



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

# ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00065

Matricula: 209382150

EVALUACION CATALITICA EN  
HIDRODESULFURACION PROFUNDA DE  
MATERIALES Ni-W-S SOPORTADOS EN  
OXIDOS MIXTOS DE TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>

En México, D.F., se presentaron a las 12:00 horas del día 13 del mes de diciembre del año 2011 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ALFREDO GUEVARA LARA  
DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES  
DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: LUIS GERARDO WOOLFOLK FRIAS

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

## APROBAR

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



LUIS GERARDO WOOLFOLK FRIAS  
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA

PRESIDENTE

DR. ALFREDO GUEVARA LARA

VOCAL

DR. SERGIO ANTONIO GOMEZ TORRES

SECRETARIO

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES  
HEREDIA



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA  
UNIDAD IZTAPALAPA

---

**Evaluación catalítica en hidrodesulfuración  
profunda de materiales Ni-W-S soportados en  
óxidos mixtos de TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>**

---

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL GRADO ACADÉMICO DE  
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)  
PRESENTA

**I.Q. Luis Gerardo Woolfolk Frias**

**Asesor**

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

**Jurado:**

**Presidente: Dr. Alfredo Guevara Lara**

**Secretario: Dr. Sergio Gómez Torres**

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

*México, DF a 13 de diciembre de 2011*



CONACYT



CONSEJO SUPERIOR  
DE INVESTIGACIONES  
CIENTÍFICAS

Instituto De Catálisis Y Petroleoquímica

# AGRADECIMIENTOS

## Agradezco de corazón:

- A mi madre y a mi abuela porque me enseñaron a nunca bajar la cabeza; que todo se puede lograr si uno se lo propone.
- A mi padre, la única persona en este planeta que me entiende cuando siento ganas de hablar sobre cuestiones técnicas que a nadie más le interesan.
- A mis hermanos: Montserrat, Miguel Angel y Carlos Alberto. Porque sé que puedo contar con ellos en todo momento para lo que necesite.
- A mi amada Monserrat quien siempre está ahí, me levanta y me da ánimo o me regaña cuando más lo necesito.
- Al Dr. José Antonio de los Reyes, porque ha creído en mí desde el primer momento, me ha brindado amistad apoyo y confianza y porque ha sabido indicarme el camino por medio de esa crítica constructiva que lo caracteriza. Es un honor tener de asesor a una persona a quien se admira.
- Al Dr. Alfredo Guevara y al Dr. Sergio Gómez por sus atinados consejos y por la paciencia y dedicación que tuvieron en la revisión de este texto.
- A la Dra. Bárbara Pawelec por las facilidades brindadas durante mi inolvidable estancia en Madrid; por los consejos y la confianza que me brindó.
- Al equipo de Catálisis Ambiental e Ingeniería de Reacción de la UAMI, que siempre están dispuestos a ayudar en el laboratorio y a proporcionar la retroalimentación necesaria en una investigación de este tipo.
- Al Instituto de Catálisis y Petroleoquímica de Madrid, España. En especial al grupo de Energía y Química Sostenibles (EQS), por su disposición y atención durante mi estancia en dicha institución.
- A mis amigos más cercanos. Porque son un soporte esencial y porque han entendido mi ausencia en los eventos semanales.
- A CONACYT por la beca con número de registro 232097

# CONTENIDO

<b>AGRADECIMIENTOS</b>	<b>1</b>
<b>RESUMEN</b>	<b>5</b>
<b>CAPITULO UNO</b>	<b>7</b>
<b>1.1 INTRODUCCION</b>	<b>7</b>
1.1-1 HIDROTRATAMIENTO E HIDRODESULFURACIÓN	10
<b>1.2 ANTECEDENTES DE LA FASE ACTIVA</b>	<b>13</b>
1.2-1 PRECURSORES	13
1.2-2 MODELO NI-W-S	14
1.2-3 MÉTODO DE IMPREGNACIÓN	16
<b>1.3 SOPORTES</b>	<b>17</b>
1.3-1 ALÚMINA	18
1.3-2 ZIRCONIA	19
1.3-3 TITANIA	20
<b>1.4 SISTEMA NIW/TIO<sub>2</sub>-ZRO<sub>2</sub></b>	<b>21</b>
1.4-1 CATALIZADOR NIW	21
1.4-2 SOPORTE MIXTO TIO <sub>2</sub> -ZRO <sub>2</sub>	22
<b>1.5 CONCLUSIONES</b>	<b>23</b>
<b>1.6 HIPOTESIS</b>	<b>23</b>
<b>1.7 OBJETIVOS</b>	<b>24</b>
1.7-1 OBJETIVO GENERAL	24
1.7-2 OBJETIVOS PARTICULARES	24
<b>CAPITULO DOS</b>	<b>25</b>
<b>2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES</b>	<b>25</b>
<b>2.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES NIW</b>	<b>26</b>
<b>2.3 EVALUACION CATALÍTICA</b>	<b>27</b>
2.3-1 ACTIVACIÓN	27
2.3-2 REACCIÓN	27
2.3-3 ANÁLISIS	28
<b>2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES</b>	<b>30</b>
2.4-1 FISISORCIÓN DE N <sub>2</sub>	30
2.4-2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA)	30

