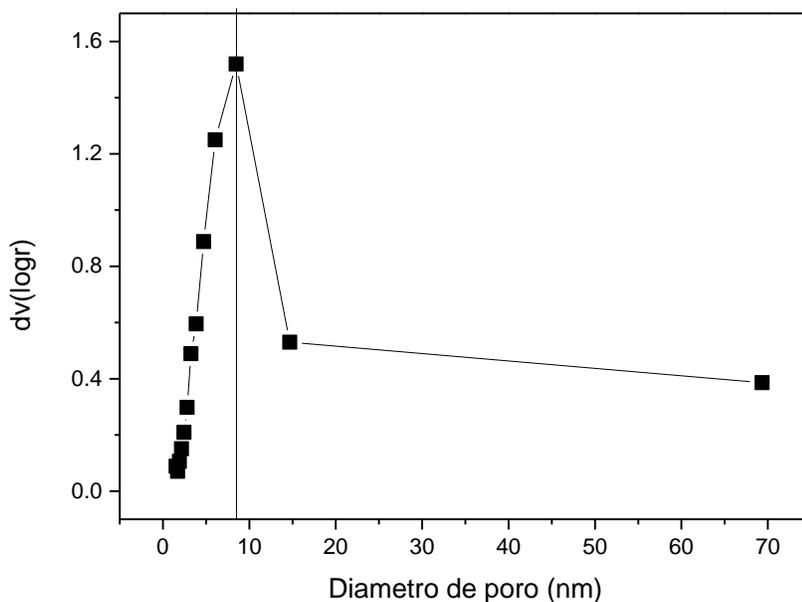


Figura 3.2 Distribución de tamaño de poro de Al_2O_3 .

En la Figura 3.2 se muestra la distribución de radio de poro del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En esta figura se puede notar que el valor de mayor incidencia de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ de poro fue de aproximadamente 8 nm. Cabe resaltar que la distribución medida por el método B.J.H. no fue totalmente uniforme (poro de 70 nm).

En la Tabla 3.1 se muestran las propiedades texturales del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El área obtenida para el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fue de $245 \text{ m}^2/\text{g}$. Por otra parte, el volumen de poro fue de $1.07 \text{ cm}^3/\text{g}$. En contraste, el material presentó isoterma de adsorción tipo IV, sugiriendo mesoporos y presentó tamaños de poro que están dentro del intervalo óptimo para ser utilizados en catalizadores de hidrodesulfuración [108, 109].

Tabla 3.1 Propiedades texturales

Material	Área (m ² /g)	Dp(nm)	Vp(cm ³ /g)
Al ₂ O ₃	245	8	1.07

III.1.1.2 Difracción de rayos X (DRX)

La Figura 3.3 muestra el difractograma de rayos X de γ -Al₂O₃ comercial. El archivo JCDPS 10-0425 correspondiente a la fase gamma alúmina se comparó con el difractograma obtenido. En este se encontraron 4 reflexiones (19°,37°,46°,67°) de intensidad considerable que coinciden con las reportadas en el patrón de la fase γ -Al₂O₃, por lo que se sugiere que esta fase es γ -Al₂O₃.

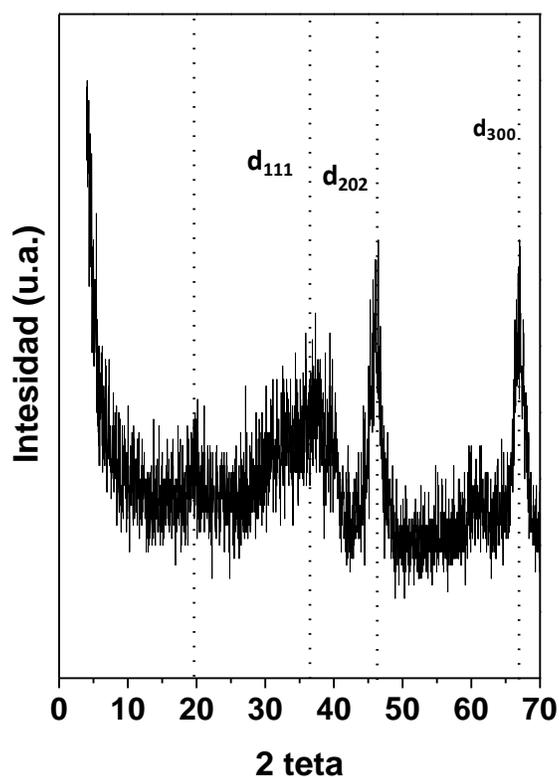


Figura 3.3 Difractograma de γ -Al₂O₃ comercial.

III.1.1.3 Punto de carga Cero (PCC)

En la Figura 3.4 se presenta la variación del potencial en función del pH de la solución Coloidal del soporte de Al_2O_3 comercial. Se puede observar en la Figura 3.3 que a $\text{pH} < 7.9$ los potenciales son positivos, mientras que a $\text{pH} > 7.9$ los potenciales son negativos. Estos efectos se deben a la saturación de cargas negativas superficiales para pasar a cargas positivas al disminuir el pH. En caso contrario, si se aumenta el pH se saturan las cargas positivas hasta pasar a cargas negativas, ya que existe mayor concentración de grupos hidroxilo[110].

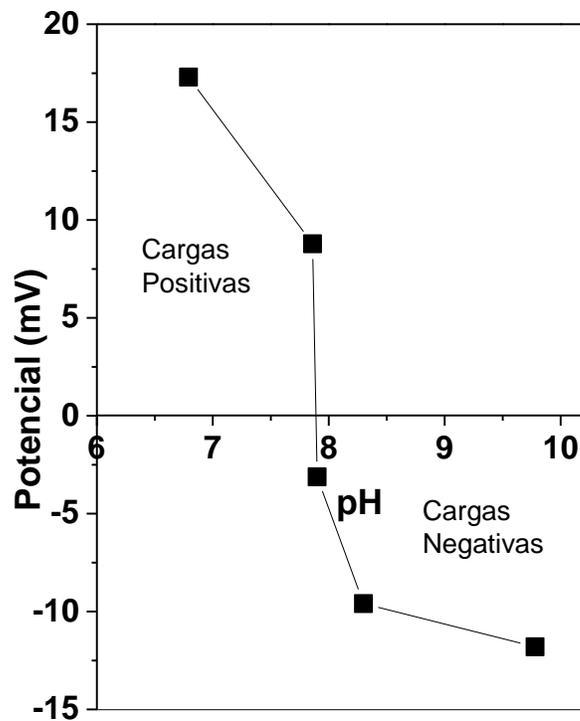


Figura 3.4 Potencial- ξ en función del pH de la solución Coloidal de Al_2O_3 .

El punto de carga cero se expone en la Tabla 3.2. Esto indica que a pH menores al PCC las cargas superficiales son positivas y a pH mayores las cargas superficiales predominantes son negativas para el soporte de Al_2O_3 .

Tabla 3.2 Punto de carga Cero de soporte

Material	PCC
Al ₂ O ₃	7.9

El estudio de las cargas superficiales en el soporte ayudará a entender las interacciones electrostáticas metal-soporte al momento de la impregnación, puesto que, las especies en solución de un metal varían respecto al pH de la solución. Asimismo, estos resultados son similares a los reportados en la literatura [61-64].

III.1.2 Ni y CyDTA en solución

Para entender el efecto del Ni-CyDTA a pH variable en el catalizador de NiW/ γ -Al₂O₃, se estudio el sistema de Ni-CyDTA en solución a diferentes pH por medio de las técnicas de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y espectroscopía Uv-vis.

III.1.2.1 Espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja de las soluciones de Ni-CyDTA ayudaron a determinar las vibraciones correspondientes a los ácidos carboxílicos de las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH entre 1800 -1200 cm⁻¹ [111]. En las Figuras 3.5 y 3.6 se muestran los espectros de CyDTA (sólido y solución) y Ni, CyDTA, Ni-CyDTA(pH), respectivamente. El espectro de CyDTA en estado sólido (Figura 3.5a) mostró bandas que corresponden a ácidos carboxílicos protonados COOH en 1750-1700 cm⁻¹, COO⁻ asimétrico a 1655 cm⁻¹ y 1584 cm⁻¹, (C-H)CH₂ a 1474 cm⁻¹, NH⁺ asimétrico a 1368 cm⁻¹, COO⁻ simétrico por debajo de 1460 cm⁻¹ [111-114]. Asimismo, el espectro presentó vibraciones a 1255, 1260, 1320 cm⁻¹ correspondientes a grupos C-O. El espectro de la solución de CyDTA a pH=8.0 y 1 M (Figura 3.5b) presentó vibraciones correspondientes a COO⁻ asimétrico en 1610 cm⁻¹ y 1571 cm⁻¹, NH⁺ a 1360 cm⁻¹ y COO⁻ simétrico por debajo de 1400 cm⁻¹. En contraste, la Figura 3.5b mostró la desaparición de bandas en la región asignada a las vibraciones de COOH en la solución de CyDTA en comparación con el sólido de CyDTA. Este resultado se relaciona con la desprotonación del ácido carboxílico en el agente quelante.

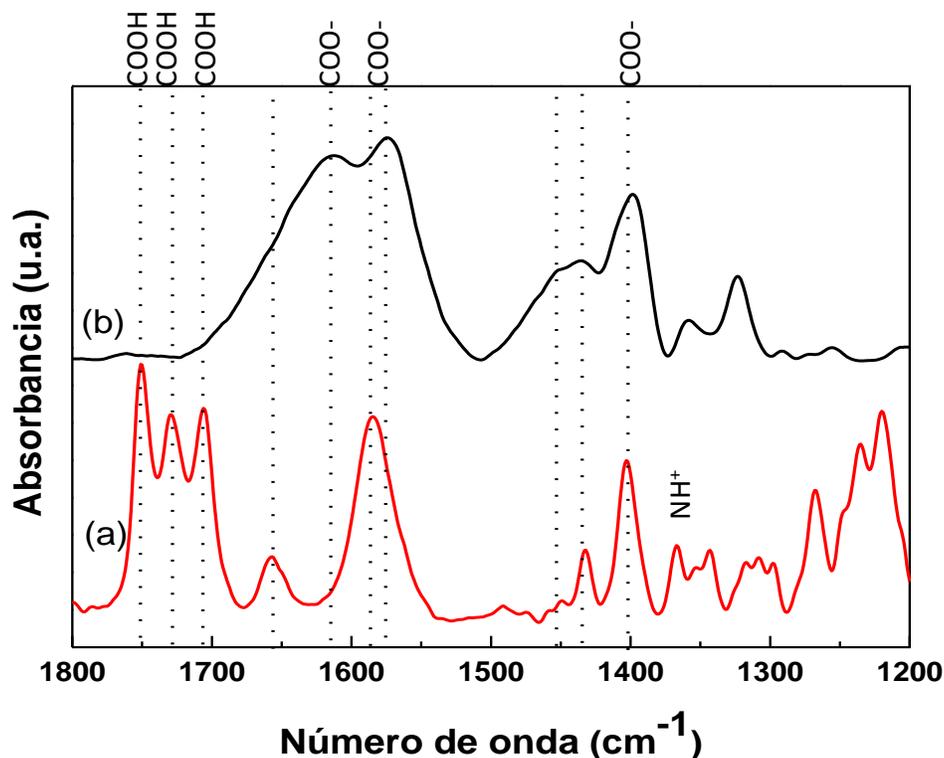


Figura 3.5 Espectros FT-IR de CyDTA en estado (a) sólido y en (b) solución

La Figura 3.6 muestra los espectros de nitrato de níquel (Fig. 3.6a), CyDTA (Fig. 3.6b) y Ni-CyDTA a diferente pH (Figs. 3.6 c-f) en solución a una concentración 1M. El espectro de $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ sin agente quelante (Figura 3.6a) mostró bandas que corresponden a grupos OH a 1635 cm^{-1} , NO_2 asimétrico a 1390 cm^{-1} y NO_2 simétrico a 1340 cm^{-1} . Los espectros de las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH (Figs. 3.6 c) a f)) presentaron bandas atribuibles a vibraciones que corresponden a COO^- asimétrico a 1590 cm^{-1} y COO^- simétrico por debajo de 1460 cm^{-1} . En comparación con los espectros del agente quelante CyDTA en estado líquido y sólido, los espectros de Ni-CyDTA(pH) mostraron la ausencia de especies NH^+ asimétrico (1360 cm^{-1}), COOH ($1750\text{-}1700 \text{ cm}^{-1}$) y COO^- asimétrico en 1610 y 1571 cm^{-1} . Estos resultados sugieren la posible coordinación de Ni con NH^+ y COO^- del agente quelante. Por otro lado, las vibraciones entre $1590\text{-}1600 \text{ cm}^{-1}$ en las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH, se asignan a complejos de Ni formando anillos penta-coordinado [65, 115].

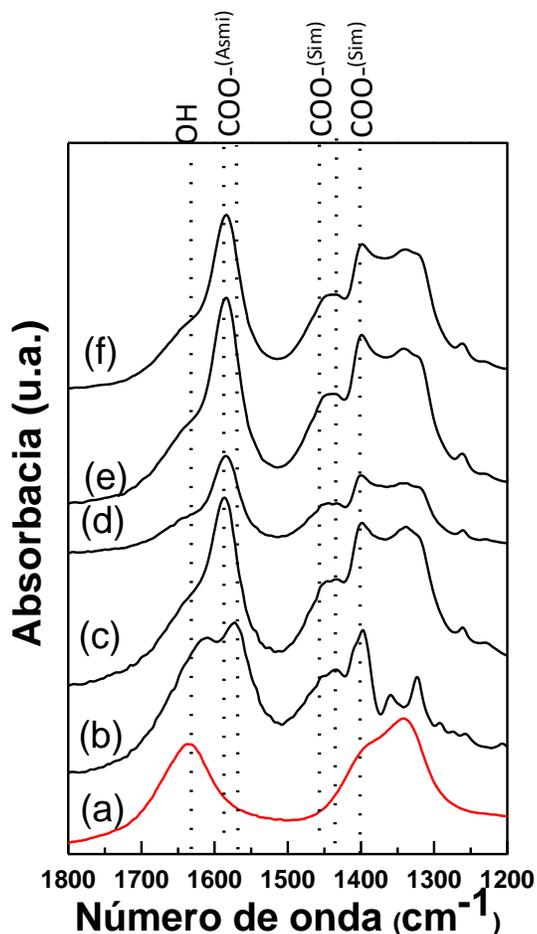


Figura 3.6 Espectros FT-IR de las soluciones de Ni-CyDTA(pH) : (a)Ni, (b) CyDTA, (c) Ni-CyDTA(1.7),(d) Ni-CyDTA(4.0),(e) Ni-CyDTA(5.3), (f) Ni-CyDTA(8.2).

III.1.2.2 Espectroscopía UV-vis

La espectroscopía de ultra violeta y visible permitió obtener las transiciones electrónicas correspondientes al aquo complejo de $(\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6)^{2+}$ y el complejo de Ni-CyDTA a diferentes pH.

Los espectros de UV- vis de las soluciones de Ni en solución acuosa y Ni-CyDTA(pH) se presentan en la Figura 3.7. Cabe señalar que la solución y el sólido de CyDTA no presentaron bandas en la región UV-vis. El espectro de Ni en solución acuosa mostró 2 bandas relacionados con la transiciones d-d (Figura 3.7a). La banda a 655 nm corresponde a la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ en simetría octaédrica(Oh) y la banda a 400 nm se asigna a la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ en simetría octaédrica[116]. La banda a 725

nm del nivel de alta energía de la transición del spin permitido es resultado del acoplamiento spin-orbital.

Los espectros de Ni-CyDTA(pH) mostraron bandas a 780 , 620 , 545 y 400 nm con un máximo de absorbancia a 585 nm. Las bandas a 780 nm y 620 nm corresponden al acoplamiento del spin-orbital. La banda a 545 nm corresponde a la transición electrónica ${}^3E_g \rightarrow {}^3E_g$ [117] en simetría octaédrica distorsionada (D_{4h}) y la segunda banda (400 nm) a la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ en simetría octaédrica (O_h). Se puede observar que la transición de Ni a 715 nm se desplazó a 585 nm al agregar el agente quelante CyDTA en la solución. Este desplazamiento se debe a la sustitución de ligandos H_2O por otros más fuertes en la serie espectro-química, en particular para el ácido carboxílico (COO^-)[116]. Además, la absorbancia entre 500-685 nm correspondiente al complejo de Ni-CyDTA en simetría octaédrica distorsionada (D_{4h}) es similar para las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH.

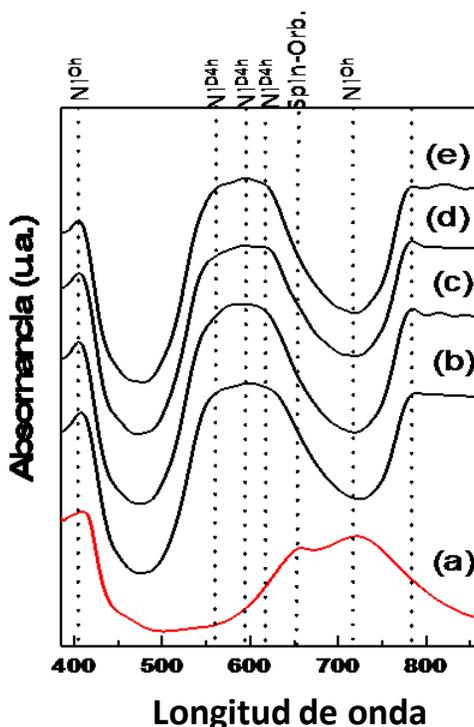


Figura 3.7 Espectros Uv- Vis de las soluciones de Ni-CyDTA(pH): (a) Ni, (b) Ni-CyDTA(1.7), (c) Ni-CyDTA(4.0), (d) Ni-CyDTA(5.3), (e) Ni-CyDTA(8.2)

Por otro lado, Erickson y Col. [118] y Santini y Col..[119] estudiaron por resonancia magnética nuclear y UV-vis el sistema Ni-CyDTA, encontrando un solo tipo de complejo, $Ni(CyDTA)^{2-}$. Por consiguiente, de los resultados de FT-IR y UV-vis, se podría proponer que

las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH tienen simetría octaédrica distorsionada, forman un anillo hexa-coordinado y la carga total de la molécula es de 2- (Figura 3.8).

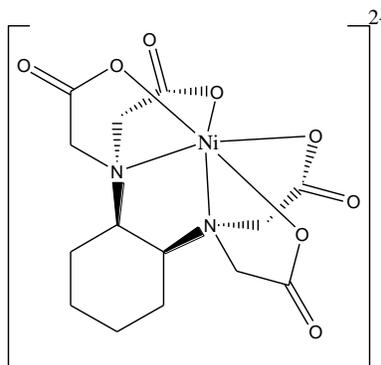


Figura 3.8 Estructura química de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ propuesta a partir de los resultados de espectroscopía FT-IR y UV-vis.

III.1.2.3 Cálculos Computacionales

Las estructuras optimizadas mediante la teoría de funcionales de la densidad de los compuestos en solución de Ni acuoso y Ni con agente quelante se observan en la Figura 3.9. El compuesto de Ni (II) hexahidratado $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ posee una simetría octaédrica mientras que el complejo de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ se modifica hacia una simetría octaédrica distorsionada. Las distancias calculadas del enlace Ni-X se reportan en la Tabla 3.3 para los dos compuestos metálicos.

Tabla 3.3 Distancias de enlace Ni-X en los compuestos de coordinación

Distancia (Å)			
Enlace	$[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$	Enlace	$[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$
Ni-O(1)	2.020	Ni-N(1)	2.340
Ni-O(2)	2.026	Ni-N(2)	2.340
Ni-O(3)	2.021	Ni-O(2)	2.045
Ni-O(4)	2.017	Ni-O(4)	2.094
Ni-O(5)	2.014	Ni-O(6)	2.045
Ni-O(6)	2.022	Ni-O(8)	2.094

El $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ tiene valores aproximados para todas las distancias de enlace Ni-O, por ser un octaedro relativamente perfecto [69, 120, 121]. En cambio el compuesto de Ni(II) con CyDTA, 4 átomos de oxígeno y 2 nitrógeno del agente quelante se unen a Ni(II), las distancias de enlace varían entre Ni-O, esto indica que el octaedro sufre ligeras distorsiones por la formación del compuesto de coordinación debido al efecto quelato, lo que se explica por el efecto Jahn-teller[122].

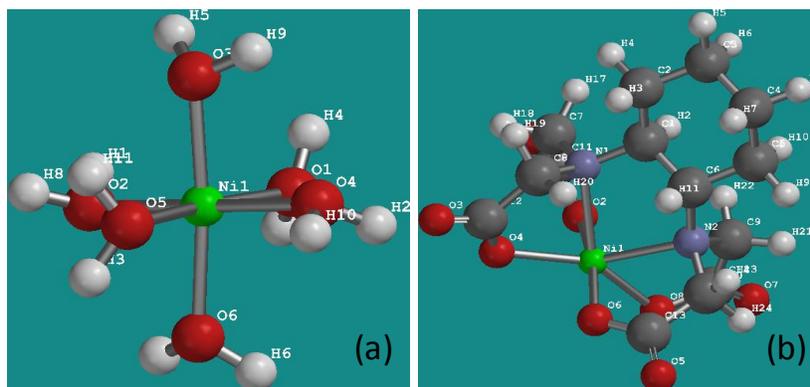


Figura 3.9 Compuestos de Ni (II) en las soluciones de impregnación obtenidos por cálculos computacionales (a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ presente en la solución de referencia' (b) $\text{Ni}[\text{CyDTA}]^{2-}$, compuesto formado en la solución de impregnación a pH= 1.5-8.5.

El átomo de Ni en los dos compuestos de coordinación es el que se impregnará al soporte Al_2O_3 . En términos de los orbitales moleculares, el orbital desocupado de menor energía (LUMO, siglas en inglés) es el que interaccionará con los grupos superficiales de Al_2O_3 , por tener deficiencia de electrones en dicho orbital. Las gráficas del LUMO de los dos compuestos se presentan en la Figura 3.10

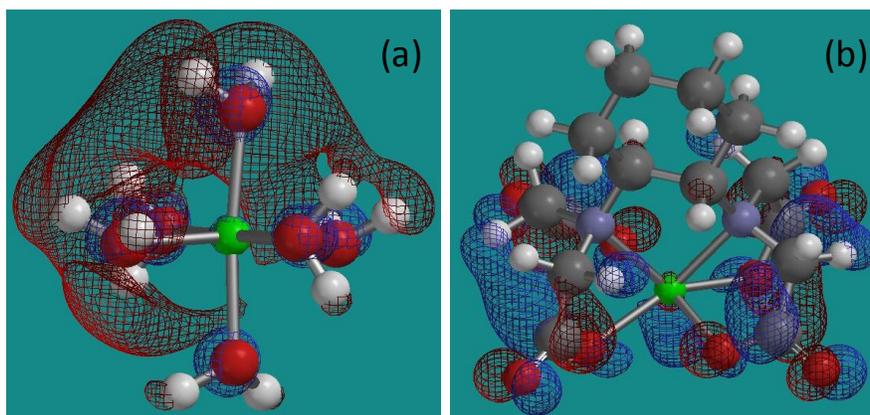


Figura 3.10 LUMO de los compuestos (a) $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y (b) $\text{Ni}(\text{CyDTA})^{2-}$.

Se puede apreciar que el orbital molecular tiene la forma de un orbital atómico tipo "d"[123] alrededor del átomo de níquel para los dos compuestos. Los lóbulos positivos del

metal interactúan con los lóbulos negativos de los ligantes. El acceso al LUMO en el compuesto $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ está menos favorecido que el compuesto $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, por esto el desplazamiento del ligante CYDTA^{4-} será menos viable que el desplazamiento de las moléculas de H_2O al momento que se impregnen en el soporte. Como consecuencia de lo anterior, durante la impregnación de los metales, se evitaría que se aglomeren estos en regiones muy pequeñas y con esto se incrementaría la dispersión.

La comparación de los espectros experimentales y teóricos en la región infrarroja para los compuestos de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ se presentan en la Figura 3.11. Los espectros teóricos fueron calculados mediante el esquema de la teoría de funcionales de la densidad (DFT) utilizando el funcional B3LYP con las funcionales base 6-31G* y usando como disolvente al agua [106]. El espectro de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ mostró picos a 1480, 1648, 1680, 1695 cm^{-1} correspondientes a grupos OH [124]. $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ presentó picos COO^- asimétrico a 1608 cm^{-1} , NH^+ a 1360 cm^{-1} y COO^- simétrico por debajo de 1400 cm^{-1} [124]. Al comparar las bandas teóricas y las experimentales de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$, se observaron picos en intervalos de energía similares (Teó.: 1648, 1681 y 1695 cm^{-1} vs Exp: 1635 cm^{-1}). Asimismo, para el complejo de Ni-CyDTA (Teó: 1608 cm^{-1} vs Exp: 1590 cm^{-1}).

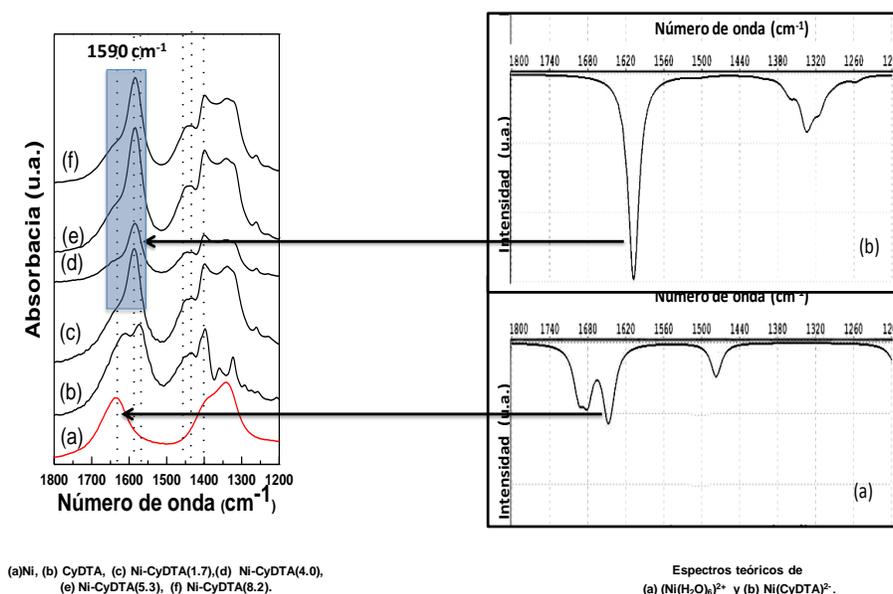


Figura 3.11 Espectros experimentales Vs teóricos de $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ y $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ a diferentes pH .

De acuerdo a los resultados de IR y Uv vis, se puede sugerir la estructura propuesta para el caso Ni-CYDTA en la Figura 3.8, visto por espectroscopía infrarroja y UV-Vis. Asimismo, esta estructura se conserva aparentemente en el dominio de pH de impregnación. Sin embargo, la impregnación a diferentes pH posiblemente afectará la dispersión de este

compuesto. En las siguientes secciones se caracterizaron los catalizadores de $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el complejo Ni-CyDTA impregnado a diferentes pH.