2.4-3 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	30
2.4-4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Vis) (ERD)	30
2.4-5 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPD-NH3)	31
2.4-6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)	32
<b>CAPITULO TRES</b>	<b>33</b>
<b>3.1 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES</b>	<b>33</b>
3.1-1 FISORCIÓN DE N <sub>2</sub>	33
3.1-2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X	35
3.1-3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO	39
3.1-4 ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (UV-Vis)	42
3.1-5 DESORCIÓN DE AMONIACO A TEMPERATURA PROGRAMADA	44
3.1-6 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	47
<b>3.2 CONCLUSIONES</b>	<b>48</b>
<b>CAPITULO CUATRO</b>	<b>49</b>
<b>4.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NIW</b>	<b>49</b>
4.1-1 ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA UV-Vis (ERD UV-Vis)	49
4.1-2 REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	52
<b>4.2 CONCLUSIONES</b>	<b>58</b>
<b>CAPITULO CINCO</b>	<b>60</b>
<b>5.1 ACTIVIDAD CATALITICA</b>	<b>60</b>
<b>5.2 SELECTIVIDAD</b>	<b>63</b>
<b>5.3 RELACIÓN ENTRE ACTIVIDAD Y REDUCIBILIDAD</b>	<b>65</b>
<b>CAPITULO SEIS</b>	<b>67</b>
<b>6.1 CONCLUSIONES</b>	<b>67</b>
<b>6.2 REFERENCIAS</b>	<b>69</b>
<b>APENDICE UNO</b>	<b>72</b>
<b>SÍNTESIS SOL-GEL</b>	<b>72</b>

---

<b>APENDICE DOS</b>	<b>74</b>
ESPECTROFOTOMETRÍA DE REFLECTANCIA DIFUSA (BASES TEÓRICAS)	74
<b>APENDICE TRES</b>	<b>76</b>
CÁLCULOS PARA LA PREPARACIÓN DE SOPORTES SENCILLOS Y MIXTOS POR EL MÉTODO SOL-GEL	76
<b>APENDICE CUATRO</b>	<b>78</b>
CÁLCULOS PARA LA SÍNTESIS DE CATALIZADORES NiW POR EL MÉTODO DE HUMEDAD INCIPIENTE	78

## RESUMEN

Este trabajo se enfocó en el sistema de sulfuro de níquel-tungsteno soportado en óxidos mixtos de titania y zirconia. En primer lugar, se analizó el efecto de la relación Ti/Zr del soporte con el fin de evaluar la aportación del mismo a la actividad en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6 Dimetil dibenzo-tiofeno. También se varió el porcentaje másico de la fase activa para encontrar una relación entre este parámetro y la velocidad de reacción. Por último se compararon los resultados de reacción de las muestras sulfuradas sin calcinar con los de las muestras calcinadas a 400°C antes de la sulfuración.

Así, el objetivo del presente trabajo fue evaluar el desempeño catalítico de materiales Ni-W-S soportados en titania modificada por zirconia, para correlacionar estas propiedades con la actividad del catalizador en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6 dimetil-dibenzotiofeno.

La mayor velocidad de reacción por átomo de metal impregnado la presentaron indistintamente los catalizadores con 25% en peso de W soportados en el óxido mixto con 40% de Ti y 60% Zr, tanto calcinado como sin calcinación previa a la sulfuración. A partir de los datos de TPR, UV-Vis y TPD se pudo concluir que para que exista una sulfuración completa de tungsteno, la carga de metal no debe superar un valor crítico que implica la formación de especies de tungsteno que, al no estar en contacto directo con el soporte, no tienen la misma disponibilidad a ser sulfuradas; por otro lado, la carga no debe ser demasiado baja pues se requiere una mayor energía para pasar de la fase  $W^{4+}$  a  $W^{2+}$

Los soportes se sintetizaron por la vía sol-gel con tratamiento solvo-térmico a partir de precursores organometálicos. Los metales que componen la fase active se impregnaron de manera secuencial por el método de humedad incipiente.

Los soportes se caracterizaron con fisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis, termogravimetría, desorción de amoniaco a temperatura programada, y reducción a temperatura programada. Por su parte los catalizadores se sometieron a espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis y reducción a temperatura programada.

La tesis está dividida en seis capítulos. El primer capítulo ubicará al lector en el contexto del tema con una breve introducción, una revisión bibliográfica del sistema a estudiar y el planteamiento de los objetivos. En el segundo capítulo se detalla la

metodología empleada para cada prueba experimental. Los resultados de caracterización de los soportes sintetizados están expuestos en el tercer capítulo. En el cuarto capítulo de la tesis se explican los resultados de caracterización de los catalizadores NiW. En el capítulo cinco se discuten los resultados de actividad y selectividad y se menciona su relación con los datos de caracterización. Por último, en el capítulo seis se concluye el trabajo.

# CAPITULO UNO

## 1.1 INTRODUCCION

A través de los años el uso de combustibles fósiles, principalmente petróleo, ha alterado significativamente las propiedades químicas y físicas de la atmósfera. Esto ocurre en mayor medida en zonas industrializadas y de alta densidad demográfica, donde se generan grandes cantidades de partículas de materia (PM) y gases contaminantes; los principales efectos de estas emisiones son el deterioro de la salud, la lluvia acida y el daño irreversible al ecosistema.<sup>[1]</sup>

Por otro lado, en un estudio realizado por Stanislaus<sup>[2]</sup> se prevé que el 48% del crecimiento global de la demanda de fracciones de petróleo en los próximos 4 años se concentrará en combustibles de la fracción media, principalmente diesel .

Actualmente existe una tendencia mundial para cambiar los automóviles particulares de gasolina a vehículos impulsados por diesel<sup>[3]</sup>. Esto surge por diversas razones: Los motores diesel son de 25 a 40 % más eficientes que los de gasolina comparables<sup>[2,4]</sup>. En los motores a diesel la potencia se controla por la cantidad de combustible inyectado (calidad de la mezcla)<sup>[3]</sup>; el incremento en los costos de extracción y refinación de petróleos provoca que la gasolina sea cada vez más cara respecto al diesel y, en menor medida, la conciencia sobre el impacto ambiental cada vez es mayor, pues la combustión del diesel es más 'limpia' en el sentido de que emite menos CO<sub>2</sub>.<sup>[4]</sup>

En similitud con esta tendencia, el consumo de diesel en México aumentó 6 puntos porcentuales entre 1994 y 2006 en parte debido a la llegada de una mayor cantidad vehículos al país en 2005. La secretaria de energía prevé un incremento en la demanda de diesel aproximadamente de 2.7% anual. Mientras que en 2007 se produjeron en promedio 333,6 miles de barriles diarios (mbd), para 2017 la producción estimada de diesel será de 656.2 mbd<sup>[4]</sup> (Figura 1.1).

Debido al incremento mundial en la demanda de este combustible, fue necesario establecer normas que garantizaran la calidad del producto sin comprometer las capacidades de las plantas productoras.

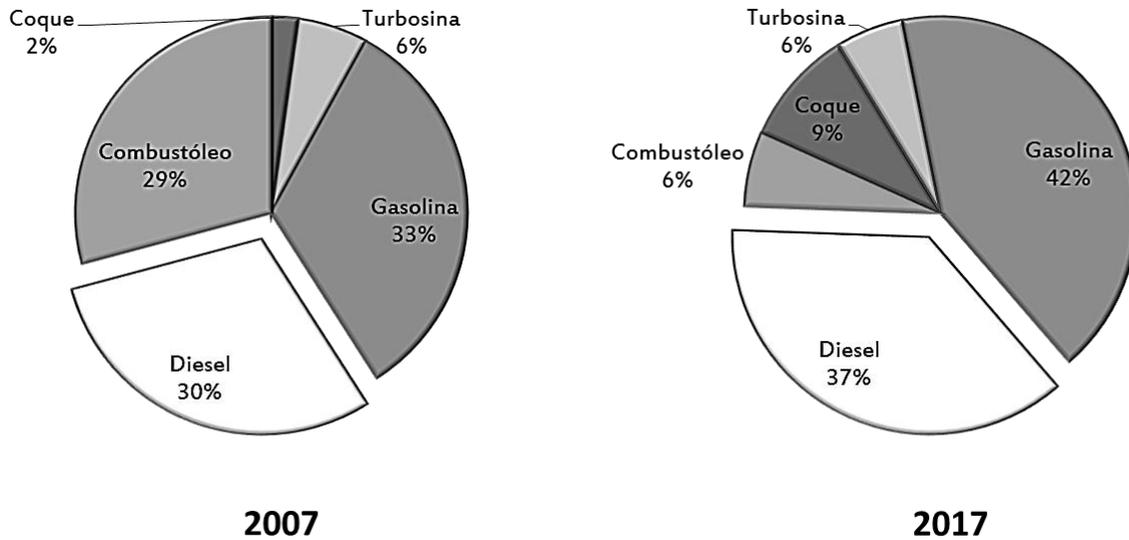


Figura 1.1 Evolución de la participación de petrolíferos en la producción nacional de combustibles<sup>[3]</sup>