III.1.3 Catalizadores en fase óxido

III.1.3.1 Espectroscopía Infrarroja de sólidos (FT-IR)

La espectroscopía infrarroja de los materiales sólidos secos ayudaron a determinar las vibraciones correspondientes a los ácidos carboxílicos de las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH en la superficie de $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entre $1800 - 1200 \text{ cm}^{-1}$ [111]. La Figura 3.12 muestra los espectros FT-IR de los materiales secos de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. El espectro de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostró una vibración, caracterizado por una banda ancha, a 1630 cm^{-1} que corresponde a grupos $-\text{OH}$ de H_2O ocluido [124]. Los catalizadores de Ni, W y NiW exhibieron vibraciones a 1630 , 1400 y 1385 cm^{-1} correspondientes a grupos OH , NH_4^+ y NO_3^- respectivamente [124]. Los grupos OH en los catalizadores corresponden al del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Estos grupos OH interaccionan con las especies impregnadas de W [125]. Por otro lado, la interacción de las especies de Ni en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se lleva a cabo en los grupos OH y O^- [126].

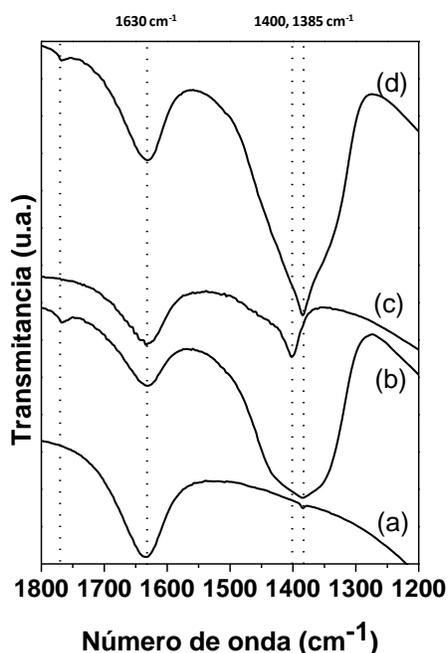


Figura 3.12. Espectros FT-IR del soporte y los catalizadores secos (a) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (b) $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (c) $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (d) $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 3.13 muestra los espectros FT-IR de los catalizadores NiCyDTA(pH)W_{seco} soportados en γ -Al₂O₃. Los catalizadores impregnados con Ni-CyDTA a diferente pH mostraron vibraciones en 1255, 1260, 1320 cm⁻¹ correspondientes a grupos C-O. Asimismo, los catalizadores presentaron picos a 1385, 1400, 1455 y 1610 cm⁻¹ correspondientes a COO⁻ simétrico y COO⁻ antisimétrico respectivamente [124]. En contraste con los catalizadores de referencia (Figura 3.12) la vibración a 1630 cm⁻¹ correspondiente a los grupos OH desaparece en los impregnados con el agente quelante. No obstante, no se descarta un posible traslape de las bandas dentro de la región de COO⁻ antisimétrico. Por otro lado, la vibración a 1610 cm⁻¹ correspondiente a COO⁻ antisimétrico en los catalizadores con agente quelante se desplazó hacia energías mayores en comparación con la vibración en solución de Ni-CyDTA(pH). Esta observación podría sugerir la interacción entre COO⁻ y los grupos OH de la superficie de Al₂O₃. En este sentido, Ryczkowski [111] sugirió un esquema de interacción con respecto al pH de impregnación en Al₂O₃. En este esquema propuso la interacción entre COO⁻ y los grupos superficiales de Al₂O₃ como OH²⁺ y OH⁻. Sin embargo, no se descarta la interacción con las especies de W soportadas. En este sentido, Southmayd [127] sugirió que la adsorción de Ni en W/Al₂O₃ incrementó en comparación con Al₂O₃.

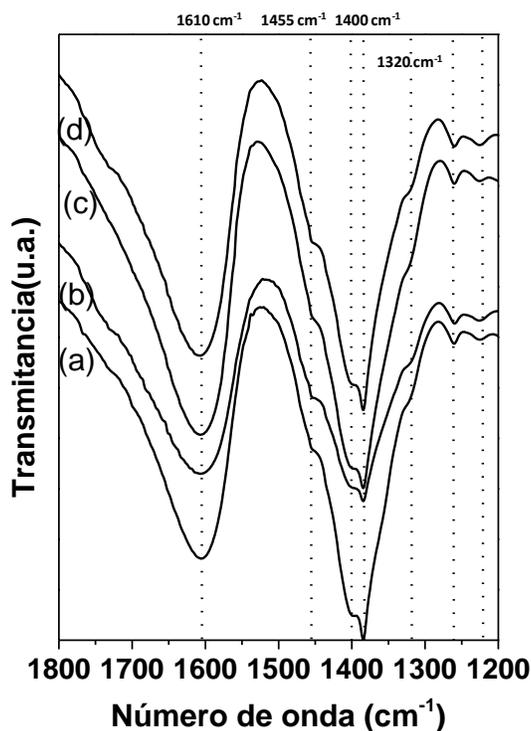


Figura 3.13 Espectros FT-IR de los catalizadores de NiW_{seco} soportados en γ -Al₂O₃, antes de sulfuración: (a) Ni-CyDTA(1.7)W_{seco}, (b) Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}, (c) Ni-CyDTA(5.3)W_{seco}, (d) Ni-CyDTA(8.2)W_{seco}.

La Figura 3.14 muestra los espectros FT-IR de los catalizadores NiCyDTA(pH)W_{cal.} soportados en Al₂O₃. Al igual que los catalizadores NiCyDTA(pH)W_{secos}, los materiales presentaron picos a 1255,1260,1320,1385, 1400, 1455 y 1590 cm⁻¹ correspondientes a grupos C-O, COO⁻ simétrico y COO⁻ antisimétrico, respectivamente [124]. Por otro lado, se puede notar que el pico a 1590 cm⁻¹ correspondiente a COO⁻ antisimétrico en solución(Figura 3.6) se mantiene en el mismo número de frecuencia al impregnarse en el material de W calcinado(Figura 3.14). Esto sugiere que el complejo de Ni-CyDTA conserva su esfera de coordinación. En este sentido, Lambert y Col. [117] sugirió que la esfera de coordinación para un complejo de Ni soportado se conserva al no modificarse su energía de vibración en la región del medio-IR con respecto a la solución del complejo de Ni.

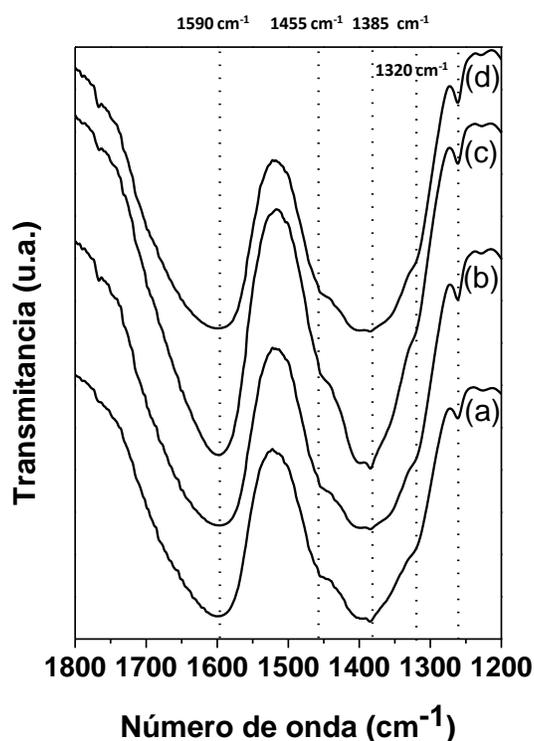


Figura 3.14 Espectros FT-IR de los catalizadores de NiW_{calcinado} soportados en γ -Al₂O₃, antes de sulfuración: (a) Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.}, (c) Ni-CyDTA(3.5)W_{cal.}, (d) Ni-CyDTA(6.5)W_{cal.}, (e) Ni-CyDTA(8.3)W_{cal.}.

En contraste, el desplazamiento en energía de la banda de COO⁻ antisimétrico de las especies de Ni-CyDTA en solución interaccionan diferente con las especies de W_{secos} y W_{calcinado} soportados en Al₂O₃. Cabe recordar que los catalizadores de W_{calcinado} no están calcinados en su etapa final sino sólo el metal de W previo a la impregnación de Ni-CyDTA a diferentes pH. En ese sentido, la interacción metal-soporte de W_{calcinado} es más fuerte en comparación W_{seco}. Por lo tanto, de acuerdo con los resultados de FT-IR, se puede sugerir

la interacción entre Ni-CyDTA con las especies de W_{secos} y los grupos OH en la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

III.1.3.2 Reflectancia difusa de Uv-vis (DRS Uv-vis)

Esta técnica permite obtener información sobre la coordinación tetraédrica u octaédrica de los metales W y Ni soportados antes de la sulfuración. En la Figura 3.15 se presenta los espectros de los compuestos comerciales de W para obtener el tipo de simetría a determinada longitud de onda. El compuesto de Na_2WO_4 exhibe una banda de absorción entre 200-275 nm con un máximo en 230 nm, que corresponde a W en simetría tetraédrica [55, 128]. El espectro WO_3 mostró una banda ancha de absorción entre 230-480 nm con un máximo de absorción en aproximadamente 395 nm que corresponde a W en simetría octaédrica [129, 130]. El precursor de metatungstato de amonio (MTA) presentó bandas de absorción entre 200-275 nm y 275-410 nm con máximos de absorción en 260 nm y 340 nm, que corresponden a especies de W en simetría tetraédrica y octaédrica respectivamente [128-130].

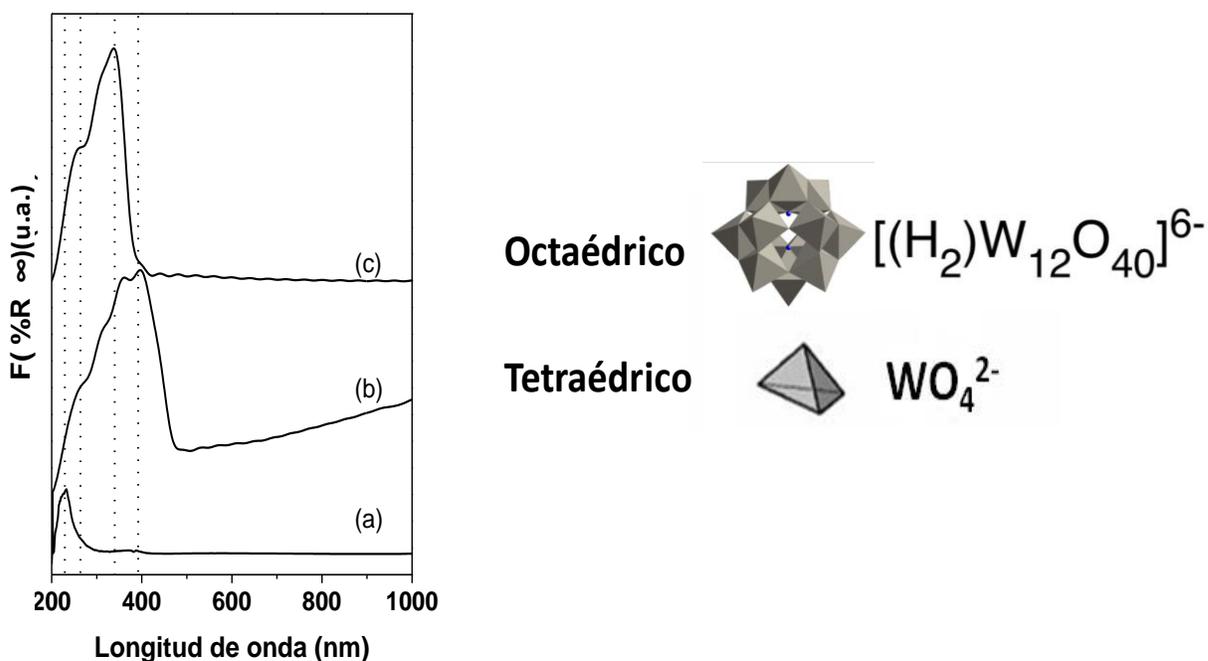


Figura 3.15 Patrones de DRS de UV-vis de compuestos comerciales de W: (a) Na_2WO_4 , (b) WO_3 y (c) metatungstato de amonio (MTA).

En la Figura 3.16 se muestran los espectros de reflectancia difusa del soporte y de los catalizadores (W y Ni) secos para obtener las bandas de transferencia correspondientes de los materiales.

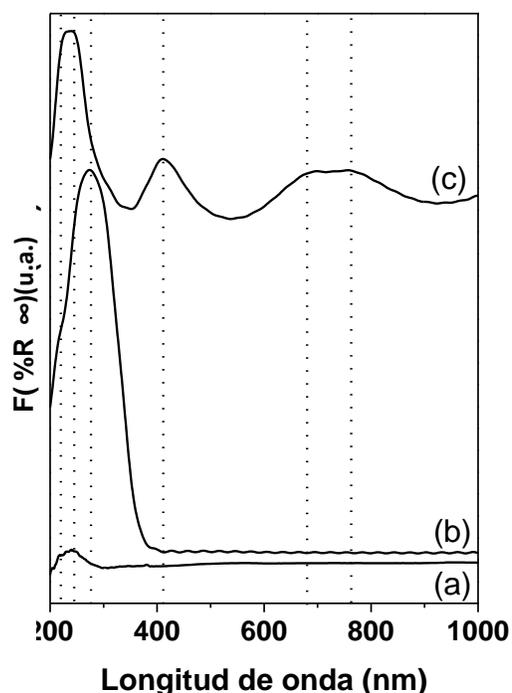


Figura 3.16 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores secos de (a) γ - Al_2O_3 , (b) $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (c) $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

El soporte de Al_2O_3 presentó una banda entre 200-300 nm con un máximo en 240 nm aproximadamente. Esta banda corresponde a la transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$ [128]. Por otro lado, el precursor de W presentó bandas de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ entre 200 - 275 nm y 275 - 410 nm con máximos de absorción en 260 nm y 340 nm que corresponden a especies de W en simetría tetraédrica y octaédrica respectivamente [128, 130]. Al comparar con el catalizador de $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.16b) se puede ver que los máximos se ubicaron en 220 nm y 280 nm, y esto puede deberse a la interacción entre los grupos superficiales OH y O^- del soporte y los politungstatos [70-73]. En el caso del Ni, la solución de Ni acuoso tiene bandas de absorción entre 350-750 nm con máximos en 715, 655 y 400 nm que corresponden a Ni^{2+} en simetría octaédrica [116]. Al comparar con el catalizador $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.16c) se puede notar que los máximos se encuentran desplazados en 760, 690 y 410 nm. Este desplazamiento se relaciona con las interacciones de los grupos superficiales OH y O^- de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con las especies de Ni [126]. Por otra parte, el material presentó una banda a 250 nm que correspondería al contra ion de nitrato.

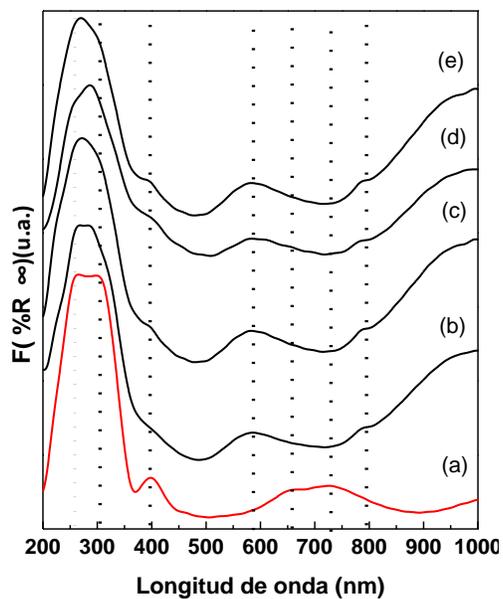


Figura 3.17 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de W_{seco} soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de sulfuración: (a) $\text{Ni}W_{\text{seco}}$, (b) $\text{Ni-CyDTA}(1.7)W_{\text{seco}}$, (c) $\text{Ni-CyDTA}(4.0)W_{\text{seco}}$, (d) $\text{Ni-CyDTA}(5.3)W_{\text{seco}}$, (e) $\text{Ni-CyDTA}(8.2)W_{\text{seco}}$.

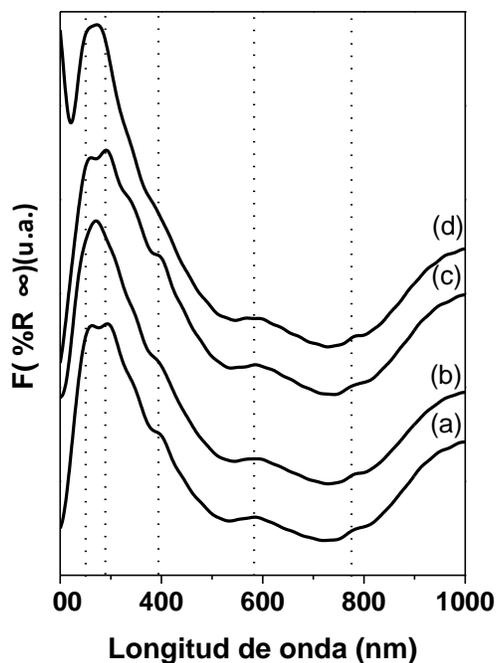


Figura 3.18 Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de $W_{\text{calcinado}}$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de sulfuración: (a) $\text{Ni-CyDTA}(1.9)W_{\text{cal.}}$, (b) $\text{Ni-CyDTA}(3.5)W_{\text{cal.}}$, (c) $\text{Ni-CyDTA}(6.5)W_{\text{cal.}}$, (d) $\text{Ni-CyDTA}(8.3)W_{\text{cal.}}$.

En las Figuras 3.17 y 3.18 se muestran los espectros de los catalizadores NiW/ γ -Al₂O₃ y Ni-CyDTA(pH)W_{Cal./Seco}/ γ -Al₂O₃. El catalizador de NiW/ γ -Al₂O₃ sin agente quelante presentó tres bandas a 730, 660 y 400 nm correspondiente a Ni en simetría octaédrica (Figura 3.17a). La banda a 660 nm corresponde a la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$ en simetría octaédrica(Oh) y la banda a 400 nm se asigna a la transición electrónica ${}^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$ en simetría octaédrica[116]. La banda a 730 nm del nivel de alta energía de la transición del spin permitido es resultado del acoplamiento spin-orbital. La banda entre 200 – 380 nm es la contribución de las transiciones de transferencia de carga de $O^{2-} \rightarrow Al^{3+}$ y $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$, correspondiente a la excitación de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción. En este intervalo se puede notar la presencia de especies de W en simetría octaédrica entre 300-380 nm y tetraédrica entre 200-300 nm[128, 130, 131]. En contraste, se puede ver que el catalizador bimetálico mostró desplazamientos en las bandas correspondientes a las transiciones electrónicas y transferencia de carga de las especies de Ni y W, en comparación con los monometálicos (Fig. 3.16). Este efecto podría deberse a una posible interacción entre las especies de Ni y W[132]. Por otro lado, los catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{Cal./Seco}/ γ -Al₂O₃ presentaron dos bandas a 580 nm y entre 200-480 nm correspondientes a Ni en simetría octaédrica distorsionada (D_{4h}) y la transición de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ in simetría octaédrica (Oh) y tetraédrica (Th), respectivamente. Además, en un acercamiento en la región entre 500 y 750 nm, se observa que el complejo de Ni-CyDTA a diferentes pH modificó ligeramente la energía correspondiente a la simetría octaédrica distorsionada (D_{4h}) con el máximo de absorbancia en 580 nm para los catalizadores de W_{Cal./Seco}/ γ -Al₂O₃. Un ejemplo de este comportamiento se presenta para el complejo de Ni-CyDTA impregnado a pH=4.0 (Figura 3.19). Este efecto indicaría que el complejo de Ni-CyDTA no conservaría los ligandos en su esfera de coordinación. De lo anterior, se sugeriría que el complejo de Ni-CyDTA impregnado posiblemente tendría una interacción tipo "grafting" (injerto). Por consiguiente, el origen del efecto del CyDTA está relacionado con la presencia del complejo de Ni (CyDTA)²⁻ y una interacción tipo "injerto".

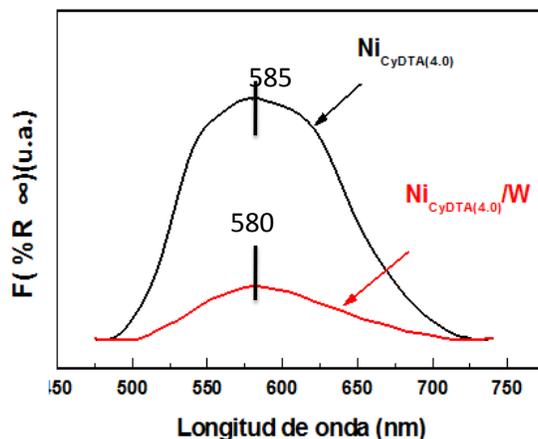


Figura 3.19 Espectro UV-vis : (a) Ni-CyDTA(4.0)W/ γ -Al₂O₃ catalizador sólido y (b) Ni-CyDTA(4.0) solución.

En las Figuras 3.20 y 3.21 se aumentó el tamaño también para hacer evidente los cambios en la zona de transferencia de carga $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$. El decremento en la fracción de intensidades de las bandas de W octaédrico (W^{Oh}) y tetraédrico (W^{Th}), W^{Oh}/W^{Th} , con el incremento del valor de pH en la solución de Ni-CyDTA sugiere un efecto de re-dispersión de las especies de W. Además, este efecto está relacionado con cambios en el tamaño de los politungstatos [130]. Esto sugeriría cambios en las interacciones metal-soporte. De acuerdo con la impregnación secuencial, la impregnación de la solución del complejo de Ni-CyDTA en el catalizador de $W_{Cal./Seco}/\gamma$ -Al₂O₃ podría disolverse alguna fracción de especies de W y precipitar sobre la superficie de γ -Al₂O₃. En este caso, el proceso de re-dispersión de las especies de W posiblemente estaría controlado por el pH de impregnación del complejo Ni-CyDTA (Figuras 3.20.B y 3.21.b) Asimismo, los cambios en las especies de W a diferentes pH podría estar relacionado con las interacciones electrostáticas entre las especies de NiCyDTA²⁻ a diferentes pH y la superficie de W_{seco}/Al_2O_3 (PCC=8.7-7.0) [133] y $W_{calcinado}/Al_2O_3$ (PCC=5.0) [133, 134].

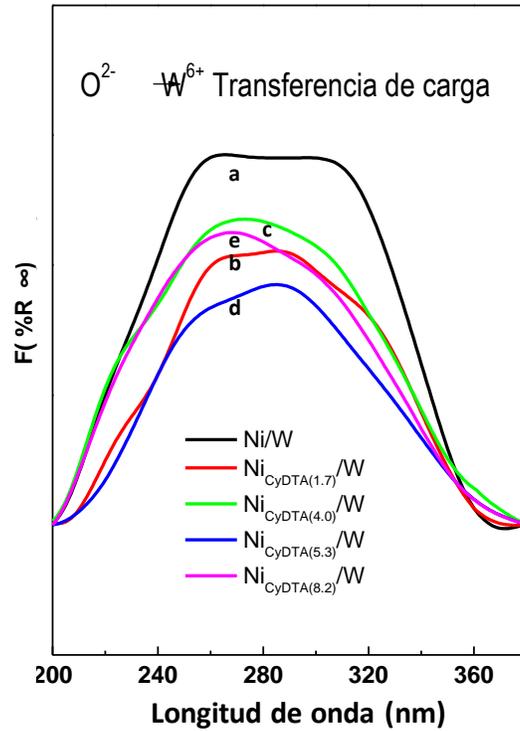


Figura 3.20.A Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de W_{seco} soportados en $\gamma-Al_2O_3$, antes de sulfuración: (a) NiW_{seco} , (b) $Ni-CyDTA(1.7)W_{seco}$, (c) $Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}$, (d) $Ni-CyDTA(5.3)W_{seco}$, (e) $Ni-CyDTA(8.2)W_{seco}$.

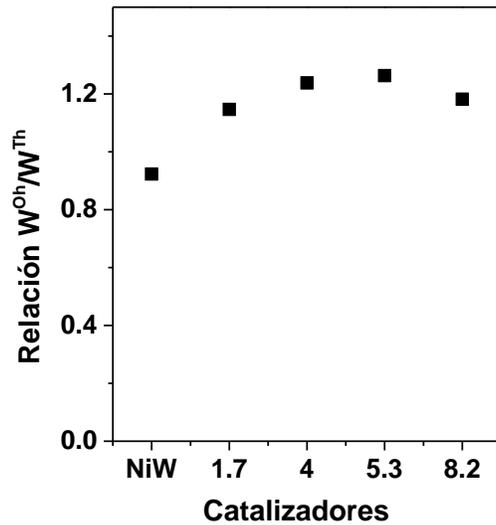


Figura 3.20.B Relación especies de W en simetría octaédrica y tetraédrica de los catalizadores bimetalicos de W_{seco} soportados en $\gamma-Al_2O_3$ con Ni-CyDTA (pH).

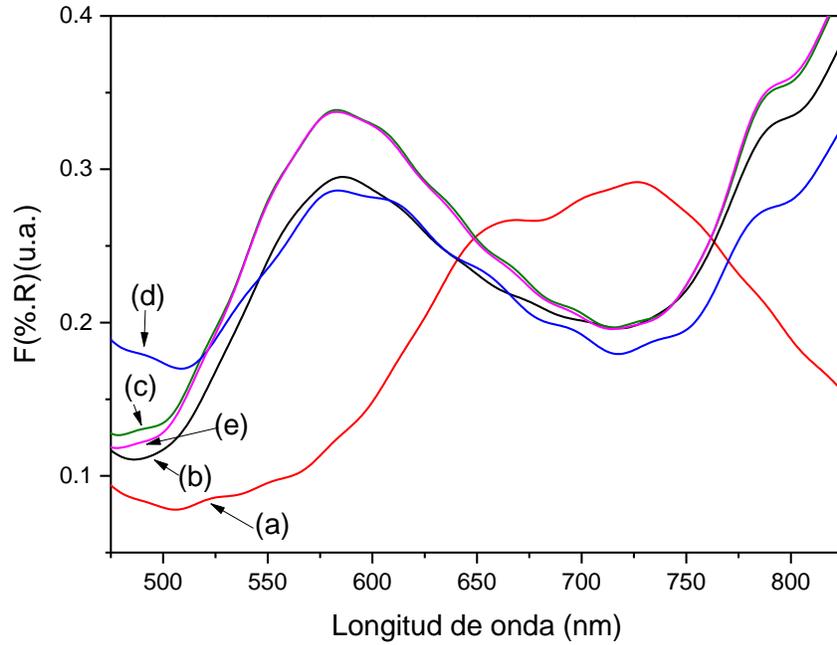


Figura 3.20.C Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de W_{seco} soportados en $\gamma-Al_2O_3$ en la región de Ni (475-825 nm): (a) NiW_{seco} , (b) $Ni-CyDTA(1.7)W_{seco}$, (c) $Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}$, (d) $Ni-CyDTA(5.3)W_{seco}$, (e) $Ni-CyDTA(8.2)W_{seco}$.

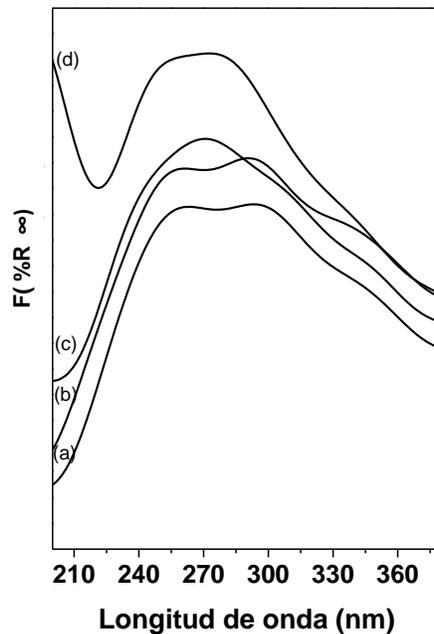


Figura 3.21.A Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de $W_{calcinado}$ soportados en $\gamma-Al_2O_3$, antes de sulfuración: (a) $Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.}$, (b) $Ni-CyDTA(3.5)W_{cal.}$, (c) $Ni-CyDTA(6.5)W_{cal.}$, (d) $Ni-CyDTA(8.3)W_{cal.}$.

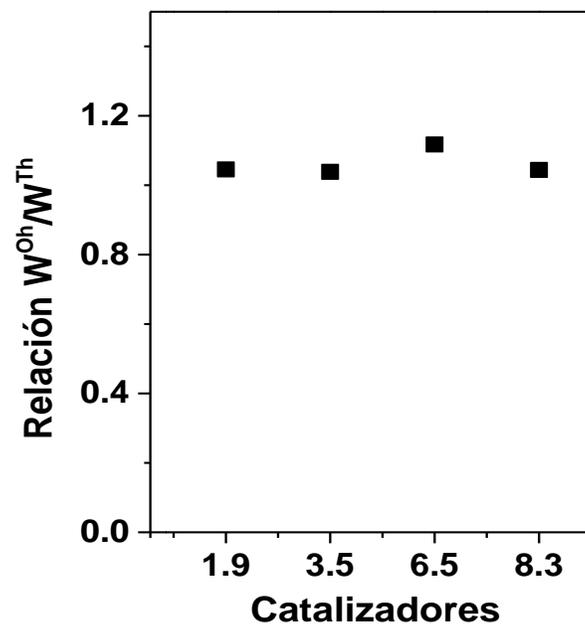


Figura 3.21.B Relación especies de W en simetría octaédrica y tetraédrica de los catalizadores bimetalicos de $W_{\text{calcinado}}$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con Ni-CyDTA (pH).

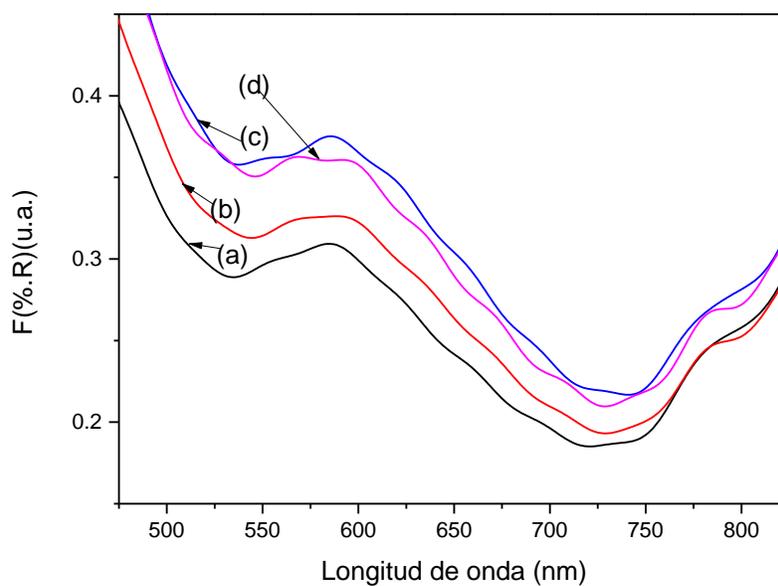


Figura 3.21.C Espectros de reflectancia difusa de UV-Vis de los catalizadores bimetalicos de $W_{\text{calcinado}}$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la región de Ni (475-825 nm): (a) Ni-CyDTA(1.9) $W_{\text{cal.}}$, (b) Ni-CyDTA(3.5) $W_{\text{cal.}}$, (c) Ni-CyDTA(6.5) $W_{\text{cal.}}$, (d) Ni-CyDTA(8.3) $W_{\text{cal.}}$.

III.1.3.3 Espectroscopía Raman

En la Figura 3.22 se muestran los espectros Raman de los catalizadores impregnados secos monometálicos y bimetálicos de NiW_{seco} y $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}$. Para la muestra de $\text{W}_{\text{seco}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sin agente quelante, se observó una banda ancha relativamente débil con un máximo aproximadamente en 330 cm^{-1} . Se percibe también bandas débiles a $401, 501, 610, 660, 777\text{ cm}^{-1}$. Sin embargo, la banda más importante se ubicó en 953 cm^{-1} y un hombro en aproximadamente 874 cm^{-1} . El pico principal a 953 cm^{-1} está relacionado con la impregnación de la especie $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ en simetría octaédrica [59, 60, 131, 135, 136]. Asimismo, la banda a 330 cm^{-1} correspondería a la formación de la especie WO_4^{2-} en simetría tetraédrica [135, 136].

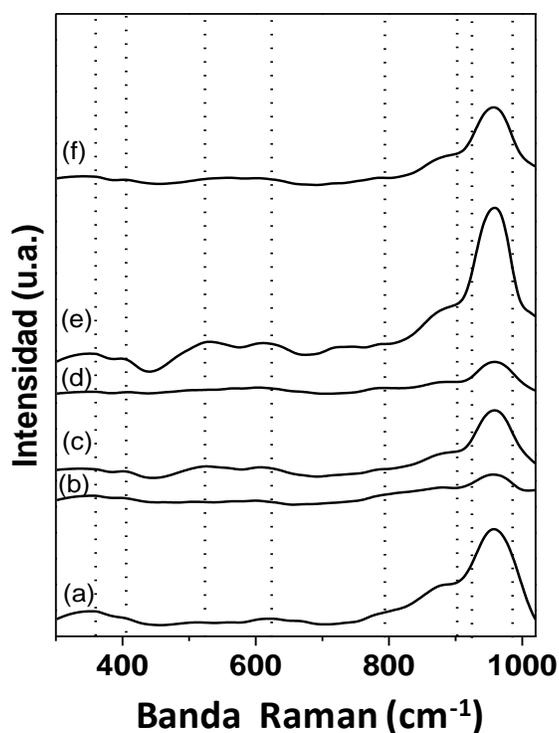


Figura 3.22 Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos de W_{seco} soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de sulfuración: (a) W_{seco} , (b) NiW_{seco} , (c) $\text{Ni-CyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{seco}}$, (d) $\text{Ni-CyDTA}(4.0)\text{W}_{\text{seco}}$, (e) $\text{Ni-CyDTA}(5.3)\text{W}_{\text{seco}}$, (f) $\text{Ni-CyDTA}(8.2)\text{W}_{\text{seco}}$.

En la Tabla 3.4 se agrupan las bandas obtenidos en cada espectro. Adicionalmente, se consideran para fines de asignación las bandas reportadas para los complejos de W que posiblemente se impregnaron. Los catalizadores promovidos mostraron bandas en la región comprendida entre $300 - 1050\text{ cm}^{-1}$ relacionado principalmente con isopolianiones de W [131, 135, 137]. Los catalizadores de NiW_{seco} y $\text{NiCyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}$ mostraron bandas intensas en $952, 953$ y 955 cm^{-1} correspondiente a $\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{8-}$ [131]. Asimismo, se notó un

aumento y disminución de las intensidades relativas del pico principal a 953 cm^{-1} para los catalizadores con agente quelante. Estos cambio en las intensidades relativas podría estar relacionado con modificación de las especies de W promovidos por el pH de impregnación de Ni-CyDTA.

Tabla 3.4 Bandas de desplazamiento Raman de los catalizadores de NiW_{seco} con agente quelante y complejos de W [59, 60, 131, 135, 136].

Catalizador	Bandas Desplazamiento Raman (cm^{-1})								
W_{seco}	953	874	777	660	610	501	401	357	327
NiW_{seco}	952	873	783	603	501	397	353		
$\text{NiCyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{seco}}$	955	873	780	724	628	600	546	513	401
$\text{NiCyDTA}(4.0)\text{W}_{\text{seco}}$	953	868	778	601	403				
$\text{NiCyDTA}(5.3)\text{W}_{\text{seco}}$	955	870	780	715	615	526	401	357	
$\text{NiCyDTA}(8.2)\text{W}_{\text{seco}}$	953	870	777	713	619	524	401	357	
$\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$	978	961	900	650					
$\text{HW}_6\text{O}_{21}^{-5}$	962	901	650	360	300				
$\text{HW}_{12}\text{O}_{42}^{-10}$	955	880	830	650	360	300			
WO_4^{-2}	932	834	330						

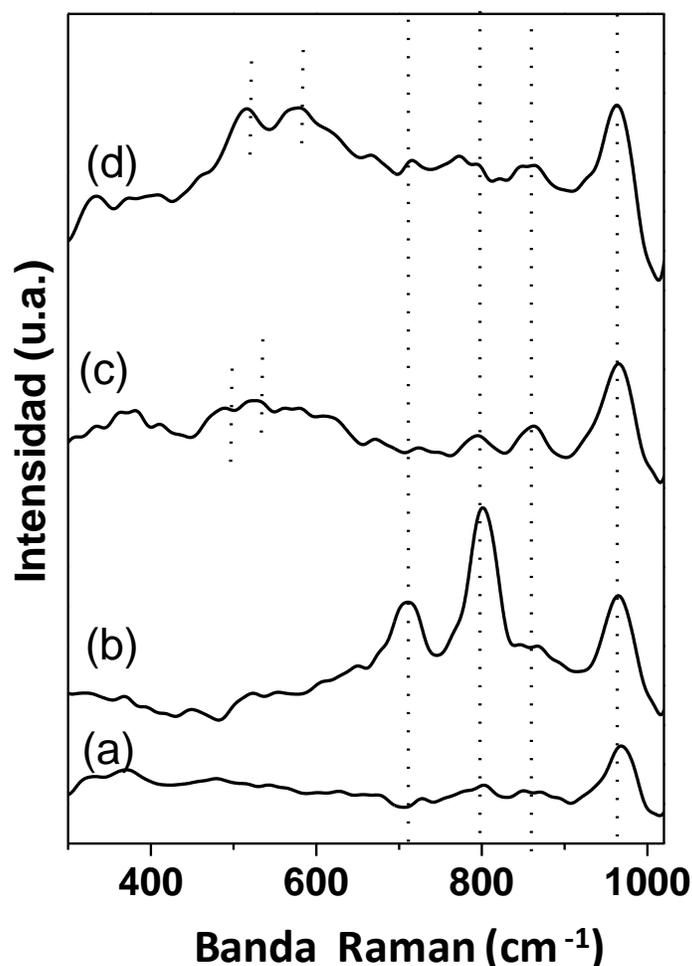


Figura 3.23 Espectros Raman de los catalizadores bimetálicos de $W_{\text{calcinado}}$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de sulfuración: (a) Ni-CyDTA(1.9) W_{cal} , (b) Ni-CyDTA(3.5) W_{cal} , (c) Ni-CyDTA(6.5) W_{cal} , (d) Ni-CyDTA(8.3) W_{cal} .

En la Figura 3.23 se muestran los espectros Raman de los catalizadores bimetálicos Ni-CyDTA(pH) $W_{\text{calcinado}}$. Asimismo, en la Tabla 3.5 se muestran las bandas Raman de los catalizadores de $NiW_{\text{calcinado}}$ con agente quelante. El espectro de NiCyDTA(1.9) W_{cal} mostró bandas de baja intensidad a 320, 370, 477, 674, 723 y 847 cm^{-1} . Además, una banda adicional alrededor de 799 cm^{-1} . Sin embargo, la banda principal de mayor intensidad se registró a 965 cm^{-1} . La banda a 799 cm^{-1} correspondería a la formación de especies WO_3 [138-142]. La banda de 965 cm^{-1} se puede asignar a la formación de especies $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ [33, 138-141, 143-147]. Asimismo, los catalizadores de NiCyDTA(pH) W_{cal} a pH 3.5, 6.5 y 8.3 mostraron la banda correspondiente a $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ a 962, 962 y 959 cm^{-1} ,

respectivamente. De lo anterior, se puede observar que la banda correspondiente a $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ presentó un ligero desplazamiento dependiendo del pH de impregnación. En ese sentido, se puede sugerir que el pH de impregnación modifica la interacción de las especies de W con el soporte. Por otro lado, también se puede notar que la serie calcinada aumentó la energía vibracional de las especies de W entre $950\text{-}970\text{ cm}^{-1}$ en comparación con el sistema sin calcinar. En ese sentido, en la literatura se ha reportado que la calcinación promueve fuerte interacción entre las especies de W y el soporte de Al_2O_3 así como la formación de especies WO_3 [76, 131].

Tabla 3.5 Bandas de desplazamiento Raman de los catalizadores de NiW_{cal} con agente quelante.

Catalizador	Bandas Desplazamiento Raman (cm^{-1})								
$\text{NiCyDTA}(1.9)\text{W}_{\text{cal}}$	965	847	799	723	674	477	370	320	
$\text{NiCyDTA}(3.5)\text{W}_{\text{cal}}$	962	797	706	548	444	392	366		
$\text{NiCyDTA}(6.5)\text{W}_{\text{cal}}$	962	859	790	557	522	485	358	329	
$\text{NiCyDTA}(8.3)\text{W}_{\text{cal}}$	959	861	841	793	770	711	664	329	

En contraste, la calcinación aumentó la energía vibracional de las especies de W en comparación con los catalizadores secos. Este aumento estaría relacionado con interacciones fuertes del tipo W-O-Al. Asimismo, los catalizadores calcinados presentaron la formación de especies tipo WO_3 tridimensionales. Además, los cambios en intensidades relativas y las frecuencias del pico principal de W correspondería a modificaciones de la especie por efecto del pH de impregnación. Esto sugeriría cambios posiblemente en la dispersión de las especies de W.

III.1.3.4 Análisis Termogravimétrico (ATG/CDB)

En la Figura 3.24 se muestra el análisis termogravimétrico de los catalizadores de NiW_{seco} , $\text{Ni-CyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{seco}}$, $\text{Ni-CyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{cal}}$, $\text{Ni-CyDTA}(8.0)\text{W}_{\text{seco}}$ como referencia de la pérdida de peso y la estabilidad del complejo Ni-CyDTA.

Los catalizadores mostraron 3 intervalos de pérdida de peso: 300-380 K, 380-550 K y 550-700 K. La primera pérdida de peso se debe a la desorción de moléculas de H_2O fisisorbida en la superficie de Al_2O_3 . La segunda pérdida se atribuye a la descomposición y subsecuente combustión de las sales precursoras de Ni y W [148]. El tercer intervalo está

relacionado con la descomposición del complejo de Ni-CyDTA[149]. Los catalizadores NiW_{seco} , $Ni-CyDTA(1.7)W_{seco}$, $Ni-CyDTA(1.7)W_{cal.}$, $Ni-CyDTA(8.0)_{seco}$ disminuyeron su masa en 30,33,25 y 29 % ,respectivamente. Asimismo, se notó que el catalizador con especies de W calcinadas tiene la menor pérdida de peso. Este resultado es consistente ya que se calcinó a $400^{\circ}C$, antes de impregnación de Ni-CyDTA(pH), el material de $W/\gamma-Al_2O_3$. Por consiguiente, se eliminaron previamente los contraiones del precursor como el amoniaco. Por otro lado, en el catalizador seco sin agente quelante (NiW_{seco}) se observó una pérdida inicial más abrupta en comparación con los catalizadores con agente quelante. Este comportamiento se debe posiblemente a que los catalizadores con agente quelante tienen complejos relativamente más estables que necesitan mayor energía para su descomposición. En ese sentido, la Figura 3.25 muestra el análisis de calorimetría diferencial de barrido (CDB) para obtener información acerca de la temperatura de descomposición de los complejos de Ni-CyDTA impregnados en los diferentes catalizadores.

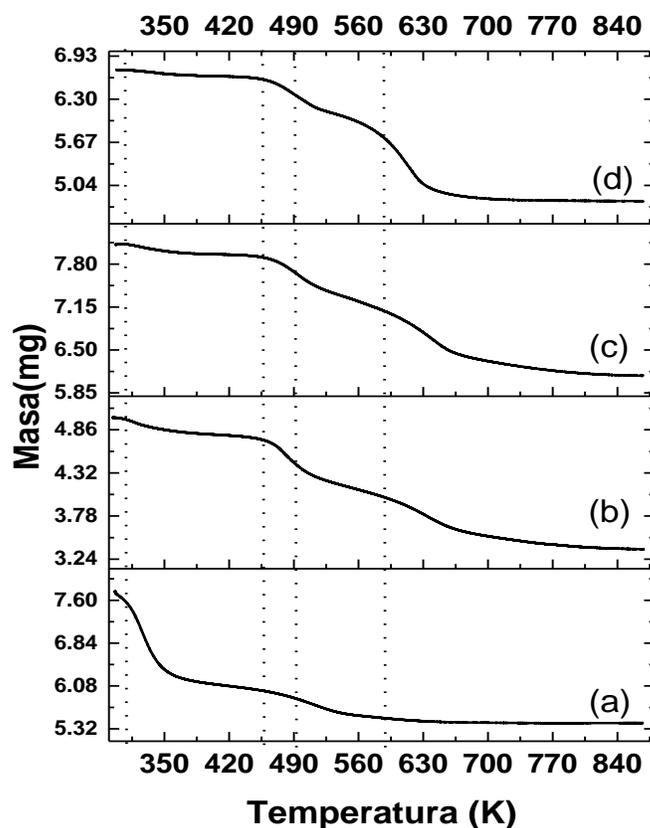


Figura 3.24 Análisis Termogravimétrico de los metales soportados en $\gamma-Al_2O_3$, antes de sulfuración: (a) NiW_{seco} , (b) $Ni-CyDTA(1.7)W_{seco}$, (c) $Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.}$, (d) $Ni-CyDTA(8.0)_{seco}$.

Los perfiles de CDB de Ni-CyDTA(8.0), Ni-CyDTA(1.7)W_{seco} y Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.} se muestran en la Figura 3.25. El intervalo entre 500-700 K corresponde a la descomposición de Ni-CyDTA. En ese sentido, los catalizadores de Ni-CyDTA(8.0), Ni-CyDTA(1.7)W_{seco} y Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.} presentaron valores de la temperatura de descomposición centrados en 610 , 630 y 640 K, respectivamente. Esta diferencia probablemente se debe a la interacción electrostática entre Ni-CyDTA²⁻ y las diferentes cargas superficiales (positivas o negativas) en los materiales en que se soportan a diferentes pH de impregnación. También, esto podría deberse a que si el complejo interacciona fuertemente con los alrededores puede disminuir la fuerza en su esfera de coordinación y descomponerse con menor energía. Por lo tanto, se puede sugerir que el complejo de Ni-CyDTA tiene una mayor interacción con las especies superficiales de W_{seco} y Al₂O₃ en comparación con el de W_{calcinado}. Esto es evidente ya que el complejo Ni-CyDTA soportado en W_{calcinado} necesita mayor energía para descomponerse en comparación con el impregnado en W_{seco}. Asimismo, este efecto es consistente con los resultados de espectroscopía por FT-IR de los catalizadores sólidos (sección III.1.3.1).

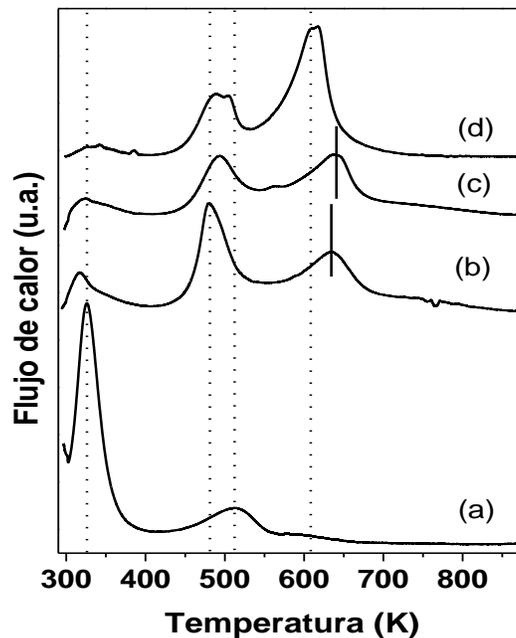


Figura 3.25 Calorimetría diferencial de barrido de los materiales soportados en γ -Al₂O₃ , antes de sulfuración: (a) NiW_{seco} , (b) Ni-CyDTA(1.7)W_{seco} , (c) Ni-CyDTA(1.9)W_{cal.} , (d) Ni-CyDTA(8.0).

III.1.3.5 Reducción a temperatura programada (TPR)

El proceso de reducción de los precursores de Ni y W se considera como un indicador de la interacción metal-soporte[150]. Por lo tanto, las diferencias en los perfiles de TPR podrían interpretarse como cambios en la interacción entre las especies metálicas impregnadas y el soporte.

Los perfiles de TPR de los catalizadores secos $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-CyDTA}(8.0)_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan en las Figuras 3.26 y 3.27, respectivamente. El material de $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.26a) mostró un pico correspondiente a la reducción de NiOx a 575 K y un pico ancho entre 700-800 K relacionados con la reducción de NiOx interaccionando fuertemente con la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76, 151]. El material de $\text{Ni-CyDTA}(8.0)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ presentó un pico de reducción de NiOx a 725 K. El aumento en la temperatura de reducción de Ni por efecto del agente quelante CyDTA sugiere que el complejo de Ni-CyDTA es relativamente más estable en comparación con la sal precursora de Ni (NO_3)₂. Además, de acuerdo a la literatura el 50% de las especies de W se sulfuran entre 673-773 K [89]. Probablemente este incremento en la temperatura de reducción de Ni-CyDTA a 725 K podría aumentar el grado de promoción de Ni en WS_2 .

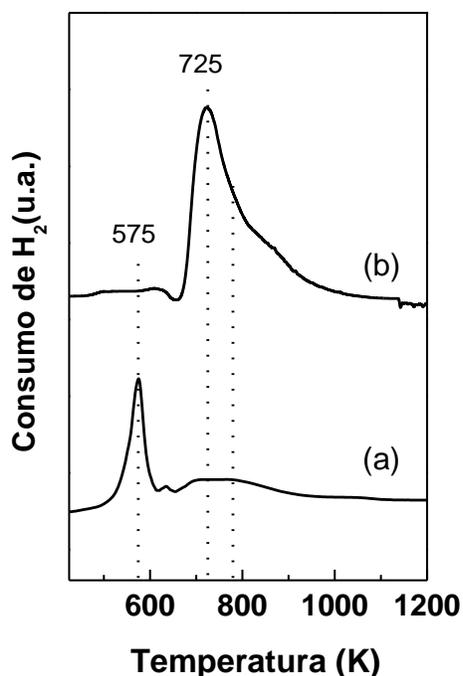


Figura 3.26 Perfiles TPR : (a) $\text{Ni}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y (b) $\text{Ni-CyDTA}(8.0)_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Por otro lado, el catalizador de $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figura 3.27A.a) presentó 2 picos de reducción a 555 y 689 K. El pico a 555 K corresponde a la reducción de NiOx [76, 152]. El segundo pico podría corresponder a la reducción de una especie NiOxWOx [153]. También, se pudo notar dos picos anchos no bien definidos a 1023 K y 1193 K correspondientes a la reducción de WOx en interacción fuerte con la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [76, 152]. Los perfiles de los catalizadores de $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Figuras 3.27A.b-3.27A.e) mostraron un pico entre 400-500 K que puede asignarse a la reducción de NiOx y un pico entre 680-800 K, relacionado con especies de NiOx-WOx [76, 152, 153]. El pico entre 600-680 K estaría relacionado con la descomposición de NO , NO_2 y la producción de NH_3 [154]. En contraste, se puede ver en los perfiles de TPR que la especie de NiOx-WOx en presencia del agente quelante incrementó su temperatura de reducción en comparación con el catalizador de referencia. Esto ocurriría por el incremento en la temperatura de reducción de Ni promovido por CyDTA y la posible interacción entre CyDTA y las especies de W en $\text{W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este efecto se sugirió también en un sistema análogo con EDTA [95, 155]. Los picos de reducción a partir de 880 K estarían relacionados con especies de WOx interaccionando fuertemente con la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

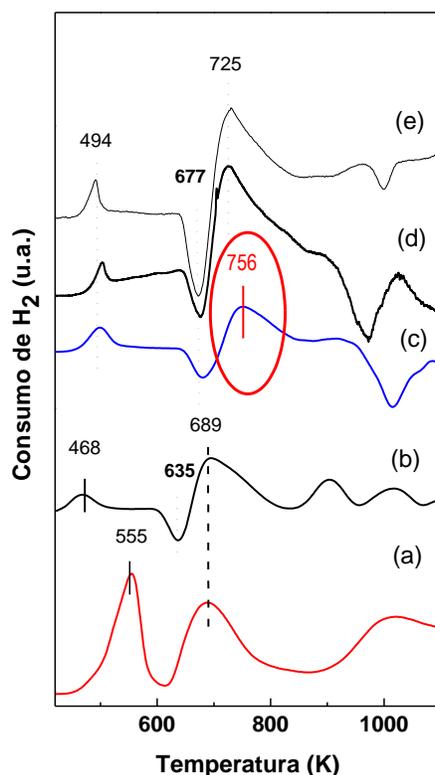


Figura 3.27A Perfiles TPR de los catalizadores bimetalicos de W_{seco} soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: (a) NiW_{seco} , (b) $\text{Ni-CyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{seco}}$, (c) $\text{Ni-CyDTA}(4.0)\text{W}_{\text{seco}}$, (d) $\text{Ni-CyDTA}(5.3)\text{W}_{\text{seco}}$, (e) $\text{Ni-CyDTA}(8.2)\text{W}_{\text{seco}}$.