En 1986, Weaver y Miller<sup>[5]</sup> señalaron que la presencia de compuestos azufrados y aromáticos era la principal fuente de emisiones contaminantes; a partir de esa década, se ha tenido una tendencia global de reducir los niveles de contenido de azufre a cada vez menos partes por millón. En los años noventa, se acordó en Estados Unidos de América reducir los niveles de 2000 a 500 ppm, después en 2000 y 2005 el máximo permisible fue de 350 ppm y 50 ppm respectivamente. Desde el 2006, la regulación en dicho país exige el uso de diesel de ultra bajo azufre (ULSD por sus siglas en inglés), que se refiere al diesel que contiene 15 ppm o menos<sup>[2]</sup>. En Suecia y Alemania existe una iniciativa desde el año 2000 para fomentar el uso de diesel que contiene entre 2 y 3 ppm de azufre.

En México la norma NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 (NOM-086) es la única referida a la calidad de los combustibles. Esta norma ha evolucionado y se derivó de la NOM-086-ECOL-1994, en la que se establecía el contenido de azufre en 500 ppm. En la Figura 1.2 se esquematizan las normas actuales para cada tipo de combustible, de acuerdo con la Secretaría de Energía, que se comercializan en México. Cabe señalar que existe diferencia en las exigencias ambientales de acuerdo con el núcleo urbano de que se trate. De tal forma que los productos expendidos en las zonas metropolitanas del DF, Monterrey y Guadalajara tienen niveles menores de tolerancia. Esto se explica por el mayor grado de contaminación de estas ciudades.

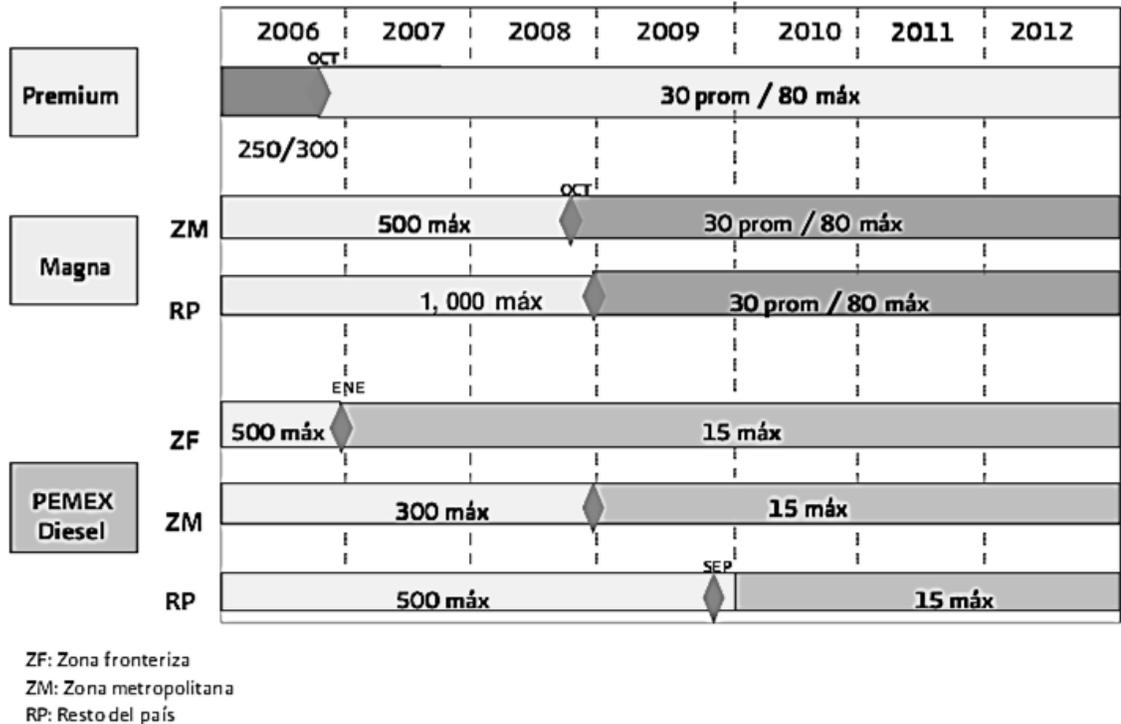


Figura 1.2 Especificaciones de contenido de azufre en gasolina y diesel NOM-086 (partes por millón)

El proceso de aplicación es lento en términos de que no se puede establecer una norma restrictiva si no se cuenta con la infraestructura necesaria para cumplirla, pues para lograr las especificaciones de calidad en gasolina y diesel establecidas en la NOM-86, PEMEX Refinación invertirá más de 500 mil millones de pesos entre 2008 y 2017 <sup>[3]</sup>.