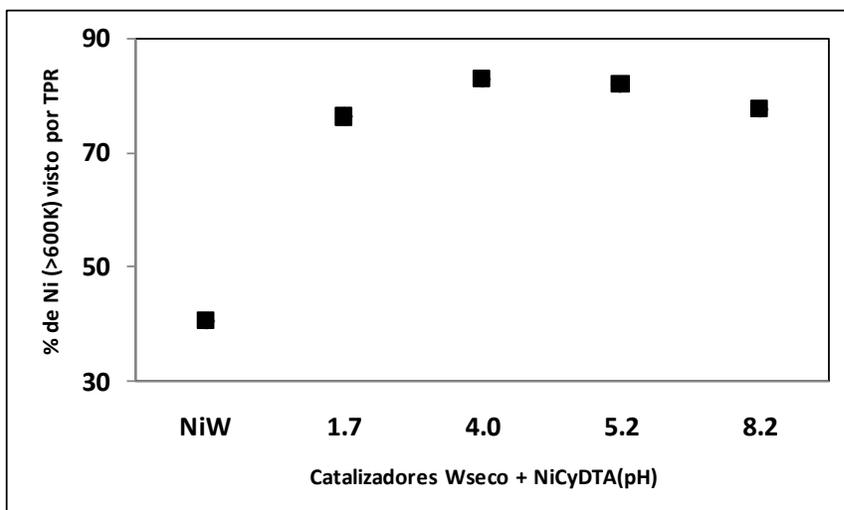


Figura 3.27B Porcentaje de Ni disponible a >600 K para los catalizadores de NiW_{seco} y Ni-CyDTA(pH)W_{seco} soportados en γ -Al₂O₃.

Tabla 3.6 Condiciones de síntesis de catalizadores y datos de TPR de catalizadores secos de Ni-CyDTA(pH)W_{seco}

Catalizador	Complejo: Ni ²⁺ -CyDTA	Temperatura (K)		
		NiO[76, 152]	NO, NO ₂ , NH ₃ [154]	NiOx-WOx[76, 152, 153]
NiW _{seco}	Sin CyDTA	555	-	689
Ni-CyDTA(1.7)W _{seco}	pH=1.7; CyDTA	468	635	689
Ni-CyDTA(4.0)W _{seco}	pH=4.0; CyDTA	494	677	756
Ni-CyDTA(5.3)W _{seco}	pH=5.3; CyDTA	494	677	725
Ni-CyDTA(8.2)W _{seco}	pH=8.2; CyDTA	494	677	725

En la Tabla 3.6 se muestra la temperatura de reducción de una posible especie NiOx-WOx para los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{seco} y NiW_{seco} sin agente quelante. El catalizador de referencia presentó el pico de reducción de la especie NiOxWOx a 689 K, mientras que los catalizadores a pH 1.7, 4.0, 5.3 y 8.2 presentaron los picos a 689, 756, 725 y 725 K respectivamente. De lo anterior, se puede notar el aumento y disminución en la temperatura de reducción de NiOx-WOx con respecto al pH de impregnación del complejo

de Ni-CyDTA. Este efecto está relacionado con la interacción entre los metales y el soporte. Por consiguiente, se sugeriría un aumento de las interacciones para los catalizadores sintetizados con CyDTA. También, el aumento en la temperatura de reducción podría sugerir la interacción entre el complejo de CyDTA y W, dado que podría producir el efecto retardo. Por lo tanto, el acercamiento entre las especies de Ni-CyDTA y W. Este posible acercamiento entre el complejo de CyDTA y las especies de W fue observado en la caracterización de FT-IR de los catalizadores soportados (Sección III.1.3.1). Asimismo, el aumento y disminución de temperatura de reducción de las especies de NiOxWOx podría estar relacionado con la redispersión de las especies de W a diferentes pH de impregnación de Ni-CyDTA visto por DRS-UV-vis (Sección III.1.3.2). Por otra parte, de acuerdo a la literatura se puede calcular la cantidad de especies de Ni que se reducen a alta temperatura [127]. En este sentido, en la Figura 3.27B se presenta el cálculo de la disponibilidad de Ni a temperaturas mayores a 600 K. El catalizador sin agente quelante de NiW presentó un 40 % de Ni reducido a alta temperatura. Los catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{seco} presentaron un porcentaje entre el 80 y 90 %. Asimismo, se puede notar un ligero aumento a pH alcalinos en comparación con el pH de 1.7.

En la Figura 3.28.A se presentan los perfiles TPR de los catalizadores Ni-CyDTA(pH)W_{calcinado} soportado en γ -Al₂O₃. El catalizador de Ni-CYDTA(1.9)W_{cal} presentó picos de reducción a 505 y 730 K, asignables a especies de NiOx y NiOx-WOx respectivamente [76, 152]. Para los casos de los catalizadores de Ni-CYDTA(6.5,8.3)W_{cal} se presentaron picos similares a 495, 720 y 740K que corresponderían a reducciones de NiOx y NiOx-WOx respectivamente. En el caso de Ni-CyDTA(3.5)W_{cal} se notó un pico de reducción a 505 K asociable con NiOx. Asimismo, el catalizador mostró el mayor incremento en temperatura de reducción (>700 K) para la especie mixta de NiOx-WOx en comparación con el de referencia sin agente quelante. Este mismo efecto se logró notar en un catalizador sin calcinar a un pH cercano (pH=4.0). Por otra parte, los catalizadores de especies de W calcinadas mostraron picos de reducción a temperaturas arriba de 800 K relacionadas con especies de W interaccionando fuertemente con el soporte de γ -Al₂O₃. Por otra parte, en la Figura 3.28 B se presenta la disponibilidad de Ni a temperatura >600 K. Los catalizadores de Ni-CyDTAW/ γ -Al₂O₃ impregnados a pH 1.9, 3.5 y 8.3 presentaron 80% de especies de Ni reducidas a alta temperatura. Sin embargo, el catalizador impregnado a 6.5 presentó un incremento significativo de aproximadamente 90 % de Ni reducido a alta temperatura. Este incremento está en correspondencia a lo visto para los catalizadores secos con Ni-CyDTA a pH alcalinos como 4.0 y 5.2.

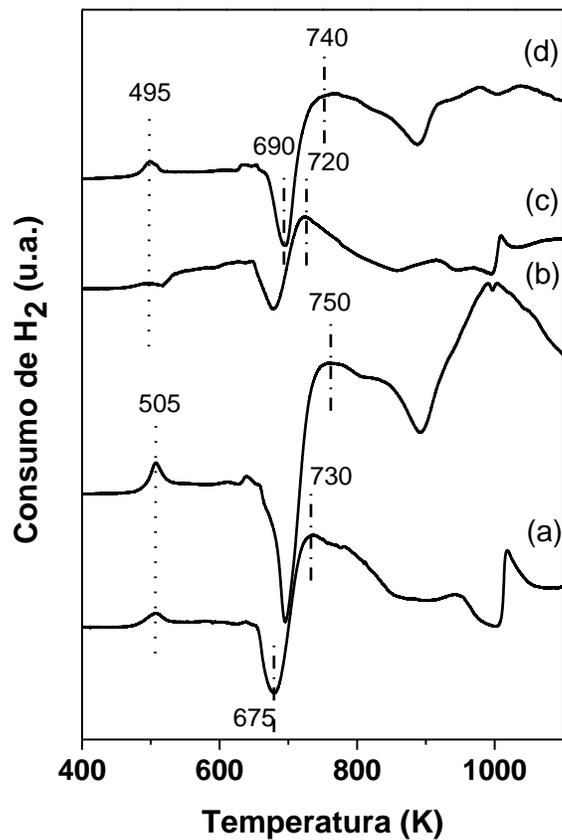


Figura 3.28A Perfiles TPR de los catalizadores bimetalicos de $W_{\text{calcinado}}$ soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, antes de sulfuración: (a) Ni-CyDTA(1.9) $W_{\text{cal.}}$, (b) Ni-CyDTA(3.5) $W_{\text{cal.}}$, (c) Ni-CyDTA(6.5) $W_{\text{cal.}}$, (d) Ni-CyDTA(8.3) $W_{\text{cal.}}$.

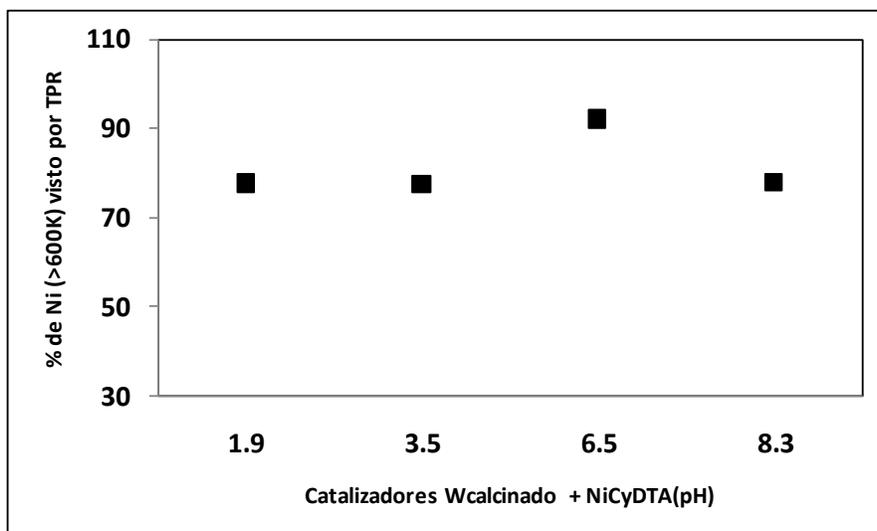


Figura 3.28B Porcentaje de Ni disponible a >600 K para los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{calcinado} soportados en γ -Al₂O₃ .

En la Tabla 3.7 se muestra la temperatura de reducción de la especie NiOx-WOx para los catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{calcinado}. Los catalizadores a pH 1.9, 3.5, 6.5 y 8.3 presentaron los picos en 730, 750, 720 y 740 K, respectivamente. Los catalizadores sintetizados con CyDTA aumentaron la temperatura de reducción de la especie NiOx-WOx en comparación con el de referencia. Al igual que los catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{seco}, los catalizadores presentaron un comportamiento similar en la temperatura de reducción con respecto al pH de impregnación de Ni-CyDTA. Por lo tanto, se sugeriría el acercamiento entre las especies de Ni-CyDTA y W a diferentes pH de impregnación.

Tabla 3.7 Condiciones de síntesis de catalizadores y datos de TPR de catalizadores secos de Ni-CyDTA(pH)W_{calcinado}

Catalizador	Complejo: Ni ²⁺ -CyDTA	Temperatura (K)		
		NiO[76, 152]	NO, NO ₂ , NH ₃ [154]	NiOx-WOx[76, 152]
Ni-CyDTA(1.9)Wcal.	pH=1.9; CyDTA	505	675	730
Ni-CyDTA(3.5)Wcal.	pH=3.5; CyDTA	505	690	750
Ni-CyDTA(6.5)Wcal.	pH=6.5; CyDTA	495	680	720
Ni-CyDTA(8.3)Wcal.	pH=8.3; CyDTA	495	690	740

En contraste, los catalizadores sintetizados con CyDTA presentaron temperaturas de reducción similares para las especies de NiOx y NiOx-WOx. Además, se notó el aumento de la máxima temperatura de reducción de la especie de NiOx-WOx para los catalizadores impregnados a pH=3.5 y 4.0 independientemente del proceso térmico en las especies de W. Lo anterior, estaría relacionado con un proceso de re-dispersión de las especies de W y el acercamiento de las especies Ni-CyDTA-W controlados por el pH de impregnación de Ni-CyDTA.

III.1.4 Catalizadores en fase sulfuro

Los catalizadores sulfurados de NiW_{seco} y $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}$ se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, quimisorción de CO seguido mediante espectroscopía infrarroja (CO-IR) y microscopía electrónica en modo de transmisión de alta resolución.

III.1.4.1 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

Para seguir la evolución de las especies sulfuros en la superficie, los catalizadores se caracterizaron por XPS en los niveles W_{4f} y Ni_{2p} . El espectro XPS de la señal W_{4f} y la descomposición de los picos de $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiCyDTA}(4.0)\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se presentan en la Figura 3.29. El espectro muestra dos picos en 32.3 y 35.7 eV, correspondientes a las especies de WS_2 (W^{4+}) y WOx (W^{6+}) en el nivel $\text{W}_{4f7/2}$, respectivamente [44, 156, 157]. Esto sugiere una mezcla de ambas especies. Para los catalizadores $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}$ los espectros fueron similares aunque las proporciones entre ambas especies de W fueron diferentes.

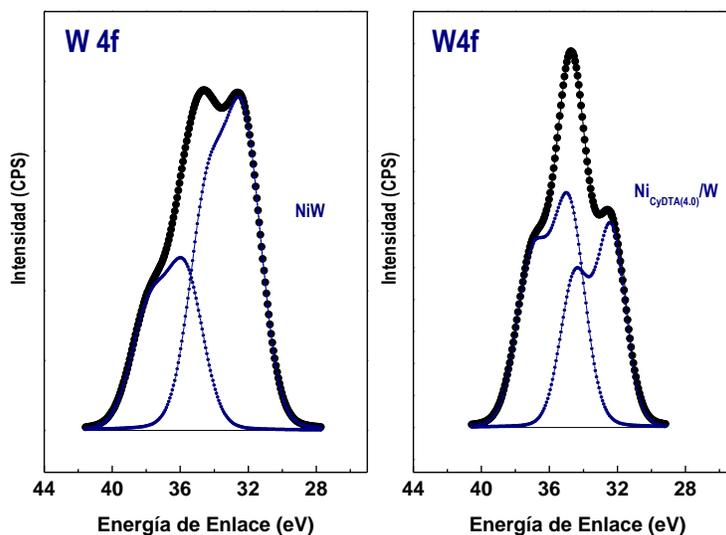


Figura 3.29 Espectro fotoelectrónico del nivel W_{4f} de $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sulfurado a 673 K.

La Tabla 3.8 reporta los resultados de concentración relativa para la descomposición de las especies en estado sulfuro de $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Tabla 3.8 Análisis cuantitativo XPS de NiW y Ni-CyDTA(pH)W_{seco} soportado en γ -Al₂O₃ en el nivel W_{4f}

Catalizadores	WS ₂ (W ⁴⁺)	WO _x (W ⁶⁺)
NiW	66%	34%
Ni-CyDTA(1.7)W _{seco}	58%	42%
Ni-CyDTA(4.0)W _{seco}	47%	53%
Ni-CyDTA(5.3)W _{seco}	53%	47%
Ni-CyDTA(8.2)W _{seco}	49%	51%

El catalizador de NiW obtuvo 66 % de especies de W convertidos en especies de WS₂. Esta concentración relativa disminuyó ligeramente con la presencia de CyDTA, cambiando a 58, 47, 53 y 49 % para Ni-CyDTA(1.7)W, Ni-CyDTA(4.0)W, Ni-CyDTA(5.3)W y Ni-CyDTA(8.2)W, respectivamente. Este resultado podría sugerir que la presencia de CyDTA promovió ligeramente una interacción fuerte con W- γ -Al₂O₃ o que CyDTA interaccionaría con las especies de W y aumentaría, por ende, su temperatura de sulfuración[95, 155].

La Figura 3.30 presenta el espectro XPS de la señal Ni_{2p} y la descomposición de los picos de NiW/ γ -Al₂O₃. El espectro presentó picos en 853.1, 854.4 y 855.8 eV, asociables a las especies de NiS, NiWS y NiOx en el nivel Ni_{2p_{3/2}}, respectivamente [130, 157]. Esta distribución varió para los catalizadores impregnados a diferentes pH, pero en esencia fueron las mismas especies. La descomposición de los espectros se anexa en el apéndice C.

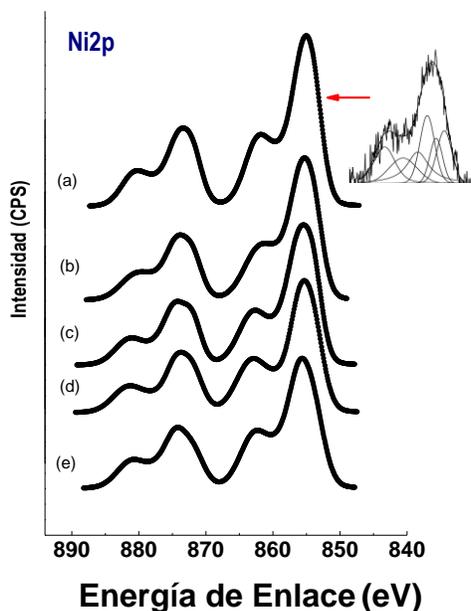


Figura 3.30 Espectro fotoelectrónico del nivel Ni_{2p} de NiW/ γ -Al₂O₃ sulfurado a 673 K.

La concentración relativa para la descomposición de las especies en estado sulfuro de NiW/ γ -Al₂O₃ y Ni-CyDTA(pH)W/ γ -Al₂O₃ se presenta en Tabla 3.9.

Tabla 3.9 Análisis cuantitativo XPS de NiW y Ni-CyDTA(pH)W soportado en γ -Al₂O₃ en el nivel Ni_{2p}

Catalizadores	NiS	NiWS	NiOx
NiW _{seco} / γ -Al ₂ O ₃	34%	23%	43%
Ni-CyDTA(1.7)W _{seco}	19%	36%	45%
Ni-CyDTA(4.0)W _{seco}	13%	51%	36%
Ni-CyDTA(5.3)W _{seco}	18%	41%	41%
Ni-CyDTA(8.2)W _{seco}	18%	36%	46%

El catalizador de referencia presentó 23 % de NiWS y se observó que en los catalizadores con CyDTA aumentaron estas especies con respecto a pH de impregnación. Así, la concentración relativa de las especies de NiWS en Ni-CyDTA(1.7)W, Ni-CyDTA(4.0)W, Ni-CyDTA(5.3)W y Ni-CyDTA(8.2)W fue de 36, 51, 41 y 36 %, respectivamente. Por otro lado, las especies de NiS disminuyeron significativamente, NiW_{seco} presentó 36 % y Ni-CyDTA(pH)W_{seco} 19-13 %. Las especies de NiOx mostraron un comportamiento similar en todos los catalizadores.

El análisis de XPS no mostró variaciones significativas en la sulfuración de las especies de W y el grado de sulfuración estaría relacionado con lo reportado en la literatura [89]. Por lo tanto, el aumento en la actividad podría estar relacionado con el incremento en el grado de promoción de la especie WS₂, originada por la presencia de CyDTA. En ese sentido, los perfiles de TPR de los catalizadores mostraron el efecto de retardo alrededor de 150 K (575-->725 K) en la reducción de especies de Ni soportado cuando CyDTA estaba presente en los materiales. Por consiguiente, si este efecto ocurriese en la sulfuración, se podría sugerir que la adición de CyDTA tendría un efecto de retardo en la sulfuración de Ni. En consecuencia, la sulfuración simultánea de las especies de Ni - W y el aumento en la formación de especies NiWS.

III.1.4.2 Quimisorción de CO seguido mediante espectroscopía infrarroja (IR-CO)

En las Figuras 3.31-3.33 se muestran los espectros de IR de la adsorción de CO en los catalizadores sulfuros de W_{seco}/ γ -Al₂O₃, NiW_{seco}/ γ -Al₂O₃ y Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}/ γ -Al₂O₃, respectivamente. Seis bandas en 2197, 2188, 2160, 2119, 2064 y 2050 cm⁻¹ se observaron en el catalizador de WS₂/ γ -Al₂O₃ (Figura 3.31). La intensidad de estas bandas aumentó con la cantidad de CO agregada. En trabajos previos [98], estas bandas se atribuyeron a la

coordinación de CO en sitios ácidos de Lewis del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (2197 y 2188 cm^{-1}), CO coordinado con enlace de hidrogeno con los grupos hidroxilo de Al_2O_3 (2160 cm^{-1}) y CO interaccionando con los bordes de los cristales WS_2 (2119 , 2064 y 2050 cm^{-1}). Cuando la primera dosis se agregó, una banda de IR en 2119 cm^{-1} se observó en la región de CO interaccionado con los sitios, en fase sulfuro. Con el incremento de la cantidad de CO, una banda a 2064 cm^{-1} apareció. En el trabajo de Crepeau [158], estas dos bandas a 2119 y 2064 cm^{-1} se denominaron W^1 y W^2 , respectivamente. A mayores incrementos de adsorción de CO, la banda CO/OH a 2160 cm^{-1} se observó con una intensidad significativa.

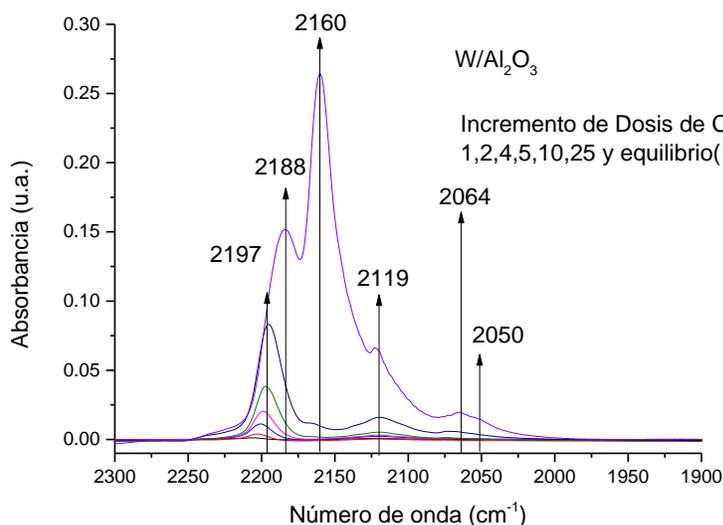


Figura 3.31 Espectros IR de adsorción de CO a 100 K en sulfuro $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con incremento de dosis (0.08–2.16 μmol de CO)

En el caso de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$; las fases NiS_x , WS_2 y NiWS [157] pueden coexistir, lo cual hace complicado la asignación de la bandas de adsorción de CO. Los espectros IR de adsorción de CO del catalizador sulfuro de $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se muestra en la Figura 3.32. En estos espectros de IR, se observó que la adición de Ni a $W/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ formó tres nuevas bandas a 2127 , 2093 y 2079 cm^{-1} . Estas bandas se ubicaron cerca a lo reportado por Duchet y Col. [159] y Maugé y Col.[160, 161]. En el trabajo de Duchet y Col., la banda a 2090 cm^{-1} (observada en esta tesis a 2093 cm^{-1}) se atribuyó a la fase promovida "NiWS" mientras que las bandas en 2127 y 2079 cm^{-1} se asociaron con la fase WS_2 distorsionado por Ni. Dado que estas dos bandas (2127 and 2079 cm^{-1}) se desplazaron con respecto al catalizador sin promover (2119 y 2050 cm^{-1}), Maugé y Col.[98] asignaron las bandas cercanas a 2127 y 2079 cm^{-1} a sitios NiWS^1 y NiWS^2 , mientras que la banda a 2093 cm^{-1} , se asignó a la adsorción sobre partículas de Ni distorsionando la fase WS_2 . El desplazamiento

en energía de la adsorción de CO en sitios NiWS¹ y NiWS² podría indicar una deficiencia electrónica de los átomos de la fase NiWS, comparado con la fase WS₂.

De acuerdo con lo mencionado, los espectros de adsorción de CO en el catalizador sulfuro NiW/ γ -Al₂O₃ no mostró la banda W¹ (2119 cm⁻¹), correspondiente a sitios de W no promovidos. Por lo tanto, se podría sugerir que el promotor de Ni cubre completamente los bordes de las láminas de WS₂. En el caso de la banda W² a 2050 cm⁻¹ es complicado poder concluir, debido a que las bandas son amplias. Por otro lado, de acuerdo con la literatura, la adsorción de CO en el sulfuro de Ni/Al₂O₃ mostró una banda en 2098 cm⁻¹ además de dos bandas de adsorción correspondiente al soporte. Esta banda se asigna a la adsorción CO en sitios de Ni²⁺[98]. En ese sentido, la deficiencia electrónica alrededor de los átomos de Ni en la fase "NiWS" promueven el desplazamiento de la banda CO/Ni²⁺ hacia números de onda mayores. Además, la banda de CO a 2127 cm⁻¹ corresponde al promotor de Ni en la fase mixta NiWS, el cual también se relaciona con la banda de CO a 2124 cm⁻¹, característico del sistema NiMo/Al₂O₃[160]. Asimismo, la ganancia de electrones de W reportado en la fase NiWS es el resultado del desplazamiento de la banda CO/W⁴⁺ hacia baja energía, por lo tanto, la banda a 2093 cm⁻¹ se podría atribuir a la adsorción de CO sobre el sitio de W promovido y/o sobre NiS_x en concentración relativamente débil.

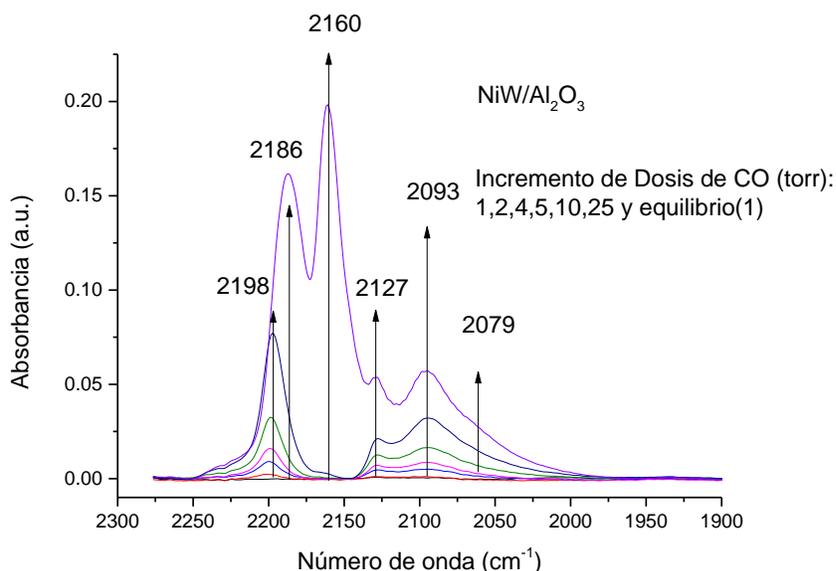


Figura 3.32 Espectros IR de adsorción de CO a 100 K en sulfuro NiW_{seco}/Al₂O₃ con incremento de dosis (0.08–2.16 μ mol de CO)

Los espectros de adsorción de CO del catalizador sulfuro de Ni-CyDTA(4.0)W/ γ -Al₂O₃ (Figura 3.33) mostraron bandas cercanas a las observados en el catalizador de NiW. Asimismo, el hombro cerca de 2084 cm⁻¹, que se detectó en la adición de la primera dosis de CO, apareció más intenso en el catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W que en el catalizador de NiW.