Sin embargo, el problema se extiende más allá del tiempo y el dinero. De manera paralela a la legislación, se debe contar con un desarrollo tecnológico capaz de abarcar los lineamientos de la misma. La implementación de la legislación sobre los niveles de azufre en el combustible conlleva una aceleración en el desarrollo de materiales catalíticos. La Figura 1.3 muestra la evolución de la norma norteamericana relativa al contenido de azufre en el diesel para el periodo 1980-2010<sup>[6]</sup> Es notoria la disminución en la concentración de azufre, que paso de 2000 ppm a 10 ppm. Por otro lado, se indica la actividad relativa de los catalizadores de HDS para lograr dichos valores

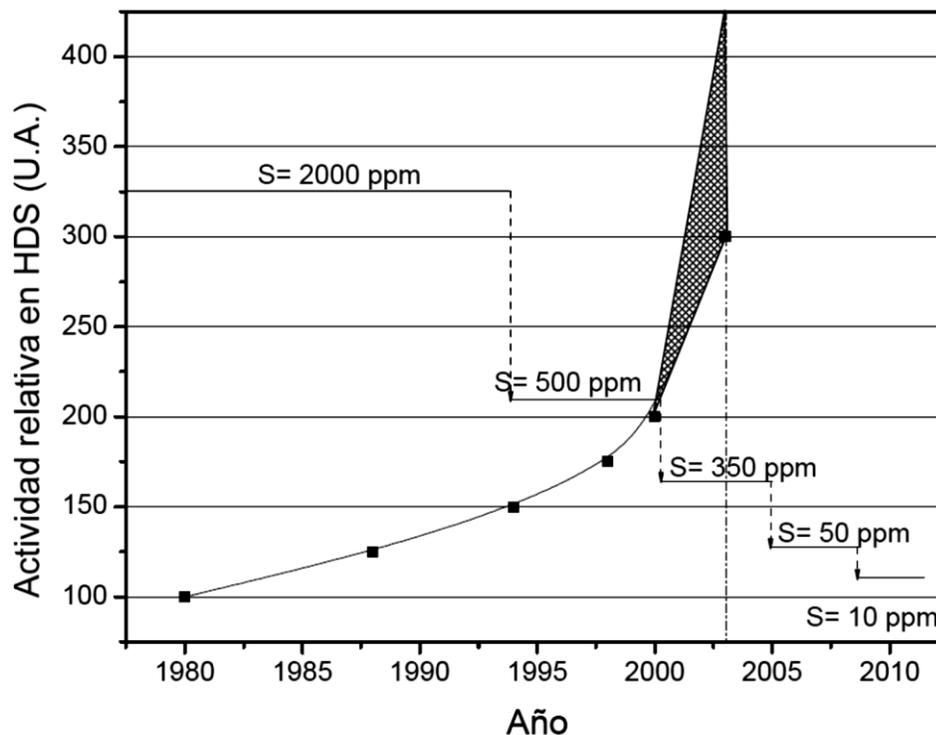


Figura 1.3 Evolución en las normas ambientales comparado con el avance en catálisis

Antes de 1995, este desarrollo era prácticamente lineal debido a la flexibilidad que presentaba la legislación. Para el último periodo, 2000-2010, se proyectaba un incremento de más del 100% de la actividad en HDS de los catalizadores. Es relevante resaltar que esta proyección es del fabricante de catalizadores Criterion.

### 1.1-1 Hidrotratamiento e Hidrodesulfuración

Hidrotratamiento se refiere a una variedad de procesos de hidrogenación catalítica en los que se saturan hidrocarburos insaturados o se remueve cualquier átomo que no es hidrógeno o carbono (también llamado heteroátomo) de moléculas presentes en una corriente de petróleo. En conjunto con el hidrotratamiento pueden ocurrir transformaciones de moléculas grandes de hidrocarburo en compuestos más pequeños y con menor punto de ebullición. Estas reacciones son también llamadas de hidrocracking (HCR) y son deseadas en ciertos procesos. La necesidad de incluir etapas de hidrotratamiento en un proceso de refinación ha venido creciendo como resultado de la disminución en la disponibilidad de las fracciones más ligeras, que generalmente contienen menos contaminantes, además de las normativas ambientales mencionadas con anterioridad.