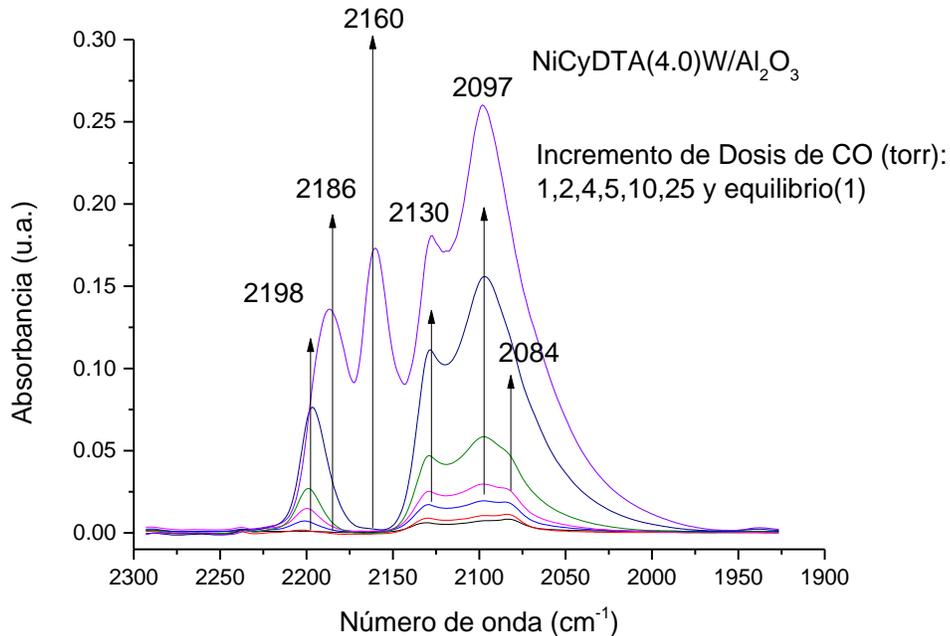


Figura 3.33 Espectros IR de adsorción de CO a 100 K en sulfuro Ni-CyDTA(4.08)W_{seco}/ γ -Al₂O₃ con incremento de dosis (0.08–2.16 μ mol de CO)

Por otro lado, el modelo propuesto por Topsoe [162-164] para el sitio catalítico activo en el sulfuro de CoMo/ γ -Al₂O₃ se denomina CoMoS, el cual se localiza en los bordes de las láminas de MoS₂. Asimismo, se ha establecido que las láminas de MoS₂ presenta dos tipos de bordes: Mo-borde (M-B) y azufre-borde (S-B). Estos bordes presentan diferente configuración con la concentración de S cubierto en los bordes[165]. Cuando el S cubre parcialmente M-B y/o S-B (<100% de cobertura), las vacancias de azufre son creados en los bordes. Mediante simulaciones de teoría de funcionales de la densidad se sugirió que el promotor de Co tiene diferente afinidad en el M-B y S-B[166, 167]. Además, se ha sugerido que la fase CoMoS localizado en M-B y S-B tiene diferente actividad intrínseca en la HDS de tiofeno[42, 168] .Por otro lado, la fase de NiWS es un homólogo estructural de la fase CoMoS. En ese sentido, se podría sugerir un comportamiento similar para la fase NiWS. De acuerdo a lo mencionado, los resultados de adsorción de CO en los catalizadores

sulfuro de W, NiW y NiCyDTA(4.0)W presentaron los bordes propuestos en la literatura para el sistema de NiW[98]; borde metálico (M-B: 2119-2130 cm^{-1}) y borde de S (S-B: 2064-2093 cm^{-1}). Asimismo, la absorbancia de las vibraciones de los bordes (M ó S) aumentó con la adición del promotor de Ni y el complejo de Ni-CyDTA. Este aumento sugeriría una mayor concentración de bordes. En ese sentido, Maugé y Col.[168] sugirió cambios en la morfología de las láminas de sulfuro metálico por el aumento de la concentración de bordes; esto fue visto por quimisorción de CO en catalizadores de MoS_2 . Por consiguiente, se podría sugerir que el agente quelante podría modificar la morfología del WS_2 en comparación con el catalizador promovido y sin promover.

El análisis de adsorción de CO mostró que el agente quelante favoreció: la formación de especies NiWS en comparación el catalizador de referencia, cambios en la relación relativa de concentración de bordes S/M y un aumento significativo en la concentración de bordes, el cual, posiblemente modificaría la morfología de la lámina de sulfuro metálico. Por otro lado, los catalizadores bimetálicos exhibieron desplazamientos en energía para las especies de NiWS que está relacionado con la deficiencia o ganancia de electrones.

III.1.4.3 Microscopía electrónica en modo de transmisión de alta resolución (HR-TEM)

El efecto de CyDTA en la morfología y dispersión de los cristales de WS_2 en los catalizadores sulfuros se observó mediante HRTEM. Las imágenes obtenidas de los catalizadores sulfuros de NiW_{seco} , $\text{Ni-CyDTA(4.0)W}_{\text{seco}}$ y $\text{Ni-CyDTA(3.5)W}_{\text{calcinado}}$ después de sulfurarse a 673 K, se presenta en la Figura 3.34. La distancia interplanar de los catalizadores fue de ~ 0.61 nm y es consistente con lo reportado en la literatura de 0.62 nm para el plano basal 002 del WS_2 [169]. El análisis del promedio de tamaño de cristales de WS_2 y el número de apilamientos se presenta en la Figura 3.35.

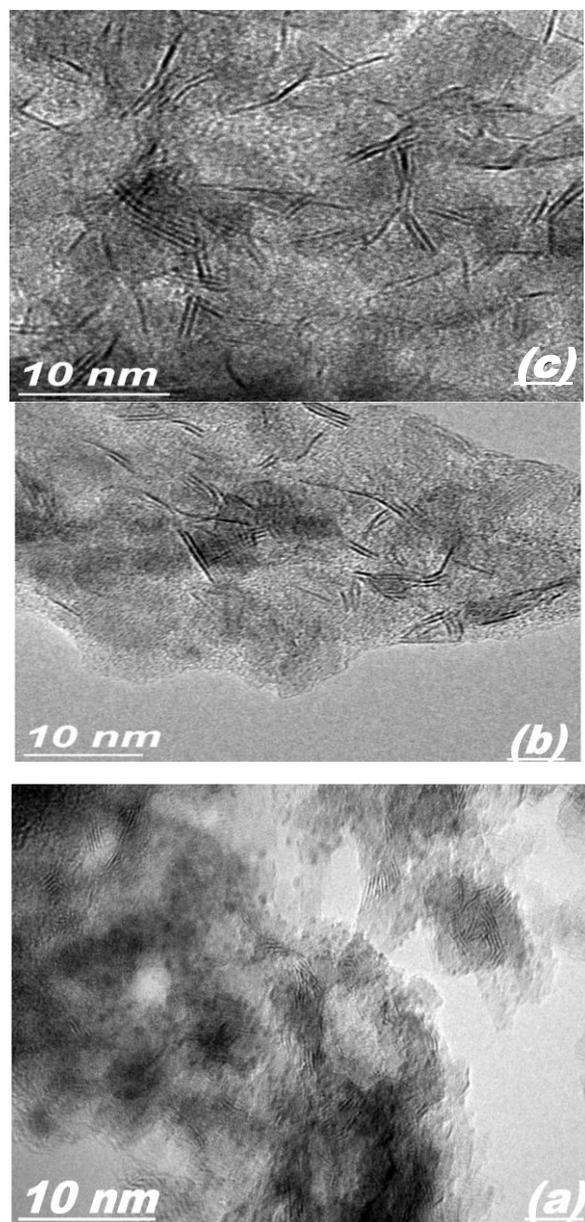


Figura 3.34 Micrografías HR-TEM de cristales WS_2 presentes en (a) $NiW_{seco}/\gamma-Al_2O_3$, (b) $Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}/\gamma-Al_2O_3$ y (c) $Ni-CyDTA(3.5)W_{calcinado}/\gamma-Al_2O_3$ sulfurados a $400^\circ C$.

El análisis estadístico del promedio de tamaño de cristal de WS_2 en los catalizadores de $Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}$ y $Ni-CyDTA(3.5)W_{calcinado}$ fue de aproximadamente 2.6 y 3.2 nm, mientras que para el catalizador de NiW el valor fue de 3.0 nm. El promedio del número de apilamientos de las laminillas para los catalizadores de $Ni-CyDTA(4.0)W_{seco}$ y $Ni-CyDTA(3.5)W_{calcinado}$ fue de 2.3 y 1.7. En el caso del catalizador de referencia NiW_{seco} fue de 3.2 aproximadamente.

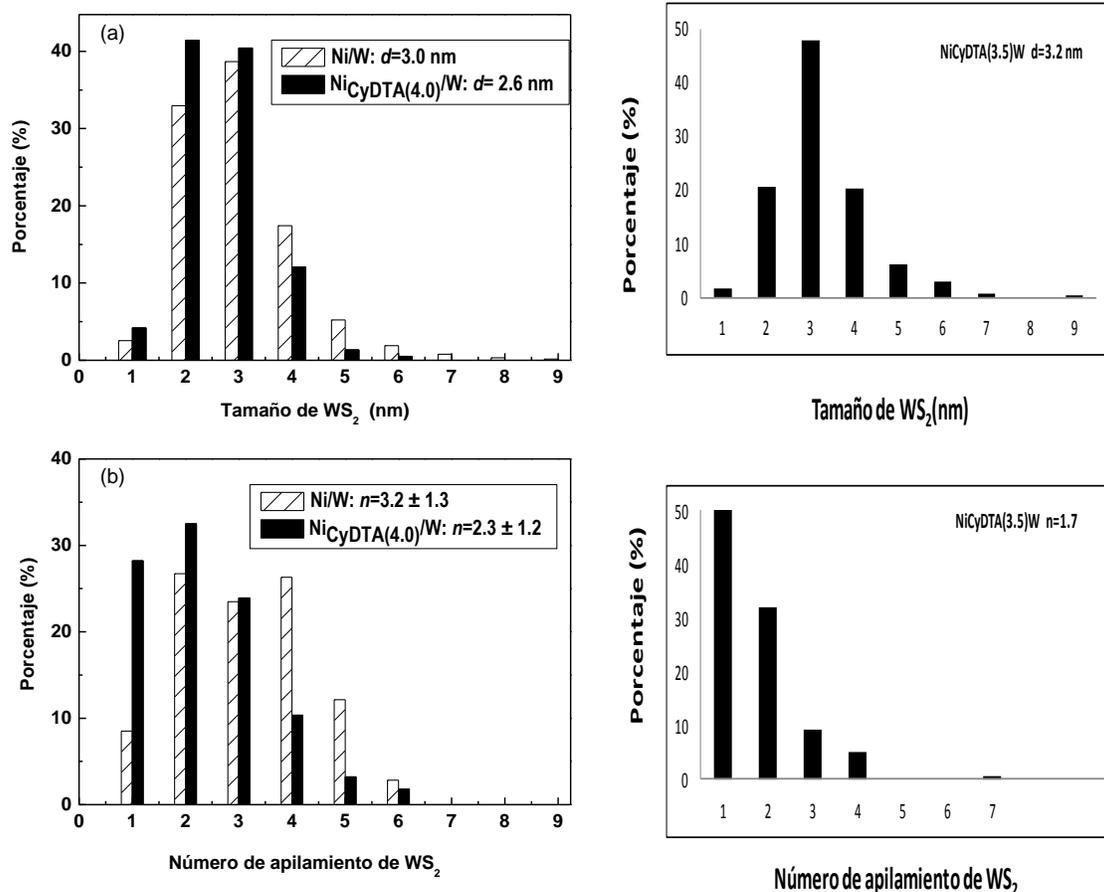


Figura 3.35 Tamaño y número de apilamiento de los cristales WS₂ en los catalizadores.

Tabla 3.10 Tamaño y número de apilamiento promedio de los cristales WS₂ en los catalizadores.

Catalizador	Tamaño de lámina (nm)	Apilamiento
NiW	3.0	3.2
NiCyDTA(3.5)W _{calcinado}	3.2	1.7
NiCyDTA(4.0)W _{seco}	2.6	2.3

En contraste, las micrografías de HRTEM mostraron que el catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} exhibió tamaños de partícula y apilamientos menores, en comparación con el de referencia de NiW_{seco}. Asimismo, Ni-CyDTA(3.5)W_{cal}. presentó un apilamiento

menor de 1.7. Sin embargo, el tamaño de lámina fue relativamente similar al de referencia. Por otro lado, el catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} se incrementó ligeramente el contenido de apilamientos de 2 y 3 láminas en comparación con el de referencia. Por otro lado, el catalizador de NiCyDTA(3.5)W_{cal.} presentó mayoritariamente tamaños de apilamiento de 1. Adicionalmente, el catalizador de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} mostró la disminución en la fracción de las bandas de intensidades de las especies octaédricas (Oh) y tetraédricas (Th), W^{Oh}/W^{Th} , en comparación con el catalizador sin agente quelante. Este efecto podría estar relacionado con la re-dispersión de las especies de W y sugiere cambios significativos en la dispersión de las especies WS₂ por el efecto del agente quelante CyDTA, ya puesto en evidencia por espectroscopía DRS-UV-vis y XPS.

III.2 Resultados Catalíticos

III.2.1 Actividad catalítica de tiofeno (T)

El efecto de la preparación en los catalizadores de NiW para la reacción de HDS de tiofeno se reportan en la Figura 3.36. La actividad de tiofeno se midió a conversiones bajas (conversión de tiofeno < 15%) y después de la estabilización del catalizador (2 horas de reacción aproximadamente). Como se muestra en la Figura 3.36, los catalizadores preparados con agente quelante mostraron actividades mayores en comparación con el sistema $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sin agente quelante. Asimismo, el efecto sinérgico del sistema $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ incrementó la actividad catalítica en aproximadamente 12 veces en comparación con el sistema sin promover. Este efecto sinérgico fue visto para un sistema análogo en la HDS de tiofeno[89, 170]. Por otro lado, la influencia de la solución del pH de impregnación del complejo de Ni-CyDTA en la actividad de tiofeno no es muy precisa dado que los catalizadores preparados con agente quelante exhibieron velocidades de reacción cercanas en el intervalo de $42\text{-}50 \text{ molh}^{-1}\text{kg}^{-1}$. Asimismo, a pH mayores a 5.0-8.6, la actividad disminuyó. Por otro lado, la actividad de $\text{NiCyDTA}(1.7)\text{W}_{\text{seco}}$ fue aproximadamente 50 % mayor en comparación con el catalizador de NiW_{seco} sin agente quelante.

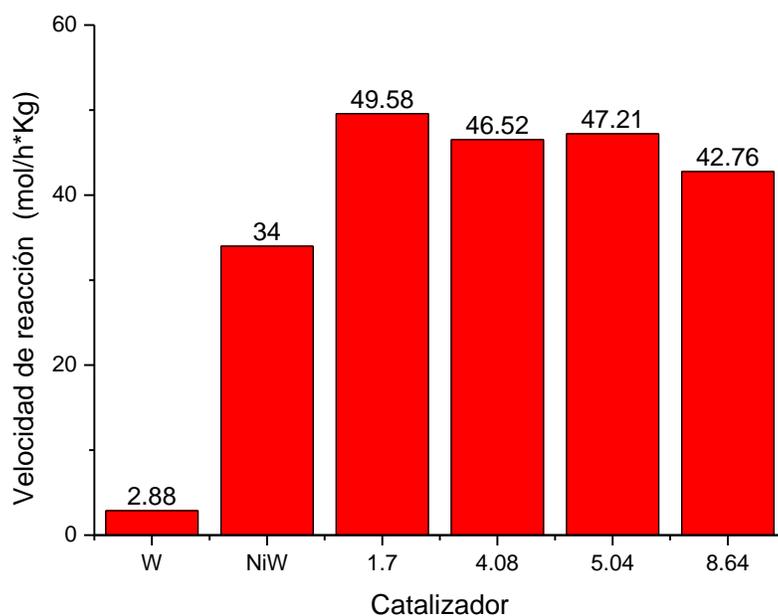


Figura 3.36 Velocidades de reacción de tiofeno para los catalizadores de W_{seco} , NiW_{seco} y $\text{NiCyDTA}(\text{pH})\text{W}_{\text{seco}}$.

Los productos de reacción detectados en la HDS de tiofeno para los catalizadores de W y NiW con o sin agente quelante fueron: tetrahidrotiofeno, 1-buteno, cis-2-buteno, trans-2-buteno y butano (Figura 3.37). Los productos principales para el sistema de W sin promotor y agente quelante aparecieron en el siguiente orden jerárquico de concentración: tetrahidrotiofeno, trans-2-buteno, cis-2-buteno y butano. Para los catalizadores promovidos y con agente quelante fue en el siguiente orden: trans-2-buteno, cis-2-buteno y butano. En contraste, la adición de Ni disminuyó la formación de THT, favoreciendo la formación de cis-2-buteno y trans-2-buteno. De igual forma, la incorporación de CyDTA en la síntesis del catalizador promovió el aumento en la conversión, y a su vez, la formación de butenos. Por otro lado, la ruta de reacción preferente para los catalizadores promovidos no se puede establecer, dado que en las condiciones de reacción existe equilibrio de los butenos[171], por lo tanto, no se puede sugerir una posible selectividad.

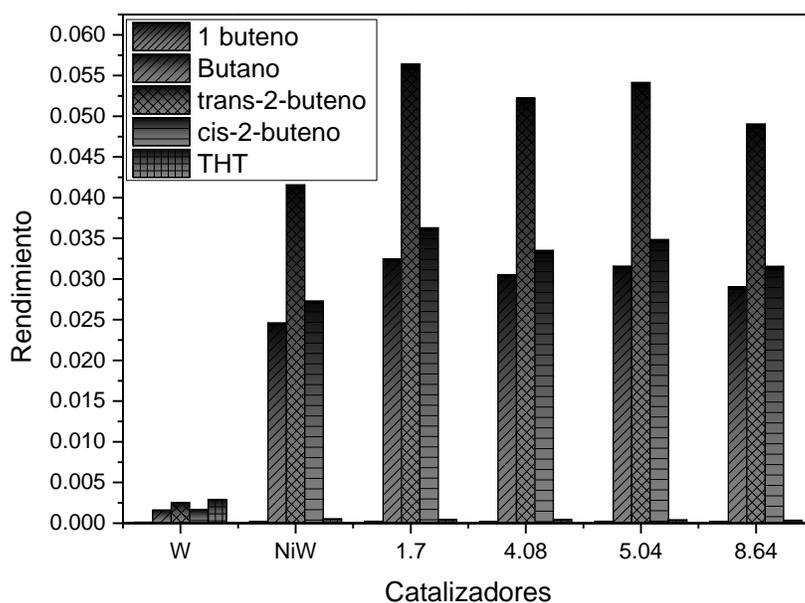


Figura 3.36 Rendimiento de HDS de tiofeno para los catalizadores de W_{seco} , NiW_{seco} y $NiCyDTA(pH)W_{seco}$.

III.2.2 Actividad catalítica de 3 metil tiofeno (3-MT)

Los catalizadores sulfuro, NiCyDTA(pH)W_{seco} y NiCyDTA(pH)W_{calcinado} se midieron en la reacción de HDS de 3-MT. Un catalizador de NiW_{seco} se usó como referencia. Los datos de reacción operando un reactor continuo diferencial se obtuvieron por medio de la concentración al equilibrio del reactivo. En la dirección de entender el efecto del agente quelante en el sistema de NiW, se comparó los resultados de actividad catalítica y selectividad. Los resultados de actividad y selectividad se muestran en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11 Actividad catalítica y selectividad de la reacción de 3 MT

Catalizador	Conversión (%)	DSD → 1ra HID			2da HID	1raHID/ 2daHID	Vel. RXN 10 ⁻⁸ (mol 3-MT g ⁻¹ s ⁻¹)
		Isopreno	2M1B	2M2B	2MBT		
Ni/W _(seco)	9.5	4.6	1.0	13.5	1.1	13.2	179
NiCyDTA(1.7)/W _(seco)	14.8	9.5	1.5	26.4	1.4	19.9	278
NiCyDTA(4.0)/W_(seco)	16.1	10.6	1.7	29.2	1.5	20.6	301
NiCyDTA(5.3)/W _(seco)	15.8	10.8	1.8	29.9	1.7	18.6	295
NiCyDTA(8.2)/W _(seco)	12.2	7.6	1.2	21.9	1.2	19.3	222
NiCyDTA(1.9)/W _(calcinado)	11.1	9.4	1.1	25.6	1.4	19.1	186
NiCyDTA(3.5)/W _(calcinado)	10.4	8.1	1.1	22.5	1.3	18.2	194
NiCyDTA(6.5)/W _(calcinado)	12.2	8.3	1.2	23.0	1.4	17.3	223
NiCyDTA(8.3)/W _(calcinado)	8.0	6.6	1.2	18.7	1.0	19.9	150

Los resultados de actividad catalítica mostraron que los catalizadores con agente quelante aumentaron su actividad en 70 % y 25 % aproximadamente para los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{seco} y NiCyDTA(pH)W_{calcinado} en comparación con un catalizador sin agente quelante de NiW. En la serie de NiCyDTA(pH)W_{seco} se notó un aumento en actividad de forma creciente con respecto al pH de impregnación NiCYDTA hasta pH=4.0, después de este pH la actividad decreció. Los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{calcinado} exhibieron un comportamiento similar, la actividad aumentó hasta un pH de impregnación igual a 6.5 y posteriormente la actividad disminuyó. Asimismo, los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{seco} mostraron mayor actividad en comparación NiCyDTA(pH)W_{calcinado}. El catalizador de NiCyDTA(4.0)W_{seco} presentó el mayor aumento de 70% en actividad catalítica en comparación con el catalizador de referencia.

Los productos detectados en la HDS de 3-metil tiofeno para los catalizadores estudiados fueron: C₅-olefinas: isopreno , 2-metil-1-buteno,2-metil-2-buteno y iC₅ : 2-metil-butano. De acuerdo a los resultados obtenidos, los catalizadores de NiCyDTA(pH)W_{seco} mostraron mayor producción de olefinas en comparación con los catalizadores NiCyDTA(pH)W_{calcinado} y de referencia. Asimismo, El catalizador de NiCyDTA(4.0)W_{seco} presentó un aumento de 50% de productos C₅-olefinas en comparación con el de referencia.

III.2.3 Actividad catalítica de 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

Los datos de reacción operando un reactor por lotes a régimen cinético se obtuvieron por medio del cambio de concentración del reactivo con respecto al tiempo. Las velocidades de reacción inicial de los catalizadores de NiW_{seco} y Ni-CyDTA(pH)W_{seco} de la desaparición de la molécula modelo 4,6 DMDBT se presenta en la Figura 3.38.

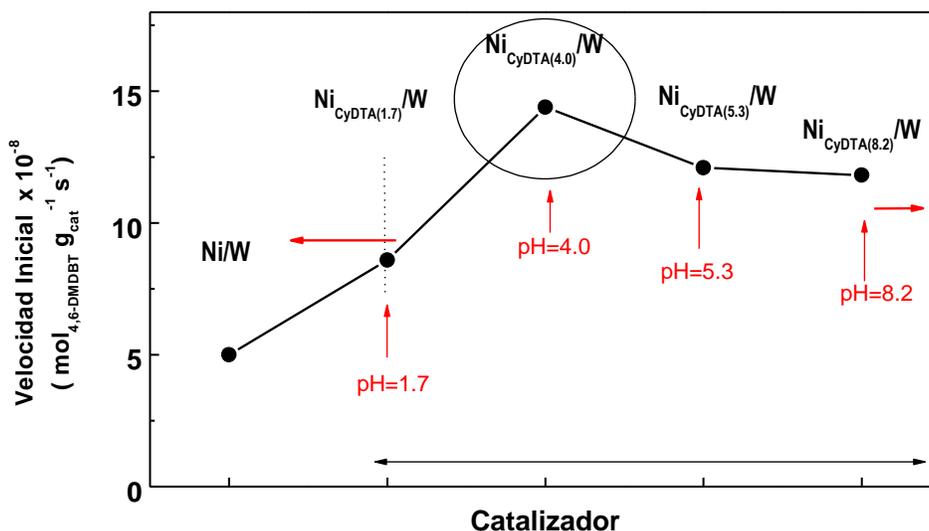


Figura 3.38 Velocidades de reacción Inicial de 4,6 DMDBT para los catalizadores de NiW_{seco} y NiCyDTA(pH)W_{seco}.

La Figura 3.38 muestra la influencia del agente quelante en la actividad catalítica de los catalizadores de NiW/ γ -Al₂O₃ en la HDS de 4,6DMDBT. Los resultados mostraron un incremento lineal de la actividad hasta un pH=4.0 y a pH más alcalino (pH=5.3 y 8.2) de impregnación la actividad disminuyó. La actividad catalítica de Ni-CyDTA(4.0)W_{seco} mostró un incremento de aproximadamente 3 veces en comparación con el catalizador de referencia. Por otra parte, N. Koizumi [93] reportó para el catalizador CyDTA-Ni/W/Al₂O₃ un aumento del 40 % en comparación con NiW/Al₂O₃ para la HDS de 4,6 DMDBT. En contraste, se podría sugerir que el catalizador aumentó en actividad por el efecto

"retardo" en la sulfuración de las especies de Ni promovido por el agente quelante. Sin embargo, el control del pH fue importante para mejorar las interacciones metal-soporte.

Tabla 3.12 Conversión y productos en la reacción de 4,6 DMDBT de los catalizadores de NiW.

Catalizador	Conv. (%)	HID (%)			DSD (%)	Relación
		DMTHDBT	DMCHB	DMBCH	DMBF	HID/DSD
NiW	15.8	5.8	4.4	0.8	4.8	2.27
Ni-CyDTA(1.7)W _{seco}	18.0	5.7	6.4	1.3	4.7	2.84
Ni-CyDTA(4.0)W _{seco}	17.6	6.6	5.2	1.1	4.7	2.74
Ni-CyDTA(5.3)W _{seco}	18.3	5.5	6.5	1.2	5.1	2.60
Ni-CyDTA(8.2)W _{seco}	19.8	6.0	7.2	1.3	5.4	2.67

Los productos detectados en la HDS de 4,6 DMDBT (Tabla 3.12) para los catalizadores estudiados fueron: 3,3-dimetil-bifenil (3,3-DMBF), 4,6-tetrahydro-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMTHDBT), dimetil-ciclohexil-benceno (DMCHB) y dimetil-biciclohexil (DMBCH). Considerando los productos detectados, el 4,6 DMDBT presentó dos rutas paralelas de reacción (Figura 1.2): i) La Desulfuración Directa (DSD), relacionada con la formación de 3,3-DMBF y ii) La hidrogenación (HID), que está relacionado con los productos 4,6-DMTHDBT, DMCHB y DMBCH. De acuerdo con las relaciones de selectividad HID/DSD, la ruta principal es la HID para todos los catalizadores estudiados. El uso del agente quelante CyDTA en los catalizadores sintetizados incrementó la ruta de HID. Este efecto es positivo en la síntesis del método utilizado ya que las interacciones entre el átomo de azufre y la fase activa requieren propiedades hidrogenantes para romper el enlace C-S.

CAPÍTULO IV

IV.1 Discusión de Resultados de Caracterización

El objetivo de este trabajo se centró en investigar si la adición de CyDTA formaba un complejo con Ni que favorecería la actividad catalítica de NiW/ γ -Al₂O₃ en reacciones de HDS. Para analizar el efecto del complejo, se hicieron soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH para luego ser impregnados en W_{Seco} o calcinado/ γ -Al₂O₃. Estos catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{Seco} o calcinado/ γ -Al₂O₃ se evaluaron en la HDS de T, 3-MT y 4,6 DMDBT. Los resultados de actividad catalítica (Figura 3.36, Tabla 3.11 y Figura 3.38) claramente indicaron que la adición del agente quelante provocó un aumento significativo mayor al 50 % en actividad con respecto al catalizador sin agente quelante.

Para los catalizadores sulfuros de CoMo o NiW soportados, el aumento en actividad catalítica está generalmente relacionado con: el incremento en la dispersión de la fase activa MoS₂ o WS₂, la mejora en la sulfuración de las especies de Mo o W y el aumento en el grado de sitios promovidos. En ese sentido, para entender el efecto del agente quelante los catalizadores se caracterizaron por técnicas físico-químicas durante la impregnación, en estado óxido y sulfuro.

Por FT-IR y Uv-vis de las soluciones, se obtuvo que las soluciones de Ni-CyDTA a diferentes pH presentaron el complejo [Ni(CyDTA)]²⁻ hexacoordinado con simetría octaédrica distorsionada (D_{4h}). Asimismo, se obtuvo por teoría de funcionales de la densidad las distancias inter-atómicas para evidenciar la distorsión de la esfera de coordinación al agregar el complejo de CyDTA. Además, el espectro teórico de infrarrojo presentó vibraciones correspondientes a los infrarrojos experimentales. Por otra parte, las especies de Ni (H₂O)₆ y Ni (CyDTA)²⁻ mostraron estructuras diferentes que al impregnarse en W_{Seco/calcinado}/Al₂O₃ modificaron las especies superficiales de los catalizadores bimetálicos.

Por FT-IR de los catalizadores, los materiales bimetálicos con CyDTA mostraron desplazamientos de los grupos carboxílicos antisimétricos hacia energías mayores cuando se impregnó el complejo de [Ni (CyDTA)]²⁻ en la superficie de W_{Seco}/Al₂O₃, en comparación con las soluciones de Ni-CyDTA(pH). De acuerdo a la literatura [117], los cambios en energía están relacionados con cambios en la esfera de coordinación del complejo al impregnarse en la superficie. En este sentido, este efecto sugiere la posible interacción de Ni-CyDTA con los grupos superficiales de O⁻ y OH₂⁺ de la superficie de Al₂O₃ y las especies de W. Asimismo, la interacción entre Ni-CyDTA y la superficie del catalizador sería de tipo

injerto. En contraste, las soluciones de Ni-CyDTA(pH) soportados en $W_{\text{calcinado}}/\text{Al}_2\text{O}_3$ no presentaron desplazamientos significativos de los grupos carboxílicos, en comparación con sus respectivas soluciones de Ni-CyDTA(pH). Este resultado sugiere una menor interacción entre el complejo de Ni-CyDTA con la superficie de Al_2O_3 y las especies de W. Asimismo, la interacción sería principalmente electrostáticas.

Mediante DRS-UV -vis para los catalizadores bimetálicos se pudo detectar que el complejo de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ a diferentes pH no modificó su coordinación al ser impregnado en el catalizador de $W_{\text{calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Por otro lado, los catalizadores de $\text{Ni-CyDTA}(\text{pH})W_{\text{seco o calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron diferencias en la relación de $W^{\text{Oh}}/W^{\text{Th}}$ con el aumento del pH de impregnación, esto indica una posible re-dispersión de las especies con respecto al pH de impregnación de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$. Los cambios de las especies $W^{\text{Oh}}/W^{\text{Th}}$ se relacionan con la dispersión de los metales por efecto de las interacciones tipo injerto y electrostáticas que se llevan a cabo en el proceso de impregnación [117, 172]. Además, se sabe de la literatura que W seco(120 °C) y W calcinado (400 °C) soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, presentan puntos de carga cero (PCC) de 7.0-7.8[133] y 5.0[134] respectivamente. Dentro de este contexto (Figura 3.39), el complejo de Ni (CYDTA)²⁻ presentó carga negativa y al impregnarse a pH ácidos los materiales de $W_{\text{seco/calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mostraron cargas superficiales positivas. Por lo tanto, las interacciones electrostáticas se favorecerían. En contraste, si el complejo se impregna a pH básicos las interacciones electrostáticas se desfavorecen dado que las cargas superficiales de los materiales de $W_{\text{seco/calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ son negativas. En este sentido, se podría sugerir diferente dispersión de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ y redispersión de las especies de W, controlada por las interacciones electrostáticas a diferentes pH de impregnación $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$. Asimismo, se sabe que a pH muy ácidos (pH=1.7-1.9) el complejante no está disociado, y por consiguiente, la formación de complejos Ni-CyDTA es menor en comparación con otros pH más alcalinos. En la Figura 3.39 se presenta un esquema del posible efecto del pH de impregnación de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$.

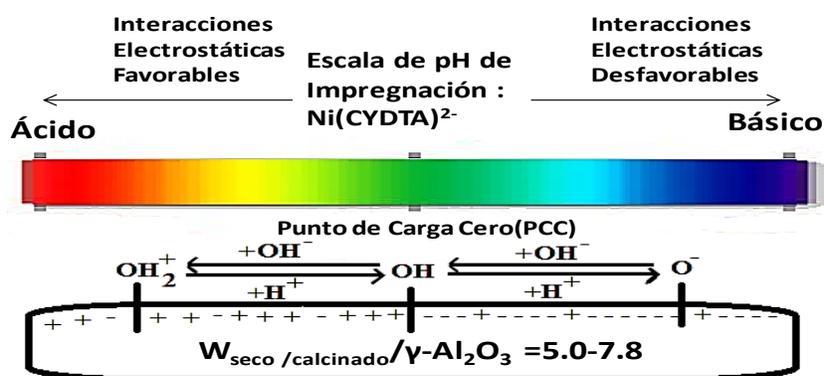


Figura 3.39 Esquema de las interacciones electrostáticas entre $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ y los materiales de $W_{\text{seco/calcinado}}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Por otro lado, los espectros Raman de los catalizadores Ni-CyDTA(pH)W_{seco} mostraron bandas correspondientes a W₁₂O₄₀⁸⁻. Los catalizadores de Ni-CyDTA(pH)W_{calcinado} presentaron bandas correspondientes a HW₆O₂₁⁻⁵ y WO₃. En contraste, la calcinación de las especies de W favoreció la formación de especies WO₃. Por lo tanto, esta serie de catalizadores tendría baja dispersión de W.

El análisis termogravimétrico mostró pérdida de peso de 33-25 % correspondiente a la descomposición de los contraiones(NH₄ y NO₃) y el agente quelante en los diferentes catalizadores sintetizados. Por otro lado, el catalizador de Ni-CyDTA(1.7)W_{seco} exhibió menor temperatura de descomposición del complejo en comparación con el catalizador Ni-CyDTA(1.9)W_{calcinado}. Esta diferencia en descomposición está relacionada con la estabilidad relativa del complejo frente a las interacciones al soportarlo en W_{seco}/γ-Al₂O₃ y W_{calcinado}/γ-Al₂O₃. De lo anterior, se puede deducir que si el complejo no interacciona fuertemente con la superficie de W/γ-Al₂O₃, la esfera de coordinación no se debilita y por consiguiente, requiere mayor temperatura de descomposición. En contraste, si el complejo interacciona con la superficie de W/γ-Al₂O₃, la esfera de coordinación se debilita y posiblemente el complejo necesitaría menor cantidad energía para descomponerse. Por lo tanto, se podría sugerir una mayor interacción entre el complejo y las especies de W sin calcinar.

Los perfiles de TPR mostraron que el agente quelante indujo un aumento en la temperatura de reducción de las especies de Ni en comparación con el que no tiene agente quelante. Sin embargo, los catalizadores bimetalicos con agente quelante presentaron picos de reducción de NiOx correspondiente a especies de Ni sin complejar. Este efecto no fue visto en el catalizador Ni-CyDTA(8.0)/γ-Al₂O₃ (sin especies de W). Por lo que se sugeriría que el agente complejante podría estar interaccionado con la superficie de W_{seco/calcinado}/γ-Al₂O₃. Por otro lado, los catalizadores bimetalicos presentaron un aumento en la temperatura de reducción de la especie NiOxWOx en comparación con el de referencia. Este efecto podría deberse a la interacción entre Ni-CyDTA-W. Asimismo, las temperaturas de reducción de NiOxWOx estarían controladas por efecto del pH de impregnación del complejo de Ni-CyDTA. Por consiguiente, si extrapolamos el efecto del aumento en la temperatura de reducción de Ni en la sulfuración, se favorecería la sulfuración simultánea de los metales de Ni y W para formar mayor cantidad de especies "NiWS". A su vez, si las temperaturas de reducción de NiOxWOx son controladas por el pH de impregnación posiblemente veríamos diferencias en la formación de las especies mixtas "NiWS".

El análisis por XPS mostró que los catalizadores con agente quelante promovió el aumento en las especies de "NiWS". Además, los resultados presentaron una relación de las

especies "NiWS" con el pH de impregnación de Ni-CyDTA. Este efecto del pH de impregnación está relacionado con las interacciones electrostáticas favorables y no favorables para mejorar la dispersión del complejo en el material de $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Asimismo, el complejo de Ni-CyDTA disminuyó, previo a la sulfuración, la posible migración de las especies de Ni a la matriz de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para formar aluminatos de Ni. Por otro lado, el máximo incremento de especies "NiWS" se encontró para el catalizador de Ni-CyDTA(4.0) $W_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La adsorción CO seguido mediante espectroscopía infrarroja mostró importantes diferencias de intensidades relativas y absolutas de adsorción de CO en las especies sulfuro de los catalizadores con o sin agente quelante. El análisis de quimisorción exhibió que el catalizador con agente quelante incrementó la formación de especies promovidas "NiWS" a 2097 cm^{-1} . En ese sentido, los resultados observados por XPS para los catalizadores sulfuro con agente quelante confirmarían este aumento.

Por HRTEM se determinó que el agente quelante CyDTA produjo apilamientos ligeramente más pequeños de WS_2 en comparación con el catalizador de referencia. La calcinación de las especies de W aumentó el tamaño de las láminas de WS_2 , en comparación con los catalizadores sin calcinar. Por lo tanto, disminuyó la dispersión de las especies WS_2 . En ese sentido, la disminución en la dispersión se relaciona con la formación de especies tridimensionales WO_3 vistos por espectroscopía Raman para los catalizadores de Ni-CyDTA(pH) $W_{\text{calcinado}}$. Por otro lado, el catalizador de Ni-CyDTA(4.0) W_{seco} presentó mejora en la dispersión. El incremento en la dispersión estaría relacionado con interacciones electrostáticas moderadas para mejorar la re-dispersión de los isopolianiones de W y evitar la formación de especies tridimensionales WO_3 previamente al proceso de sulfuración. Asimismo, el aumento en la concentración de bordes para el caso del catalizador con agente quelante, sugeriría cambios en la morfología del WS_2 (evidencia por quimisorción de CO)

IV.2 Relación Estructura-Actividad Catalítica.

IV.2.1 Catalizadores de NiCyDTA(pH) $W_{\text{seco/calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la HDS Tiofeno y 3 metil tiofeno (T y 3-MT)

Los catalizadores sintetizados con agente quelante incrementaron entre 25-70% su actividad catalítica en comparación con el de referencia para la HDS de T y 3-MT. Este incremento en las dos series de catalizadores se relaciona directamente con la formación de especies relativamente estables de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ impregnados en la superficie de

isopolianiones u óxidos de W. Por otra parte, los resultados catalíticos de 3 metil tiofeno mostraron una relación entre el pH de impregnación de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ sobre la superficie de $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ y $\text{W}_{\text{calcinado}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Este efecto estaría relacionado con diferentes interacciones electrostáticas, la dispersión de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ y la re-dispersión de las especies de W (octaédrico y tetraédrico). Por otro lado, los catalizadores de Ni-CyDTA(pH) W_{seco} mostraron un aumento del 50% en actividad catalítica 3 metil tiofeno en comparación con los catalizadores de Ni-CyDTA(pH) $\text{W}_{\text{calcinado}}$. Este decremento en actividad se relaciona con el proceso de calcinación de las especies de W para formar especies tridimensionales de W. Por lo tanto, se podría sugerir una menor dispersión en fase óxido para los catalizadores de Ni-CyDTA(pH) $\text{W}_{\text{calcinado}}$ en comparación con los sistemas de Ni W_{seco} y Ni-CyDTA(pH) W_{seco} . En este sentido, los resultados de HRTEM para el catalizador Ni-CyDTA(3.5) $\text{W}_{\text{calcinado}}$ mostró baja dispersión, mientras que Ni-CyDTA(4.0) W_{seco} presentó mejora en la dispersión. Por otro lado, la formación de fase activas tipo WS_2 y NiWS influye en la actividad y selectividad de la reacción[173]. En este sentido, el catalizador de Ni-CyDTA(4.0) W_{seco} presentó la mayor actividad y selectividad hacia olefinas, relacionados con el aumento del octanaje en gasolina. Asimismo, la mejora de la promoción en el sistema NiW con agente quelante, incrementó la DSD y disminuyó la hidrogenación. Este resultado está en la dirección del aumentó en la concentración relativa de las especies "NiWS" visto por XPS. Sin embargo, para encontrar un efecto significativo en el pH de impregnación de Ni-CyDTA, los catalizadores de la serie con mayor actividad "Ni-CyDTA(pH) W_{seco} " se midieron en la reacción de HDS de 4,6 DMDBT.

IV.2.2 Catalizadores de NiCyDTA(pH) $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la HDS de 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT)

Independiente del pH de impregnación de la solución de Ni-CyDTA, los catalizadores preparados por impregnación sucesiva en $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ con el complejo $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ presentaron mayor actividad (>50 %) en comparación con el catalizador sin agente quelante. Se ha demostrado que las características finales del catalizador seco y sulfurado dependen fuertemente del pH de la solución acuosa del complejo Ni-CyDTA. A pH=4.0 se vio un óptimo que estaría relacionado con el equilibrio químico entre el complejo de $[\text{Ni}(\text{CyDTA})]^{2-}$ en la región interfacial y los grupos OH del soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [172]. Además, la disociación del ligando y la fuerza de complejación de Ni se favoreció. Asimismo, la mejora en las interacciones electrostáticas que se producen entre el anión y la superficie de $\text{W}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ cargado positivamente[172].

Por otra parte, las interacciones débiles entre las especies de W y la superficie de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ favorece la solubilidad para soluciones a pH básicos[174]. En este sentido, el estudio de DRS UV- vis sugirió el decremento en la relación de $\text{W}^{\text{Oct.}}/\text{W}^{\text{Tetra}}$, correspondiente a las

bandas en simetría octaédrica (W^{Oct}) y tetraédrica ($W^{Tetra.}$) al aumentar el pH de las soluciones. Además, durante el proceso de impregnación de Ni-CyDTA en $W/\gamma-Al_2O_3$ se sugiere la re-dispersión de una fracción de las especies de W en la superficie del soporte. En consecuencia, se favorecen las especies WO_4^{2-} en simetría tetraédrica en soluciones alcalinas, mientras que a soluciones ácidas las especies predominantes son los iones $W_{12}O_{42}^{12-}$ en simetría octaédrica [175]. La disminución en actividad catalítica para los catalizadores preparados a pH 5.3 y 8.2 estaría relacionada en la formación de indeseables especies WO_4^{2-} en simetría tetraédrica, los cuales no formarían especies NiWS durante el proceso de sulfuración.

Los resultados de actividad catalítica mostraron un comportamiento lineal entre las especies NiWS y la actividad en la reacción de 4,6 DMDBT (Figura 3.40b). La actividad catalítica aumentó proporcionalmente con la concentración de especies "NiWS". El catalizador de Ni-CYDTA(4.0) W_{seco} presentó la mayor actividad y concentración de especies "NiWS". Actividades catalítica similares en HDS han sido reportadas para CoMo soportado en alúmina y alúmina-silicio, prepararon dos con agentes quelantes como ácido etil-diamino-tetraacético (EDTA) y ácido nitrilo-ácético (NTA)[176]; y NiMo/SBA-15 preparado con ácido cítrico [174]. Asimismo, para el sistema NiW se ha reportado el incremento en HDS con el uso de ácido cítrico[177]. Las caracterizaciones por TPR, XPS y adsorción de CO presentan evidencia que la formación de especies "NiWS" está relacionada con la estabilidad del complejo $[Ni(CYDTA)]^{2-}$ a pH=4.0[172]. Esto favorece el retardo en la reducción de especies de Ni, y a su vez, promueve la reducción simultánea con las especies de W (Figura 3.26). Adicionalmente, el incremento en actividad para el catalizador de Ni-CYDTA(4.0) W_{seco} respecto al catalizador $NiW_{seco}/\gamma-Al_2O_3$ está relacionado con el aumento en apilamientos de 1 y 2 de cristales de WS_2 (de 34 y 60 %, respectivamente), determinado por el análisis estadístico del tamaño y número de apilamiento de los WS_2 formados en los catalizadores sulfuro (Figura 3.35). Esto se relaciona con el hecho que los apilamientos de 1 y 2 tienen mayor cantidad sitios tipo esquina en " WS_2 " o "NiWS". Los sitios tipo esquina (nombrados también Brim sites) presentan carácter metálico[178]. Después de la adsorción de 4,6 DMDBT sobre estos sitios, el hidrógeno transferido puede llevar a la transformación de esta molécula por la ruta de la HID. Asimismo, el aumento en la concentración de bordes, así como el aumento de la concentración de bordes "NiWS+S", para el catalizador con agente quelante sugeriría cambios favorables en la morfología del WS_2 que estaría promoviendo la HDS de compuestos azufrados como el 4,6 DMDBT.

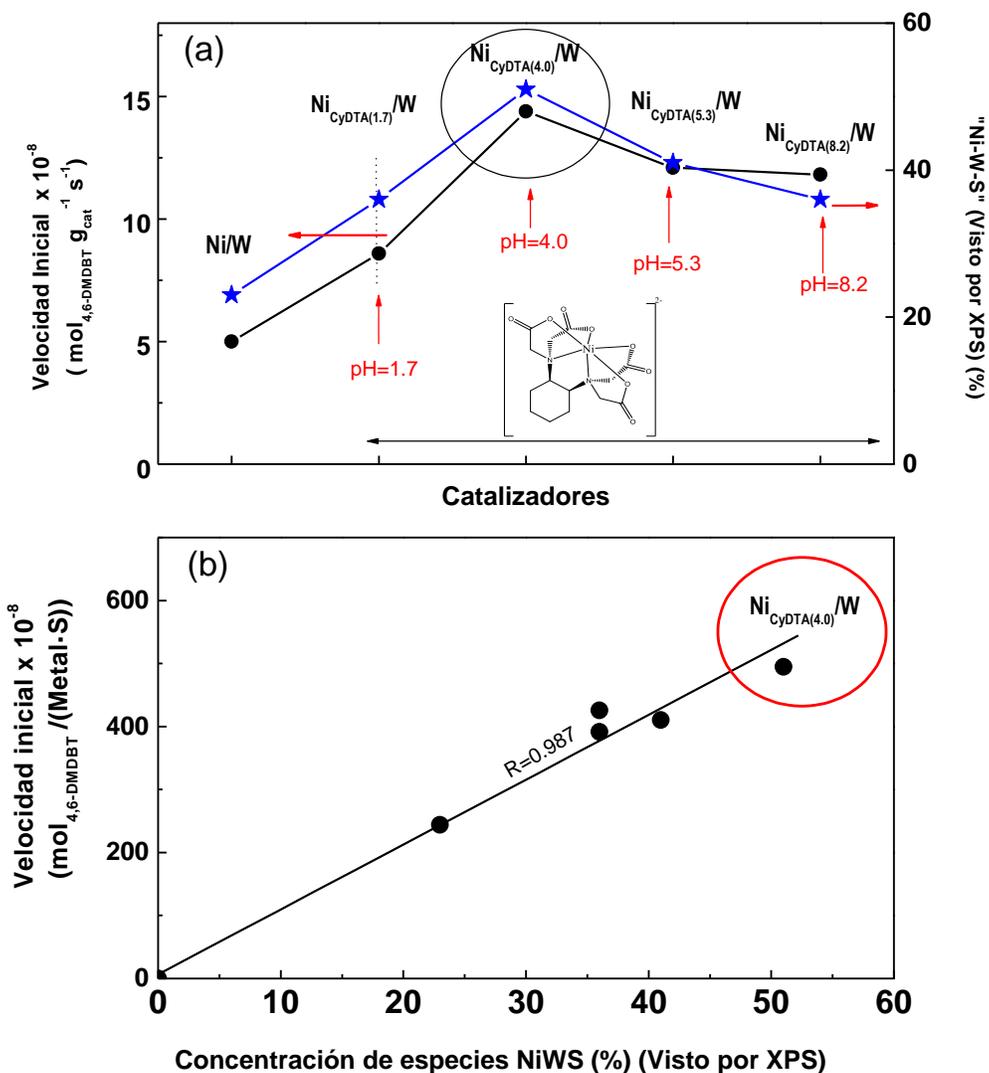


Figura 3.40 (a) Comparación de la velocidad inicial en la HDS de 4,6 DMDBT y la concentración de especies NiWS para los catalizadores de $\text{NiW}_{\text{seco}}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados sin o con agente quelante CyDTA. (b) Velocidad inicial normalizada de los metales superficiales vs la concentración de especies NiWS (visto por XPS).

IV.3 Conclusiones

En el presente trabajo de investigación, se estudió el efecto de CyDTA en las interacciones metal-soporte a diferentes pH de impregnación del complejo Ni-CyDTA. Este efecto se relacionó con la actividad catalítica de moléculas como tiofeno, 3 metil tiofeno y 4,6 dimetildibenzotiofeno.

De acuerdo a los objetivos planteados, la influencia del pH de síntesis incrementó la simetría octaédrica de las especies de W_{secos} y la disponibilidad de especies de Ni a alta temperatura. Por otro lado, en estado sulfuro los catalizadores mostraron un incremento de las especies de "NiWS", en el cual, el pH de impregnación igual a 4.0 mostró la mayor formación de especies "NiWS". Asimismo, el catalizador a pH igual a 4.0 exhibió una mejor dispersión en comparación con el catalizador sin agente quelante.

Las soluciones de Ni-CyDTA sobre los catalizadores calcinados aumentaron las especies de W en simetría octaédrica. Asimismo, se notó un incremento significativo de las especies de níquel a temperaturas cercanas a la reducción de W. Por otra parte, la calcinación favoreció la formación de especies WO_3 , que se relaciona con baja dispersión. En este sentido, el catalizador de Ni-CyDTA(3.5) $W_{\text{calcinado}}$ en fase sulfuro presentó una baja dispersión de los cristalitas de WS_2 en comparación con el catalizador de Ni-CyDTA(4.0) W_{seco} .

Los catalizadores de NiW presentaron en las reacciones de moléculas modelo de HDS productos de desulfuración directa e hidrogenación. La adición del agente quelante CyDTA incrementó la selectividad hacia productos de la ruta de HID. Los catalizadores a pH 4.0, 5.2 y 6.5 presentaron mayores actividades catalíticas en HDS de moléculas modelo en comparación con los catalizadores impregnados a pH 1.7 y 8.2.

La reacción de 4,6 DMDBT mostró una correspondencia con la concentración de especies superficiales "NiWS". En la reacción de 4,6 DMDBT se encontró un incremento significativo en el sistema NiW// γ - Al_2O_3 cuando se agregó la solución del complejo Ni-CyDTA impregnado a pH=4.0. El incremento en actividad para los catalizadores con agente quelante se asoció con el aumento de la fase mixta "NiWS", mayor cantidad de sitios tipo esquina en WS_2 o NiWS y el aumento de los bordes de "NiWS+S". Por último, el pH apropiado para la impregnación de Ni-CyDTA en un catalizador de Ni W_{seco}/Al_2O_3 , fue encontrado para la solución igual a pH=4.0.

IV.4 Perspectivas

En el presente trabajo se abordó principalmente el efecto del pH de impregnación en dos catalizadores de W/Al₂O₃, especies de W seco ó calcinado, en el cual se obtuvo resultados interesantes en el trabajo de investigación doctoral. Sin embargo, hace falta explorar algunos parámetros de síntesis como: impregnación de CyDTA en la superficie de Al₂O₃, soluciones de CyDTA-W, modificación del pH de las soluciones de CyDTA-W, soluciones de Ni-CyDTA-W, aumentar la relación molar de Ni/CyDTA. Estas modificaciones podrían ser casos de estudio para futuros temas de investigación. Por otro lado, los materiales de NiW/Al₂O₃ con el agente quelante CyDTA presentaron una actividad significativa en la HDS de tiofeno, 3 metil tiofeno y 4,6 dimetil dibenzotiofeno. Por consiguiente, estos materiales son potenciales catalizadores para reacciones de hidrotratamiento como: hidrodensitrogenación e hidrodeseoxigenación. En ese sentido, debido a la disminución de la calidad y disponibilidad de las fuentes de combustibles fósiles, se ha incrementado el interés de energías renovables y sustentables de la biomasa y sus derivados. Los aceites obtenidos a partir de la pirolisis han sido considerados como un sustituto potencial del petróleo ya que no compite con la producción alimenticia y tienen bajos contenidos de nitrógeno y azufre. No obstante, su alto contenido de moléculas oxigenadas (> 40%) brinda propiedades indeseables tales como: inestabilidad térmica y química, alta viscosidad, corrosión e inmiscibilidad con hidrocarburos. Por consiguiente, es necesario eliminar el oxígeno presente para obtener un combustible de calidad. La hidrodeseoxigenación (HDO) ha sido considerada como un proceso alternativo y eficiente para lograr este objetivo. Por lo tanto, se despierta un interés científico de aplicación para los catalizadores con agente quelante.

CAPÍTULO V

V.1 Referencias

- [1] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI, in, 2005.
- [2] B.S.C. H. Topsoe, F.E. Massot, Hydrotreating Catalysis, 1996.
- [3] R.C. Reid, Prausnitz, J.M., and Poling, B.M., The Properties of Gases and Liquids, New York: McGraw Hill, 1987.
- [4] K.G. Joback, in, Massachusetts Institute of Technology and Cambridge (Tesis Doctoral), 1984.
- [5] G.C.A. Schuit, B.C. Gates, Chemistry and engineering of catalytic hydrodesulfurization, AIChE Journal, 19 (1973) 417-438.
- [6] E. Mounce, R.S. Rubin, The H-oil Route for Hydroprocessing, Chemical Engineering Progress, 67 (1971) 81-85.
- [7] M.L. Vrinat, The kinetics of the hydrodesulfurization process - a review, Applied Catalysis, 6 (1983) 137-158.
- [8] H. Schulz, M. Schon, N.M. Rahman, Chapter 6 Hydrogenative Denitrogenation of Model Compounds as Related to the Refining of Liquid Fuels, in: L. Cervený (Ed.) Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier, 1986, pp. 201-255.
- [9] J.M.J.G. Lipsch, G.C.A. Schuit, The $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ catalyst: III. Catalytic properties, Journal of Catalysis, 15 (1969) 179-189.
- [10] J. Kraus, M. Zdražil, Tetrahydrothiophene as intermediate in the hydrodesulfurization of thiophene, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 6 (1977) 475-480.
- [11] E.J. Markel, G.L. Schrader, N.N. Sauer, R.J. Angelici, Thiophene, 2,3- and 2,5-dihydrothiophene, and tetrahydrothiophene hydrodesulfurization on Mo and Re γ -Al $_2$ O $_3$ catalysts, Journal of Catalysis, 116 (1989) 11-22.
- [12] B.T. Carvill, L.T. Thompson, Hydrodesulfurization over model sulfide cluster-derived catalysts, Applied Catalysis, 75 (1991) 249-265.
- [13] E.J.M. Hensen, M.J. Vissenberg, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, R.A. van Santen, Kinetics and Mechanism of Thiophene Hydrodesulfurization over Carbon-Supported Transition Metal Sulfides, Journal of Catalysis, 163 (1996) 429-435.
- [14] I.A. Van Parijs, G.F. Froment, Kinetics of hydrodesulfurization on a cobalt-molybdenum/ γ -alumina catalyst. 1. Kinetics of the hydrogenolysis of thiophene, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 25 (1986) 431-436.
- [15] C. Yin, G. Zhu, D. Xia, Determination of Organic Sulfur Compounds in Naphthas. Part II. Identification and Quantitative Analysis of Thiophenes in FCC and RFCC Naphthas, Preprints- American Chemical Society Division Of Petroleum Chemistry, 47 (2002) 398-401
- [16] K. Wang, B. Yang, Y. Liu, C. Yi, Preparation of Ni $_2$ P/TiO $_2$ -Al $_2$ O $_3$ and the Catalytic Performance for Hydrodesulfurization of 3-Methylthiophene, Energy & Fuels, 23 (2009) 4209-4214.