La hidrodesulfuración (HDS) es la reacción de hidrotratamiento más importante. Consiste en la remoción de compuestos azufrados de fracciones de combustible que son los precursores del óxido de azufre además de que envenenan a los metales de transición presentes en otras etapas del refinamiento. En esta reacción se rompen selectivamente las moléculas orgánicas que contienen al heteroátomo para formar hidrocarburos (cuyo punto de ebullición se mantiene en la mayoría de los casos) y  $H_2S$ . Los catalizadores comerciales para hidrodesulfuración de cortes medios de petróleo consisten en sulfuros de metales de transición como molibdeno o tungsteno (de 8% a 25% en peso) promovidos por cobalto o níquel (2% a 4 % en peso) soportados en  $\gamma$ -alúmina.

En el diesel, el azufre se encuentra presente como una mezcla de compuestos de diferente peso molecular ( $C_9 - C_{16}$ ) y diferente reactividad que dependen del origen del petróleo. En general, se puede clasificar a estos compuestos en benzotiofenos (BT), Dibenzotiofenos (DBT), alquil-dibenzotiofenos (ADBT) y dialquil-dibenzotiofenos (DADBT). El punto de ebullición de estas moléculas va de 225 °C a 366 °C y su reactividad va en el orden  $BT > DBT > MDBT > DMDBT$ . Para lograr una desulfuración ultraprofunda es necesario remover las moléculas menos reactivas como los DADBTs. El compuesto más refractario en las cargas de diesel es el 4,6 dimetil dibenzotiofeno (4,6 DMDBT)<sup>[7]</sup>. La baja actividad de esta molécula se debe principalmente al efecto estérico de los grupos alquil contiguos al átomo de azufre<sup>[7,8]</sup>; sin embargo, no se descarta la posible contribución de un efecto inductivo. En la Figura 1.5 se ilustra una representación de esta molécula, donde se aprecia la proximidad de los sustituyentes metil al heteroátomo.

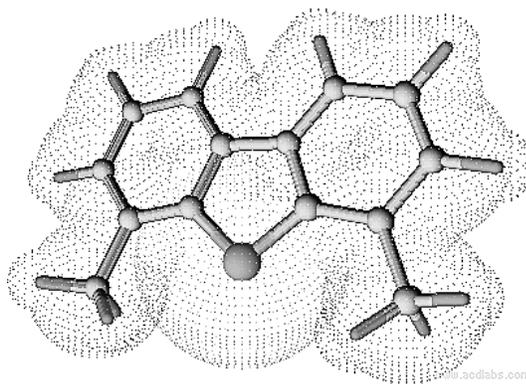


Figura 1.4 Molécula de 4,6 DMDBT

Actualmente existen diferentes propuestas de rutas de reacción para la hidrodesulfuración de tiofenos basadas en los productos obtenidos (biciclohexil, estireno, butadieno, etc.) así como su composición. Para la desulfuración asistida por hidrógeno de la familia de dibenzotiofenos, las más aceptadas son dos: La desulfuración directa (DDS) que consiste en la adsorción del heteroátomo sobre un sitio activo seguido de la sustitución del mismo por dos hidrógenos, formando como

producto un bifenilo, y la hidrogenación catalítica (HYD) de los anillos bencénicos de la molécula que debilitan el enlace S-C, favoreciendo la remoción del azufre; esta última ruta da como productos ciclohexiles y fenil-ciclohexiles. No obstante, existe una gran probabilidad de que exista una hidrogenación parcial previa al rompimiento del enlace C-S, incluso para la ruta de desulfuración directa, así como la formación de intermediarios sulfuro-hidrogenados formados en vías paralelas<sup>[9]</sup>. En la vía DDS, la adsorción del compuesto azufrado es por medio del átomo de azufre y ocurre en una vacante de S en el borde del sulfuro de molibdeno/tungsteno que podría estar causada por la presencia del promotor. En la Figura 1.5 se presentan las dos rutas de reacción para el 4,6 DMDBT.

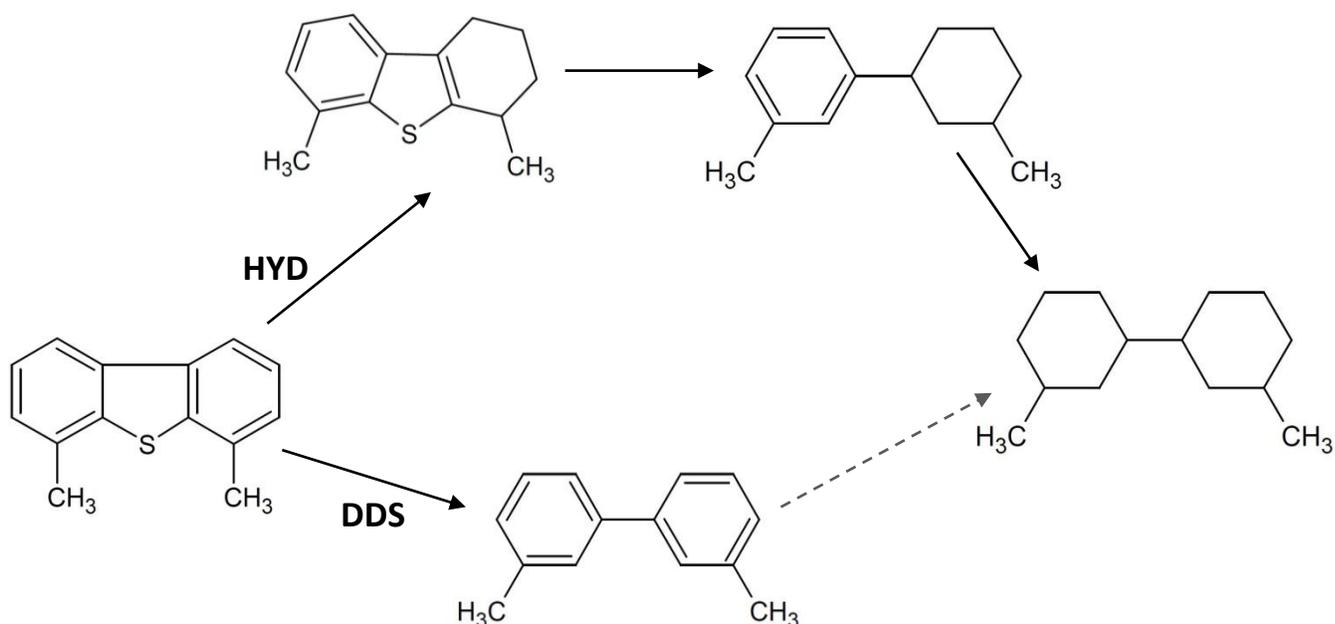


Figura 1.5 Mecanismo de reacción para las dos vías de hidrodeshulfuración de 4,6 DMDBT

Con base en la relación entre selectividad y nivel de apilamiento, Chianelli et. al.<sup>[10]</sup> propusieron un modelo para los catalizadores de sulfuro de molibdeno que incluye dos sitios activos para la hidrodeshulfuración. Los átomos que se encuentran en las aristas del cristal son llamados sitios rim (filo, canto) y en ellos se lleva a cabo tanto la hidrogenación como la desulfuración; por su parte, los sitios edge (borde, orilla) ubicados en los planos perpendiculares a la base del cristal, solo desulfuran. En un trabajo publicado por Vrinat y col.<sup>[11]</sup> se discute este punto al revelar la existencia de un solo sitio para la disociación del hidrogeno y la adsorción de la molécula azufrada.

## 1.2 ANTECEDENTES DE LA FASE ACTIVA

La fase activa en un catalizador heterogéneo es generalmente un metal que se encuentra distribuido en una superficie extensa formada por el soporte y que cumple con el principio de Sabatier, es decir, que la energía entre el adsorbato y el metal no debe ser tan fuerte como para formar un enlace difícil de romper ni tan débil que no logre debilitar un enlace<sup>[12]</sup>. Por consiguiente, es importante controlar la síntesis de un catalizador soportado. Varios factores están involucrados en dicha síntesis, como la naturaleza del soporte y de las fases activas, así como los precursores de estos últimos y las condiciones de toda la síntesis. Primeramente nos enfocaremos en los aspectos relativos a los compuestos precursores de las fases activas

### 1.2-1 Precursores

El precursor de tungsteno o molibdeno suele ser un polioxometalato de amonio que en solución acuosa forma un isopolianión. En el caso particular del tungsteno, la sal más utilizada es el metatungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ . Este compuesto tiene la peculiaridad de que al ponerlo en contacto con el agua, el ión metatungstato  $(\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40})^{6-}$  mantiene su estructura tipo Keggin (Figura 1.6) salvo que se modifique el pH de la solución<sup>[13,14]</sup>.