- [17] N. Dos Santos, H. Dulot, N. Marchal, M. Vrinat, New insight on competitive reactions during deep HDS of FCC gasoline, *Applied Catalysis A: General*, 352 (2009) 114-123.
- [18] R. Shafi, G.J. Hutchings, Hydrodesulfurization of hindered dibenzothiophenes: an overview, *Catalysis Today*, 59 (2000) 423-442.
- [19] M.J. Girgis, B.C. Gates, Reactivities, reaction networks, and kinetics in high-pressure catalytic hydroprocessing, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 30 (1991) 2021-2058.
- [20] T. Kabe, A. Ishihara, Q. Zhang, Deep desulfurization of light oil. Part 2: hydrodesulfurization of dibenzothiophene, 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Applied Catalysis A: General*, 97 (1993) L1-L9.
- [21] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Hydrodesulfurization of Alkyldibenzothiophenes over a NiMo/Al₂O₃ Catalyst: Kinetics and Mechanism, *Journal of Catalysis*, 170 (1997) 29-36.
- [22] M.V. Landau, Deep hydrotreating of middle distillates from crude and shale oils, *Catalysis Today*, 36 (1997) 393-429.
- [23] B.C. Gates, H. Topsøe, Reactivities in deep catalytic hydrodesulfurization: challenges, opportunities, and the importance of 4-methyldibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Polyhedron*, 16 (1997) 3213-3217.
- [24] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Catalyst and process technologies for ultra low sulfur diesel, *Applied Catalysis A: General*, 189 (1999) 205-215.
- [25] G. Pérot, Hydrotreating catalysts containing zeolites and related materials—mechanistic aspects related to deep desulfurization, *Catalysis Today*, 86 (2003) 111-128.
- [26] P. Michaud, J.L. Lemberon, G. Pérot, Hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene: Effect of an acid component on the activity of a sulfided NiMo on alumina catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 169 (1998) 343-353.
- [27] F. Bataille, J.-L. Lemberon, P. Michaud, G. Pérot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. Kasztelan, Alkyldibenzothiophenes Hydrodesulfurization-Promoter Effect, Reactivity, and Reaction Mechanism, *Journal of Catalysis*, 191 (2000) 409-422.
- [28] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyama, K. Segawa, Ultra deep hydrodesulfurization of dibenzothiophene derivatives over NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 295 (2005) 11-22.
- [29] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, Hydrodesulfurization of 4-methyldibenzothiophene: a detailed mechanistic study, *Applied Catalysis A: General*, 187 (1999) 179-186.
- [30] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang, Effects of H₂S on hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene on alumina-supported NiMo and NiW catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 209 (2001) 237-247.
- [31] X. Li, A. Wang, M. Egorova, R. Prins, Kinetics of the HDS of 4,6-dimethyldibenzothiophene and its hydrogenated intermediates over sulfided Mo and NiMo on γ -Al₂O₃, *Journal of Catalysis*, 250 (2007) 283-293.
- [32] M.C. Barrera, in, UAMI (Tesis Doctoral), 2006.

- [33] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, Effect of gallium as an additive in hydrodesulfurization WS₂/γ-Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 323 (2010) 1-6.
- [34] B. Pawelec, J.L.G. Fierro, A. Montesinos, T.A. Zepeda, Influence of the acidity of nanostructured CoMo/P/Ti-HMS catalysts on the HDS of 4,6-DMDBT reaction pathways, *Applied Catalysis B: Environmental*, 80 (2008) 1-14.
- [35] M. Sun, D. Nicosia, R. Prins, The effects of fluorine, phosphate and chelating agents on hydrotreating catalysts and catalysis, *Catalysis Today*, 86 (2003) 173-189.
- [36] S. Dzwigaj, C. Louis, M. Breyse, M. Cattenot, V. Bellière, C. Geantet, M. Vrinat, P. Blanchard, E. Payen, S. Inoue, H. Kudo, Y. Yoshimura, New generation of titanium dioxide support for hydrodesulfurization, *Applied Catalysis B: Environmental*, 41 (2003) 181-191.
- [37] C. Arrouvel, M. Breyse, H. Toulhoat, P. Raybaud, A density functional theory comparison of anatase (TiO₂)- and γ-Al₂O₃-supported MoS₂ catalysts, *Journal of Catalysis*, 232 (2005) 161-178.
- [38] J. Kibsgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, J.V. Lauritsen, F. Besenbacher, Scanning tunneling microscopy studies of TiO₂-supported hydrotreating catalysts: Anisotropic particle shapes by edge-specific MoS₂-support bonding, *Journal of Catalysis*, 263 (2009) 98-103.
- [39] Y. Ji, P. Afanasiev, M. Vrinat, W. Li, C. Li, Promoting effects in hydrogenation and hydrodesulfurization reactions on the zirconia and titania supported catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 257 (2004) 157-164.
- [40] S.K. Maity, M.S. Rana, S.K. Bej, J. Ancheyta-Juárez, G. Murali Dhar, T.S.R. Prasada Rao, Studies on physico-chemical characterization and catalysis on high surface area titania supported molybdenum hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 205 (2001) 215-225.
- [41] M. Breyse, C. Geantet, P. Afanasiev, J. Blanchard, M. Vrinat, Recent studies on the preparation, activation and design of active phases and supports of hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 130 (2008) 3-13.
- [42] Y. Okamoto, K. Hioka, K. Arakawa, T. Fujikawa, T. Ebihara, T. Kubota, Effect of sulfidation atmosphere on the hydrodesulfurization activity of SiO₂-supported Co-Mo sulfide catalysts: Local structure and intrinsic activity of the active sites, *Journal of Catalysis*, 268 (2009) 49-59.
- [43] M. Li, H. Li, F. Jiang, Y. Chu, H. Nie, Effect of surface characteristics of different alumina on metal-support interaction and hydrodesulfurization activity, *Fuel*, 88 (2009) 1281-1285.
- [44] E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D. Eliche-Quesada, Nickel and cobalt promoted tungsten and molybdenum sulfide mesoporous catalysts for hydrodesulfurization, *Fuel*, 87 (2008) 1195-1206.
- [45] S.K. Maity, B.N. Srinivas, V.V.D.N. Prasad, A. Singh, G. Murali Dhar, T.S.R.P. Rao, Studies on sepiolite supported hydrotreating catalysts, in: T.S.R.P. Rao, G.M. Dhar (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1998, pp. 579-590.
- [46] M.S. Rana, J. Ancheyta, S.K. Maity, P. Rayo, Maya crude hydrodemetallization and hydrodesulfurization catalysts: An effect of TiO₂ incorporation in Al₂O₃, *Catalysis Today*, 109 (2005) 61-68.

- [47] J.R. Grzechowiak, I. Wereszczako-Zielińska, K. Mrozińska, HDS and HDN activity of molybdenum and nickel–molybdenum catalysts supported on alumina–titania carriers, *Catalysis Today*, 119 (2007) 23-30.
- [48] V. Santes, J. Herbert, M.T. Cortez, R. Zárate, L. Díaz, P.N. Swamy, M. Aouine, M. Vrinat, Catalytic hydrotreating of heavy gasoil FCC feed on alumina–titania-supported NiMo catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 281 (2005) 121-128.
- [49] M.P. Borque, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, Catalytic activities of Co(Ni)Mo/TiO₂–Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂–Al₂O₃ composition, *Applied Catalysis A: General*, 180 (1999) 53-61.
- [50] D. Zhang, A. Duan, Z. Zhao, G. Wan, Z. Gao, G. Jiang, K. Chi, K.H. Chuang, Preparation, characterization and hydrotreating performances of ZrO₂–Al₂O₃-supported NiMo catalysts, *Catalysis Today*, 149 (2010) 62-68.
- [51] S. Damyanova, L. Petrov, M.A. Centeno, P. Grange, Characterization of molybdenum hydrodesulfurization catalysts supported on ZrO₂-Al₂O₃ and ZrO₂-SiO₂ carriers, *Applied Catalysis A: General*, 224 (2002) 271-284.
- [52] P. Afanasiev, Mixed TiO₂–ZrO₂ support for hydrotreating, obtained by coprecipitation from Zr basic carbonate and Ti oxosulfate, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 734-739.
- [53] J.R.K. B.C. Gates, *Chemistry of Catalytic Processes*, 1989.
- [54] S.E. Altamirano, UAMI (Tesis Doctoral), 2005.
- [55] J.N.D.d. Leon, UAMI (Tesis Maestría), 2007.
- [56] J.A.T. Pozos, UAMI (Tesis Maestría), 2011.
- [57] J.E. Aguilar, UAMI (Tesis Doctoral), 2001.
- [58] I. Puigdomenech, Medusa Software, *Chemical Equilibrium Diagrams*. 2, in, 2013.
- [59] M. Anik, Effect of concentration gradient on the anodic behavior of tungsten, *Corrosion Science*, 48 (2006) 4158-4173.
- [60] A. Koutsospyros, W. Braida, C. Christodoulatos, D. Dermatas, N. Strigul, A review of tungsten: From environmental obscurity to scrutiny, *Journal of Hazardous Materials*, 136 (2006) 1-19.
- [61] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE International, Cebelcor, 1974.
- [62] H. Gamsjäger, J. Bugajski, T. Gajda, R.J. Lemire, W. Preis, *Chemical Thermodynamics of Nickel*, 2005.
- [63] L. Medici, R. Prins, Structure of Oxidic NiMo/SiO₂Hydrotreating Catalyst Precursors, *Journal of Catalysis*, 163 (1996) 28-37.
- [64] D.B. Kent, J.A. Davis, L.C.D. Anderson, B.A. Rea, J.A. Coston, Effect of adsorbed metal ions on the transport of Zn- and Ni-EDTA complexes in a sand and gravel aquifer, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66 (2002) 3017-3036.
- [65] S. Belošević, M. Ćendić, A. Meetsma, Z.D. Matović, Crystal structure, configurational and DFT-NEDA analysis of nickel(II) complexes with pentadentate ed3a-type ligands, *Polyhedron*, 50 (2013) 473-480.
- [66] V.D. Miletić, A. Meetsma, P.J. van Koningsbruggen, Z.D. Matović, Nickel(II) complexes of whole set of the simple ethylenediaminetetracarboxylate ligands: DFT study of

complexes invoking molecular orbital and configurational analysis, *Inorganic Chemistry Communications*, 12 (2009) 720-723.

[67] D.J. Radanović, S. Ianelli, G. Pelosi, Z.D. Matović, S. Tasić-Stojanović, B.E. Douglas, Some hexadentate Ni(II)-edta-type complexes containing five-membered diamine rings. The molecular and crystal structure of the trans(O5) isomer of barium(ethylenediamine)-N,N'-diacetato-N,N'-di-3-propionato_nicklate(II) hexahydrate, trans(O5)-Ba[Ni(eddadp)]·6H₂O, and strain analysis of edta-type chelates in relation to their octahedral distortion, *Inorganica Chimica Acta*, 278 (1998) 66-75.

[68] Z.D. Matović, S. Ianelli, G. Pelosi, S.K. Janićijević, V.M. Ristanović, G. Ponticelli, D.J. Radanović, Characterization of the two geometrical isomers of (1,3-propanediamine-N,N'-diacetato-N,N'-di-3-propionato)-nickelate(II). X-ray structure of the binuclear complex trans(O5)-[Ni₂(1,3-pddadp)(H₂O)₄]-4H₂O and octahedral distortion of edta-type chelates, *Polyhedron*, 21 (2002) 2667-2674.

[69] D. Valencia, L. Peña, V.H. Uc, I. García-Cruz, Metal-support interactions revisited by theoretical calculations: The influence of organic ligands for preparing Ni/SiO₂ catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 475 (2014) 134-139.

[70] L. Karakonstantis, K. Bourikas, A. Lycourghiotis, Tungsten-Oxo-Species Deposited on Alumina. I. Investigation of the Nature of the Tungstates Deposited on the Interface of the γ -Alumina/Electrolyte Solutions at Various pH's, *Journal of Catalysis*, 162 (1996) 295-305.

[71] L. Karakonstantis, H. Matralis, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Tungsten-Oxo-Species Deposited on Alumina. II. Characterization and Catalytic Activity of Unpromoted W(vi)/ γ -Al₂O₃Catalysts Prepared by Equilibrium Deposition Filtration (EDF) at Various pH's and Non-Dry Impregnation (NDI), *Journal of Catalysis*, 162 (1996) 306-319.

[72] D. Ouafi, F. Mauge, J.-C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, Nature and structure of tungsten surface species present on NiO-WO₃/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 4 (1988) 23-37.

[73] G.D. Panagiotou, T. Petsi, J. Stavropoulos, K. Bourikas, C.S. Garoufalos, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Towards the local structure of the Co(II), Ni(II), Cr(VI) and W(VI) ionic species formed upon impregnation on titania, in: M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux, P. Ruiz (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2006, pp. 809-816.

[74] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, Characterization of the Active Phase in NiW/ γ -Al₂O₃ Catalysts in Various Stages of Sulfidation with FTIR(NO) and XPS, *Journal of Catalysis*, 196 (2000) 315-329.

[75] P.J. Mangnus, A. Bos, J.A. Moulijn, Temperature-Programmed Reduction of Oxidic and Sulfidic Alumina-Supported NiO, WO₃, and NiO-WO₃ Catalysts, *Journal of Catalysis*, 146 (1994) 437-448.

[76] B. Scheffer, P. Molhoek, J.A. Moulijn, Temperature-programmed reduction of NiO/WO₃/Al₂O₃ Hydrodesulfurization catalysts, *Applied Catalysis*, 46 (1989) 11-30.

[77] R. Martial, in, Université de Poitiers (Tesis Doctoral), 2002.

[78] J. Ramírez, A.d. Gutiérrez-Alejandre, Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on Al₂O₃-TiO₂ mixed oxides, *Catalysis Today*, 43 (1998) 123-133.

- [79] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, Insight into the formation of the active phases in supported NiW hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 322 (2007) 16-32.
- [80] R.J.H. Voorhoeve, J.C.M. Stuver, The mechanism of the hydrogenation of cyclohexene and benzene on nickel-tungsten sulfide catalysts, *Journal of Catalysis*, 23 (1971) 243-252.
- [81] R.R. Chianelli, M. Daage, Structure/Function Relations in Transition Metal Sulfide Catalysts, in: M.L. Occelli, R.G. Anthony (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1989, pp. 1-19.
- [82] S. Eijsbouts, J.J.L. Heinerman, H.J.W. Elzerman, MoS₂ structures in high activity hydrotreating catalysts. II. Evolution of the active phase during the catalyst life cycle. Deactivation model, *Applied Catalysis A: General*, 105 (1993) 69-82.
- [83] S.K. H. Toulhoat, in: *Proc. 9th International Congress Catal.*, Ottawa, 1988, pp. 152.
- [84] J.V. Lauritsen, S. Helveg, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsøe, F. Besenbacher, Atomic-Scale Structure of Co–Mo–S Nanoclusters in Hydrotreating Catalysts, *Journal of Catalysis*, 197 (2001) 1-5.
- [85] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, Study of the sulphurization of WO₃/ γ -Al₂O₃ catalysts by in situ laser raman spectroscopy, *Catalysis Today*, 4 (1988) 57-70.
- [86] H.R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, The sulfidation mechanism of NiW/ γ -Al₂O₃ as a function of the calcination temperature studied with ⁵⁷Fe-MAS and temperature programmed sulfidation, *Fuel Processing Technology*, 61 (1999) 43-54.
- [87] K.T. Ng, D.M. Hercules, Studies of nickel-tungsten-alumina catalysts by x-ray photoelectron spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 80 (1976) 2094-2102.
- [88] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, Hydrodesulfurization and hydrogenation on alumina-supported tungsten and nickel-promoted tungsten catalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1 (1999) 921-927.
- [89] Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, J.A.R. van Veen, A.M. van der Kraan, Characterization and thiophene hydrodesulfurization activity of amorphous-silica–alumina-supported NiW catalysts, *Journal of Catalysis*, 228 (2004) 433-446.
- [90] T. Shimizu, K. Hiroshima, T. Honma, T. Mochizuki, M. Yamada, Highly active hydrotreatment catalysts prepared with chelating agents, *Catalysis Today*, 45 (1998) 271-276.
- [91] S. Boujday, J.-F. Lambert, M. Che, Amorphous Silica as a Versatile Supermolecular Ligand for NiII Amine Complexes: Toward Interfacial Molecular Recognition, *ChemPhysChem*, 5 (2004) 1003-1013.
- [92] L. Medici, R. Prins, The Influence of Chelating Ligands on the Sulfidation of Ni and Mo in NiMo/SiO₂Hydrotreating Catalysts, *Journal of Catalysis*, 163 (1996) 38-49.
- [93] N. Koizumi, Y. Hamabe, S. Yoshida, M. Yamada, Simultaneous promotion of hydrogenation and direct desulfurization routes in hydrodesulfurization of 4,6-dimethyldibenzothiophene over NiW catalyst by use of SiO₂-Al₂O₃ support in combination with trans-1,2-diaminocyclohexane-N,N,N',N'-tetraacetic acid, *Applied Catalysis A: General*, 383 (2010) 79-88.

- [94] R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins, The Relationship between the Structure of NiMo/SiO₂ Catalyst Precursors Prepared in the Presence of Chelating Ligands and the Hydrodesulfurization Activity of the Final Sulfided Catalysts, *Journal of Catalysis*, 185 (1999) 199-212.
- [95] J. Escobar, M.C. Barrera, J.A. de los Reyes, J.A. Toledo, V. Santes, J.A. Colín, Effect of chelating ligands on Ni–Mo impregnation over wide-pore ZrO₂–TiO₂, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 287 (2008) 33-40.
- [96] V. Sundaramurthy, A.K. Dalai, J. Adjaye, Effect of EDTA on hydrotreating activity of CoMo/ γ -Al₂O₃ catalyst, *Catal Lett*, 102 (2005) 299-306.
- [97] G. Kishan, L. Coulier, V.H.J. de Beer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, Sulfidation and Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Nickel Tungsten Sulfide Model Catalysts, Prepared without and with Chelating Agents, *Journal of Catalysis*, 196 (2000) 180-189.
- [98] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, The formation of the active phases in sulfided NiW/Al₂O₃ catalysts and their evolution during post-reduction treatment, *Catalysis Today*, 93–95 (2004) 751-760.
- [99] C. Quantacrom, *Gas Sorption System Manual*, 1987.
- [100] F.E. Massoth, Studies of molybdena-alumina catalysts: IV. Rates and stoichiometry of sulfidation, *Journal of Catalysis*, 36 (1975) 164-184.
- [101] V.H.J. de Beer, C. Bevelander, T.H.M. van Sint Fiet, P.G.A.J. Werter, C.H. Amberg, The CoOMoO₃ γ -Al₂O₃ catalyst: VI. Sulfur content analysis and hydrodesulfurization activities, *Journal of Catalysis*, 43 (1976) 68-77.
- [102] S. Bhatia, J. Beltramini, D.D. Do, Temperature programmed analysis and its applications in catalytic systems, *Catalysis Today*, 7 (1990) 309-438.
- [103] R. Navarro, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, P.T. Vasudevan, J.F. Cambra, P.L. Arias, Deep hydrodesulfurization of DBT and diesel fuel on supported Pt and Ir catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 137 (1996) 269-286.
- [104] A. Travert, C. Dujardin, F. Maugé, S. Cristol, J.F. Paul, E. Payen, D. Bougeard, Parallel between infrared characterisation and ab initio calculations of CO adsorption on sulphided Mo catalysts, *Catalysis Today*, 70 (2001) 255-269.
- [105] D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, Springer US, 2009.
- [106] C. Fang, X. Lu, W. Buijs, Z. Fan, F.E. Genceli Güner, M.A. van Huis, G.-J. Witkamp, T.J.H. Vlugt, Crystal structure, stability, and electronic properties of hydrated metal sulfates MSO₄(H₂O)_n (M=Ni, Mg; n=6, 7) and their mixed phases: A first principles study, *Chemical Engineering Science*, 121 (2015) 77-86.
- [107] A. Guevara, in, UAMI (Tesis Maestría), 1999.
- [108] A.L. Dicks, R.L. Ensell, T.R. Phillips, A.K. Szczepura, M. Thorley, A. Williams, R.D. Wragg, A study of relationships between pore size distribution, hydrogen chemisorption, and activity of hydrodesulphurisation catalysts, *Journal of Catalysis*, 72 (1981) 266-273.
- [109] M.C. Barrera, J. Escobar, J.A. de los Reyes, M.A. Cortés, M. Viniegra, A. Hernández, Effect of solvo-thermal treatment temperature on the properties of sol–gel ZrO₂–TiO₂ mixed oxides as HDS catalyst supports, *Catalysis Today*, 116 (2006) 498-504.
- [110] G. Lozano-Hernández, E.M. Lozada-Ascencio, A. Guevara-Lara, Efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de óxidos de níquel y

molibdeno soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, Revista Mexicana de Ingeniería Química, 5 10.

[111] J. Ryczkowski, IR studies of EDTA alkaline salts interaction with the surface of inorganic oxides, Applied Surface Science, 252 (2005) 813-822.

[112] D.H. Busch, J.C. Bailar, The Stereochemistry of Complex Inorganic Compounds. XVII. The Stereochemistry of Hexadentate Ethylenediaminetetraacetic Acid Complexes, Journal of the American Chemical Society, 75 (1953) 4574-4575.

[113] M.L. Morris, D.H. Busch, The Properties and Infrared Absorption Spectra of Complexes of Cobalt(III) with Pentadentate Ethylenediaminetetraacetic Acid and Hydroxyethylethylenediaminetriacetic acid, Journal of the American Chemical Society, 78 (1956) 5178-5181.

[114] K. Nakamoto, Infrared Spectra Of Inorganic and Coordination Compounds, 1963.

[115] K. Nakamoto, Y. Morimoto, A.E. Martell, Infrared Spectra of Aqueous Solutions. I. Metal Chelate Compounds of Amino Acids¹, Journal of the American Chemical Society, 83 (1961) 4528-4532.

[116] F.A. Cotton, Advanced Inorganic Chemistry, 1980.

[117] J.-F. Lambert, M. Hoogland, M. Che, Control of the NiII/Surface Interaction in the First Steps of Supported Catalyst Preparation: The Interfacial Coordination Chemistry of [Ni(en)₂(H₂O)₂]²⁺, The Journal of Physical Chemistry B, 101 (1997) 10347-10355.

[118] L.E. Erickson, D.C. Young, F. Ho, S.R. Watkins, J.B. Terrill, C.N. Reilley, Nuclear magnetic resonance studies of configuration and ligand conformation in paramagnetic octahedral complexes of nickel(II). V. Complexes of (ethylenedinitrilo)tetraacetate, (propylenedinitrilo)tetraacetate, and (trans-1,2-cyclohexylenedinitrilo)tetraacetate, Inorganic Chemistry, 10 (1971) 441-453.

[119] R.E. Santini, M.J. Milano, H.L. Pardue, D.W. Margerum, Swept electron beam rapid scan spectrophotometer. Qualitative aspects, Analytical Chemistry, 44 (1972) 826-828.

[120] G. Licheri, G. Paschina, G. Piccaluga, G. Pinna, G. Vlaic, Exafs study of Ni²⁺ coordination in concentrated aqueous solutions, Chemical Physics Letters, 83 (1981) 384-387.

[121] T.J. Strathmann, S.C.B. Myneni, Speciation of aqueous Ni(II)-carboxylate and Ni(II)-fulvic acid solutions: Combined ATR-FTIR and XAFS analysis 1, Geochimica et Cosmochimica Acta, 68 (2004) 3441-3458.

[122] M.D. Kaplan, B.G. Vekhter, Cooperative phenomena in Jahn-Teller crystals, 1 ed., Springer, 1995.

[123] Y. Jean, C. Marsden, Molecular orbitals of transition metal complexes, Oxford University Press, 2005.

[124] G. SOCRATES, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, JOHN WILEY & SONS, LTD, 2001.

[125] G.D. Panagiotou, T. Petsi, J. Stavropoulos, K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, Stud. Surf. Sci. Catal., 162 (2006) 809.

[126] A. Lekhal, B.J. Glasser, J.G. Khinast, Influence of pH and ionic strength on the metal profile of impregnation catalysts, Chemical Engineering Science, 59 (2004) 1063-1077.

- [127] D.W. Southmayd, C. Contescu, J.A. Schwarz, Temperature-programmed reduction and oxidation of nickel supported on WO₃-Al₂O₃ composite oxides, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 89 (1993) 2075-2083.
- [128] A. Gutiérrez-Alejandre, J. Ramírez, G. Busca, The electronic structure of oxide-supported tungsten oxide catalysts as studied by UV spectroscopy, *Catal Lett*, 56 (1998) 29-33.
- [129] Q. Zhu, X. Chu, Z. Zhang, W.-L. Dai, K. Fan, Effect of the tungsten precursor on the high activity of the WO₃/ZrO₂ catalyst in the oxidative lactonization of 1,2-benzenedimethanol, *Applied Catalysis A: General*, 435–436 (2012) 141-147.
- [130] J.N. Díaz de León, M. Picquart, L. Massin, M. Vrinat, J.A. de los Reyes, Hydrodesulfurization of sulfur refractory compounds: Effect of gallium as an additive in NiWS/γ-Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 363–364 (2012) 311-321.
- [131] A.E. Cruz-Perez, A. Guevara-Lara, J.P. Morales-Ceron, A. Alvarez-Hernandez, J.A.d.l. Reyes, L. Massin, C. Geantet, M. Vrinat, Ni and W interactions in the oxide and sulfide states on an Al₂O₃-TiO₂ support and their effects on dibenzothiophene hydrodesulfurization, *Catalysis Today*, 172 (2011) 203-208.
- [132] S.M. M Zawawi, R. Yahya, A. Hassan, H.N.M.E. Mahmud, M.N. Daud, Structural and optical characterization of metal tungstates (MWO₄; M=Ni, Ba, Bi) synthesized by a sucrose-templated method, *Chemistry Central Journal*, 7 (2013) 80.
- [133] F.J.G. Llambías, J. Salvatierra, L. Bouyssieres, M. Escudey, R. Cid, Hydrodesulfurization activity of WO₃/γ-alumina prepared by the equilibrium adsorption method, *Applied Catalysis*, 59 (1990) 185-195.
- [134] R. Prada Silvy, F. Lopez, Y. Romero, E. Reyes, V. León, R. Galiasso, Influence of titania loading on tungsten adsorption capacity, dispersion, acidic and zero point of charge properties of W/TiO₂-Al₂O₃ catalysts, in: J.M.B.D.P.A.J. G. Poncelet, P. Grange (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 1995, pp. 281-290.
- [135] V. Cordis, K.-H. Tytko, O. Glemser, Concerning Solid Isopolytungstates and their Relation to Isopolytungstate Ions in Aqueous Solution, *Z. Naturforsch. B*, 30 (1975) 8.
- [136] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, In situ Raman spectroscopy of alumina-supported metal oxide catalysts, *The Journal of Physical Chemistry*, 96 (1992) 5008-5016.
- [137] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, N. Ramani, J.G. Ekerdt, The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina: I. Ambient conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 132 (1998) 43-57.
- [138] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, Catalysis science of the solid acidity of model supported tungsten oxide catalysts, *Catalysis Today*, 116 (2006) 162-168.
- [139] M.L. Hernández, J.A. Montoya, I. Hernández, M. Viniegra, M.E. Llanos, V. Garibay, P.D. Angel, Effect of the surfactant on the nanostructure of mesoporous Pt/Mn/WO_x/ZrO₂ catalysts and their catalytic activity in the hydroisomerization of n-hexane, *Microporous and Mesoporous Materials*, 89 (2006) 186-195.

- [140] T. Kim, A. Burrows, C.J. Kiely, I.E. Wachs, Molecular/electronic structure–surface acidity relationships of model-supported tungsten oxide catalysts, *Journal of Catalysis*, 246 (2007) 370-381.
- [141] S.D. Kohler, J.G. Ekerdt, D.S. Kim, I.E. Wachs, Relationship between structure and point of zero surface charge for molybdenum and tungsten oxides supported on alumina, *Catal Lett*, 16 (1992) 231-239.
- [142] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, Structural Determination of Bulk and Surface Tungsten Oxides with UV–vis Diffuse Reflectance Spectroscopy and Raman Spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007) 15089-15099.
- [143] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, Structure of surface tungsten oxide species in the tungsten trioxide/alumina supported oxide system from x-ray absorption near-edge spectroscopy and Raman spectroscopy, *The Journal of Physical Chemistry*, 91 (1987) 4014-4020.
- [144] M.M. Ostromecki, L.J. Burcham, I.E. Wachs, The influence of metal oxide additives on the molecular structures of surface tungsten oxide species on alumina. II. In situ conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 132 (1998) 59-71.
- [145] N. Liu, S. Ding, Y. Cui, N. Xue, L. Peng, X. Guo, W. Ding, Optimizing activity of tungsten oxides for 1-butene metathesis by depositing silica on γ -alumina support, *Chemical Engineering Research and Design*, 91 (2013) 573-580.
- [146] M.A. Cortés-Jácome, C. Angeles-Chavez, X. Bokhimi, J.A. Toledo-Antonio, Generation of WO_3 – ZrO_2 catalysts from solid solutions of tungsten in zirconia, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 2663-2673.
- [147] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, Surface structures of supported tungsten oxide catalysts under dehydrated conditions, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 106 (1996) 93-102.
- [148] S.L. González-Cortés, T.-C. Xiao, P.M.F.J. Costa, B. Fontal, M.L.H. Green, Urea–organic matrix method: an alternative approach to prepare $Co \cdot MoS_2/\gamma-Al_2O_3$ HDS catalyst, *Applied Catalysis A: General*, 270 (2004) 209-222.
- [149] S.L. González-Cortés, T.-C. Xiao, M.L.H. Green, Urea–matrix combustion method: A versatile tool for the preparation of HDS catalysts, in: M.D.D.E.D.V.S.H.P.A.J.J.A.M. E.M. Gaigneaux, P. Ruiz (Eds.) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Elsevier, 2006, pp. 817-824.
- [150] R. Yang, J. Wu, X. Li, X. Zhang, Z. Zhang, J. Guo, Hydrotreating of crude 2-ethylhexanol over Ni/Al_2O_3 catalysts: Influence of the Ni oxide dispersion on the active sites, *Applied Catalysis A: General*, 383 (2010) 112-118.
- [151] A. Bazyari, Y. Mortazavi, A.A. Khodadadi, L.T. Thompson, R. Tafreshi, A. Zaker, O.T. Ajenifujah, Effects of alumina phases as nickel supports on deep reactive adsorption of (4,6-dimethyl) dibenzothiophene: Comparison between γ , δ , and θ -alumina, *Applied Catalysis B: Environmental*, 180 (2016) 312-323.
- [152] S. Bendezú, R. Cid, J.L.G. Fierro, A. López Agudo, Thiophene hydrodesulfurization on sulfided Ni, W and NiW/USY zeolite catalysts: effect of the preparation method, *Applied Catalysis A: General*, 197 (2000) 47-60.

- [153] R. Palcheva, L. Dimitrov, G. Tyuliev, A. Spojakina, K. Jiratova, TiO₂ nanotubes supported NiW hydrodesulphurization catalysts: Characterization and activity, *Applied Surface Science*, 265 (2013) 309-316.
- [154] S.-C. Ho, T.-C. Chou, The Role of Anion in the Preparation of Nickel Catalyst Detected by TPR and FTIR Spectra, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 34 (1995) 2279-2284.
- [155] K. Al-Dalama, A. Stanislaus, Temperature programmed reduction of SiO₂-Al₂O₃ supported Ni, Mo and NiMo catalysts prepared with EDTA, *Thermochimica Acta*, 520 (2011) 67-74.
- [156] C. Moreno-Castilla, A.n.F. Pérez-Cadenas, F.J. Maldonado-Hódar, F. Carrasco-Marín, J.L.G. Fierro, Influence of carbon-oxygen surface complexes on the surface acidity of tungsten oxide catalysts supported on activated carbons, *Carbon*, 41 (2003) 1157-1167.
- [157] Z. Le, P. Afanasiev, D. Li, X. Long, M. Vrinat, Solution synthesis of the unsupported Ni-W sulfide hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 130 (2008) 24-31.
- [158] G. Crepéau, University of Caen, 2002.
- [159] J.-C. Duchet, J.-C. Lavalley, S. Housni, D. Ouafi, J. Bachelier, M. Lakhdar, A. Mennour, D. Cornet, Carbon monoxide and oxygen chemisorption and functionalities of sulphided Ni-W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Catalysis Today*, 4 (1988) 71-96.
- [160] F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, S. Houssenbay, E. Payen, J. Grimblot, S. Kasztelan, The sulphided state of nickel molybdenum catalysts supported on zirconia and aluminates, *Catalysis Today*, 10 (1991) 561-577.
- [161] M. Angulo, F. Maugé, J.C. Duchet, J.C. Lavalley, Formation of Promoted Sites From Ni(CO)₄ Decomposition on Sulfided Mo/Al₂O₃ Catalysts. A Comparative Ir Study With Conventional Ni-Mo/Al₂O₃ Catalysts, Using CO as a Probe Molecule, *Bulletin des Sociétés Chimiques Belges*, 96 (1987) 925-930.
- [162] C. Wivel, B.S. Clausen, R. Candia, S. Mørup, H. Topsøe, Mössbauer emission studies of calcined Co • MoAl₂O₃ catalysts: Catalytic significance of Co precursors, *Journal of Catalysis*, 87 (1984) 497-513.
- [163] N.-Y. Topsøe, H. Topsøe, Characterization of the structures and active sites in sulfided Co • MoAl₂O₃ and Ni • MoAl₂O₃ catalysts by NO chemisorption, *Journal of Catalysis*, 84 (1983) 386-401.
- [164] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Mørup, In situ Mössbauer emission spectroscopy studies of unsupported and supported sulfided Co • Mo hydrodesulfurization catalysts: Evidence for and nature of a Co • Mo • S phase, *Journal of Catalysis*, 68 (1981) 433-452.
- [165] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, S. Helveg, H. Topsoe, B.S. Clausen, E. Laegsgaard, F. Besenbacher, Size-dependent structure of MoS₂ nanocrystals, *Nat Nano*, 2 (2007) 53-58.
- [166] H. Schweiger, P. Raybaud, H. Toulhoat, Promoter Sensitive Shapes of Co(Ni)MoS Nanocatalysts in Sulfo-Reductive Conditions, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 33-38.
- [167] M. Sun, A.E. Nelson, J. Adjaye, On the incorporation of nickel and cobalt into MoS₂-edge structures, *Journal of Catalysis*, 226 (2004) 32-40.
- [168] J. Chen, F. Maugé, J. El Fallah, L. Oliviero, IR spectroscopy evidence of MoS₂ morphology change by citric acid addition on MoS₂/Al₂O₃ catalysts – A step forward to differentiate the reactivity of M-edge and S-edge, *Journal of Catalysis*, 320 (2014) 170-179.

- [169] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M.A. Bañares, J.L.G. Fierro, J.M. Palacios, A. López Agudo, Influence of pH of the impregnation solution on the phosphorus promotion in W/Al₂O₃ hydrotreating catalysts, *Applied Catalysis A: General*, 224 (2002) 97-110.
- [170] P. Castillo-Villalón, J. Ramírez, R. Cuevas, P. Vázquez, R. Castañeda, Influence of the support on the catalytic performance of Mo, CoMo, and NiMo catalysts supported on Al₂O₃ and TiO₂ during the HDS of thiophene, dibenzothiophene, or 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Catalysis Today*, 259, Part 1 (2016) 140-149.
- [171] H.C. Lee, J.B. Butt, Kinetics of the desulfurization of thiophene: Reactions of thiophene and butene, *Journal of Catalysis*, 49 (1977) 320-331.
- [172] K. Bourikas, C. Kordulis, A. Lycourghiotis, The Role of the Liquid-Solid Interface in the Preparation of Supported Catalysts, *Catalysis Reviews*, 48 (2006) 363-444.
- [173] A.K. Tuxen, H.G. Füchtbauer, B. Temel, B. Hinnemann, H. Topsøe, K.G. Knudsen, F. Besenbacher, J.V. Lauritsen, Atomic-scale insight into adsorption of sterically hindered dibenzothiophenes on MoS₂ and Co–Mo–S hydrotreating catalysts, *Journal of Catalysis*, 295 (2012) 146-154.
- [174] T.E. Klimova, D. Valencia, J.A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, Behavior of NiMo/SBA-15 catalysts prepared with citric acid in simultaneous hydrodesulfurization of dibenzothiophene and 4,6-dimethyldibenzothiophene, *Journal of Catalysis*, 304 (2013) 29-46.
- [175] L. Dong, Y. Hu, F. Xu, D. Lu, B. Xu, Z. Hu, Y. Chen, A Study on the Surface Properties of Ceria-Supported Tungsten and Copper Oxides, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 78-85.
- [176] K. Al-Dalama, A. Stanislaus, A Comparative Study of the Influence of Chelating Agents on the Hydrodesulfurization (HDS) Activity of Alumina and Silica–Alumina-Supported CoMo Catalysts, *Energy & Fuels*, 20 (2006) 1777-1783.
- [177] V.A. Suárez-Toriello, C.E. Santolalla-Vargas, J.A. de los Reyes, A. Vázquez-Zavala, M. Vrinat, C. Geantet, Influence of the solution pH in impregnation with citric acid and activity of Ni/W/Al₂O₃ catalysts, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 404–405 (2015) 36-46.
- [178] B. Hinnemann, J.K. Nørskov, H. Topsøe, A Density Functional Study of the Chemical Differences between Type I and Type II MoS₂-Based Structures in Hydrotreating Catalysts†, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 2245-2253.
- [179] Q. Corporation, Gas sorption system manual, 1 ed., Springer, 1987.
- [180] O.V. Potapenko, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, V.P. Talsi, V.A. Likholobov, Transformations of thiophene compounds under catalytic cracking conditions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 117–118 (2012) 177-184.

Apéndice

Apéndice A

La caracterización de las propiedades texturales de los soportes se llevó a cabo por adsorción física de N₂ a 75 K mediante un equipo Autosorb Iq and Asiqwin de Quantachrome Instruments. Para llevar a cabo las determinaciones de área específica (Sg) se empleó el método de Brunauer emmet y Teller (BET), de volumen de poros (Vp) y la distribución de diámetro de poros (DTP) por el método BJH. Se tamizaron los materiales previamente entre 80-100 mallas. Además las muestras se desgasificaron para remover las moléculas de agua que se encuentran en los poros, este proceso se realizó en el mismo equipo a una temperatura de 300°C durante 3 hrs. Posteriormente, se pasa la muestra al proceso de fisisorción en el puerto correspondiente. Los cálculos de área específica provienen de ajustes lineales de los datos obtenidos de la isoterma de adsorción considerando la ecuación de BET:

$$\frac{1}{W\left(\left(\frac{P_0}{P}\right)-1\right)} = \frac{1}{WmC} + \frac{C-1}{WmC} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Ecuación A.1}$$

Tomando los primeros 5 puntos de la isoterma de adsorción en la región lineal de la gráfica de BET, se puede calcular el peso de la monocapa adsorbida de N₂ sobre la superficie. Despejando la pendiente y la ordenada de la ecuación anterior:

$$m = \frac{C-1}{WmC} \quad \text{Ecuación A.2}$$

$$b = \frac{1}{WmC} \quad \text{Ecuación A.3}$$

"C" toma valores entre 20 y 250

Rearreglando se obtiene:

$$Wm = \frac{1}{m+b} \quad \text{Ecuación A.4}$$

Conociendo el área molecular A_{SM} del gas que se adsorbió en la superficie se podría calcular el área específica según la ecuación A5 :

$$St = \frac{Wm N A_{SM}}{M} \quad \text{Ecuación A.5}$$

Donde S_t área total superficial ocupada.

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

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

N es el número de Avogadro 6.023×10^{23} moléculas /mol

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

$$S_e = \frac{S_t}{w} \quad \text{Ecuación A.6}$$

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

$$\delta(A) = 9.52 \left[\log \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ecuación A.7}$$

$$a - \delta = 9.52 \left[\log \left(\frac{P_0}{P} \right) \right]^{-1} \quad \text{Ecuación A.8}$$

Donde δ es el espesor de la capa de nitrógeno adsorbido

La curva generada con la derivada del volumen de poro adsorbido con respecto al radio proporciona la curva de distribución de tamaños de poro[179].

Apéndice B

En la reacción de 3 MT se verificó que no se esté operando en el reactor continuo con influencia de transferencia de masa, por lo tanto se calculó el valor teórico del índice de Mears (Me) y la energía de activación aparente (E_a). Para estos cálculos se relaciona la velocidad de reacción a determinados flujos, un tamaño de partícula y la temperatura de operación.

Índice de Mears

Para un reactor empacado en régimen diferencial, Mears propuso (Ecuación B.1) que si el valor de la relación (Ecuación B.1) es menor al 15 %, entonces no existe control por transferencia de masa interfacial (difusión externa):

$$Me = \frac{-r_A' \rho_b R_n}{k_c C_{Ab}} < 0.15 \quad \text{Ecuación B.1}$$

Donde:

Me es el índice de Mears

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

ρ_b es la densidad del lecho empacado

k_c es el coeficiente de transferencia de masa

C_{Ab} es la concentración de A

Para poder estimar el coeficiente de transferencia de masa se utilizó la correlación de Sherwood(Sh):

$$Sh = 0.6Re^{1/2}Sc^{1/3} \quad \text{Ecuación B.2}$$

Además, el número de Sh está definido como :

$$Sh = \frac{k_c d_p}{D_{AB}} \quad \text{Ecuación B.3}$$

El coeficiente de difusividad (D_{AB}) de 3 metil tiofeno en hidrogeno fue estimado por la correlación de Lennard-Jones.

Energía de activación (Ea)

La energía de activación se determinó experimentalmente efectuando la reacción a diferentes temperaturas. Se calculó el logaritmo natural de la ecuación de Arhenius obteniendo:

$$\ln k_A = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad \text{Ecuación B.4}$$

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

Resultados

En la Figura B.1 se muestra la variación de la temperatura y los flujos de H_2 para obtener la energía de activación donde no gobierna la transferencia de masa. La temperatura se varió desde 280-360 °C y los flujos de H_2 se variaron desde 25-75 cm^3/min .

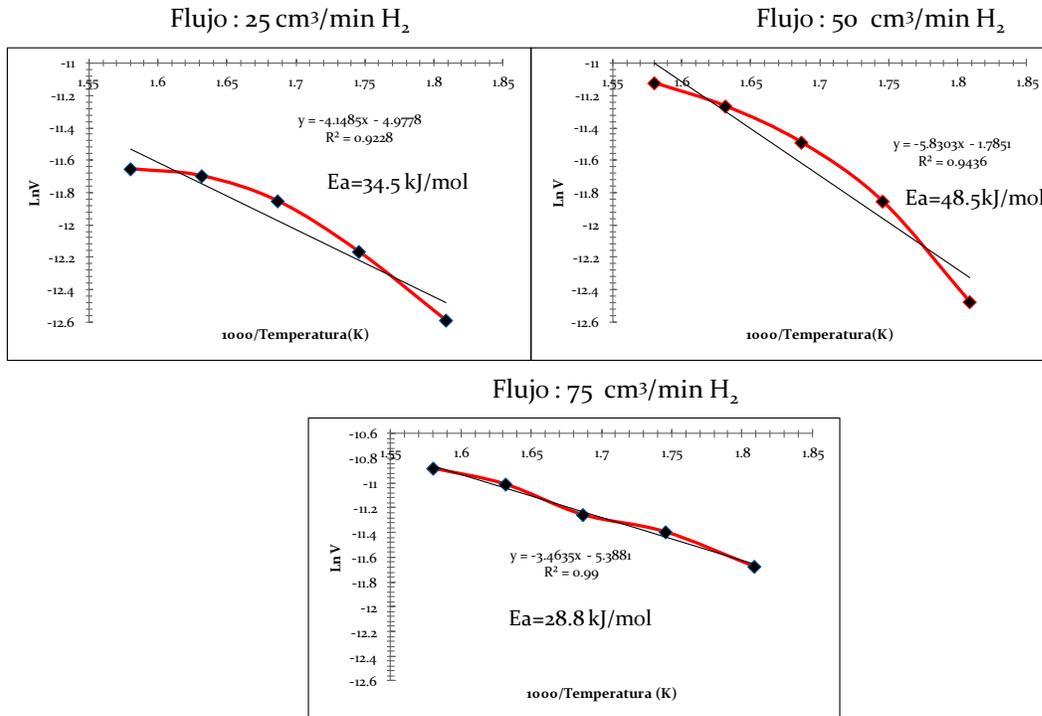


Figura B.1 Variación de flujo de H₂ y temperatura para la medición de la energía de activación

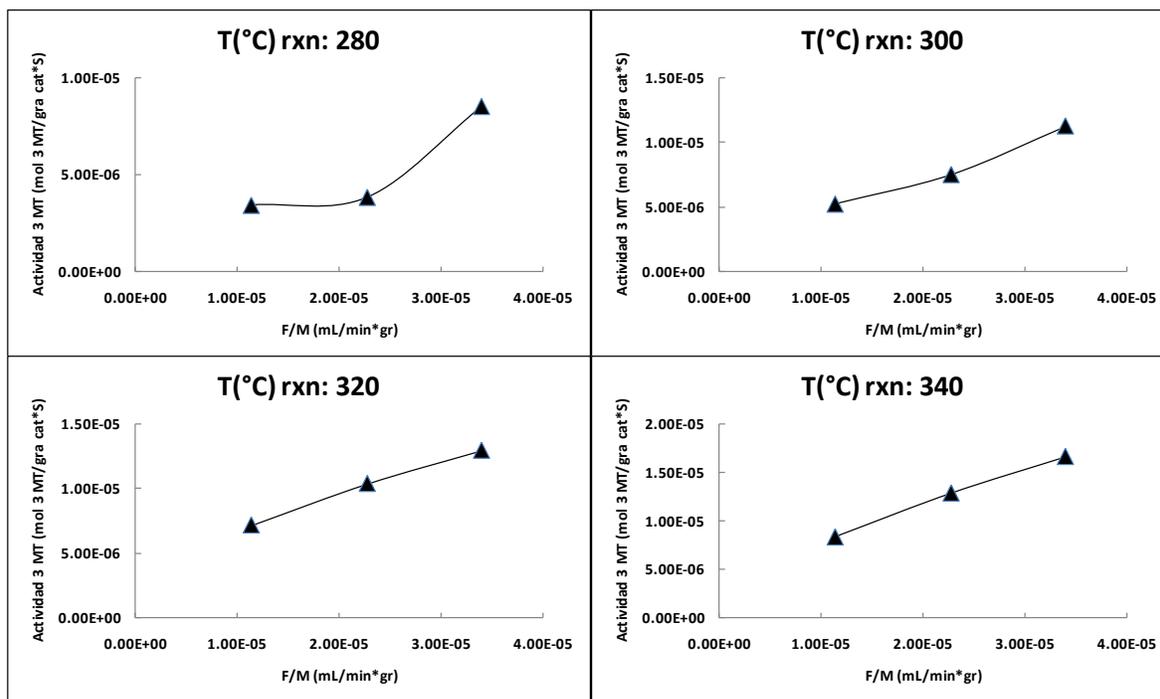
Con los resultados de flujo y temperatura se procedió a calcular el índice de Mears para las condiciones de flujo de 75 cm³/min de H₂ y 280 °C. En la tabla B.1 se muestra los resultados del cálculo.

Tabla B.1 Calculo de Índice de Mears.

Velocidad (cm ³ /min)	Velocidad(cm ³ /s)	Velocidad (cm/s)	T(K)
75.000	1.250	1.003	553.000
Re	Sc	Re ^{1/2}	Sc ^{1/3}
1.241	0.772	1.114	0.917
Sh	Kc	Velocidad reacción	Índice de Mear
0.613	50.513	851E ⁻⁶	0.071

En la Tabla B.1 se puede apreciar que a 75 cm³/min el índice de Mears está por debajo de 0.15 por lo que sí se opera con este flujo se estaría garantizando el trabajo en ausencia de efecto de transferencia de masa en la interfase (externa). Asimismo, la energía de activación de 28.8 KJ/mol está acorde a lo reportado en la literatura para la reacción de 3 MT[180].

Por otro lado, se graficó de F/M vs la velocidad de reacción a cada temperatura.



Velocidad de reacción Vs F/M

Figura B.2 Velocidad de reacción vs F/M

De acuerdo a los resultados de la Figura B.2, se sugiere que la reacción sigue controlándose por efectos difusivos. Por lo tanto, las velocidades de reacción no son intrínsecas sino aparentes.

Apéndice C

El espectro fotoelectrónico de rayos X del nivel Ni_{2p} para el catalizador de $NiWS/\gamma-Al_2O_3$ sulfurado a 673 K se presenta en la Figura C.1. Para la descomposición de las bandas correspondiente a NiS , $NiOx$ y $NiWS$ se utilizó los parametros reportados (Tabla C.1) en la literatura[130].

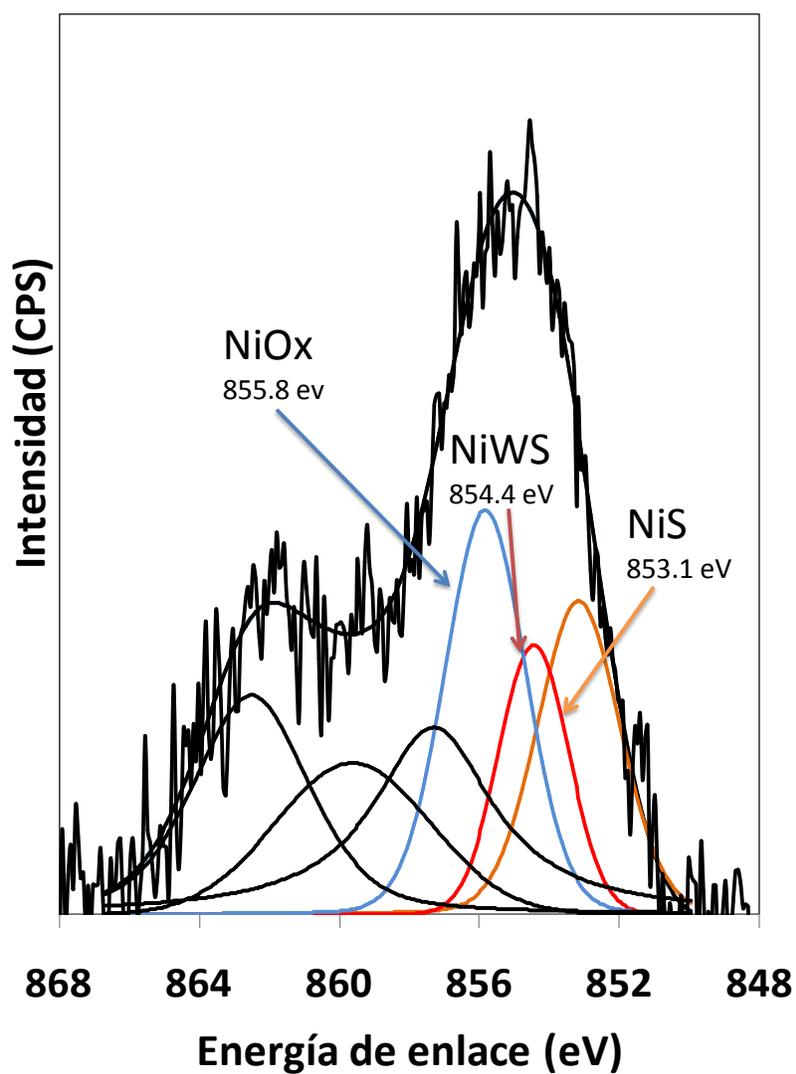


Figura C.1 Espectro fotoelectrónico de rayos X del nivel Ni_{2p} para el catalizador de $NiWS/\gamma-Al_2O_3$ sulfurado a 673 K

Tabla C.1: Parametros de descomposición XPS para el nivel de energía Ni2p3/2

Ni2p3/2	Energía de enlace(EE) +-0.2 Ev	Relación área de pico	FWHM*
NiOx			
Ni: Alta EE	855.6 (A)	(B)	2.8(C)
Ni: Baja EE	A+2.8	B x 0.22	C x 1.40
Satelite 1	A+6.2	B x 0.67	C x 1.28
Satelite 2	A+10.1	B x 0.11	C x 1.28
NiS			
Sulfuro de Ni	853.0(D)	(E)	2.0 (F)
Satelite 3	D+2.1	E x 0.60	F x 1.96
Satelite 4	D+6.2	E x 0.19	F x 1.60
Ni mixto			
NiWS	853.9 (G)	(H)	1.9(I)
Satelite 1	G + 2.8	H x0.18	I x 1.8
Satelite 2	G + 7.3	H x 0.26	I x 2.0