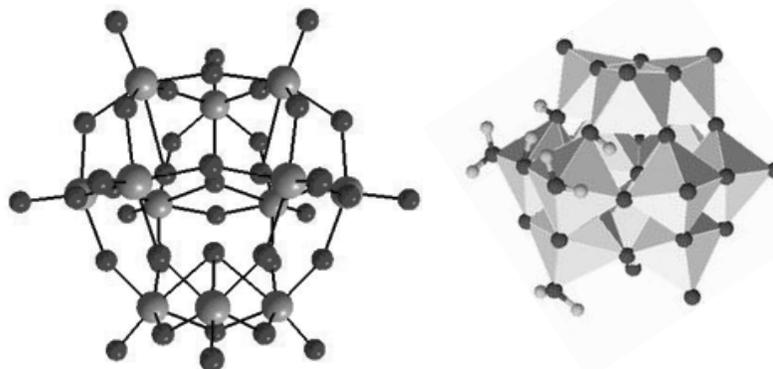


Figura 1.6 Estructura tipo Keggin del ion metatungstato

Tras la impregnación del soporte, se calcina a más de 450 °C para obtener pequeños cristales de trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ ) que posteriormente son sometidos a un proceso de sulfuración a temperaturas cercanas a 400 °C. Esto se deriva en la formación de laminillas de sulfuro de tungsteno del orden de 5 nm, como la mostrada en la Figura 1.7. El sulfuro de tungsteno tiene una estructura cristalina hexagonal empacada hcp y, dependiendo de la interacción entre este compuesto y el soporte, se pueden formar laminillas bidimensionales o estructuras con un mayor nivel de apilamiento.

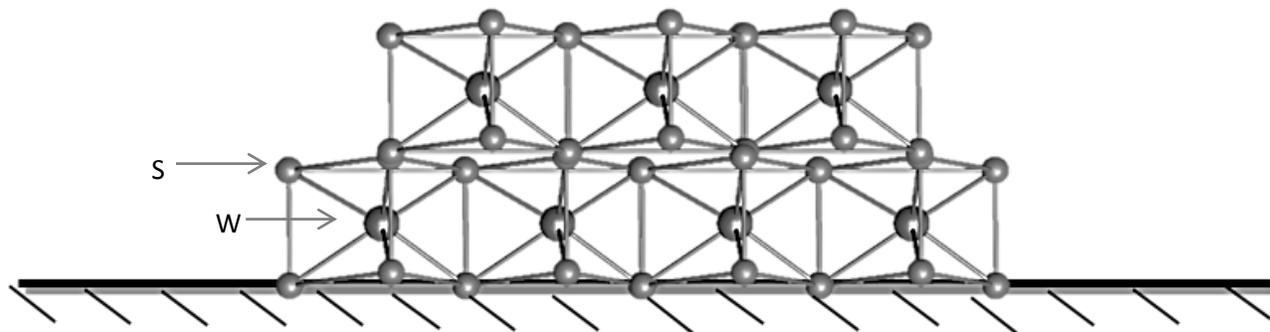


Figura 1.7 Arreglo cristalino de  $WS_2$  soportado

Vermaire y col.<sup>[15]</sup> resaltan el papel que juega el soporte elegido en la formación de las especies adsorbidas de tungsteno al momento de la impregnación. Ellos señalan que al impregnar una sal como el metatungstato de amonio sobre alúmina, se forman únicamente especies amorfas de tungsteno tetraédricamente coordinadas; mientras que al impregnar sobre titania se observa la formación de cristallitos asignados a especies  $WO_2$  estabilizados por la similitud estructural que comparten con la titania.

Existe una gran variedad de sales de Ni o Co utilizadas como precursores del promotor, entre las que destacan los sulfatos y nitratos por su asequibilidad y solubilidad. Estos elementos no deben formar una estructura por sí mismos sobre la superficie del soporte, ya que los sulfuros de níquel y cobalto no son activos en HDS. Este tema se detallará en la próxima sección.

Al paso de los años se han generado diversos modelos que pretenden explicar la distribución de la fase activa sobre el sustrato. Entre ellos, el modelo Ni-W-S o Co-Mo-S es el que mejor se ajusta al comportamiento observado.

### 1.2-2 Modelo Ni-W-S

Diversos estudios<sup>[9,16,17]</sup> han demostrado que la fase activa del catalizador se encuentra en ciertos puntos en los bordes de un cristal de  $MoS_2$  o  $WS_2$  que han sido modificados por Ni o Co. Este cristal suele ser bidimensional y las concentraciones del promotor varían entre un cristal y otro.

Como ya se mencionó, los cristales de la fase activa tienen estructura hexagonal y en los bordes dichos cristales se encuentra el promotor unido al azufre y al molibdeno o tungsteno. A esta unión se le conoce como fase Co-Mo-S, Ni-Mo-S y Ni-W-S según sea el caso. En la Figura 1.8 se muestra una adaptación de las especies presentes en un catalizador Co-Mo-S soportado en alúmina<sup>[9]</sup>.

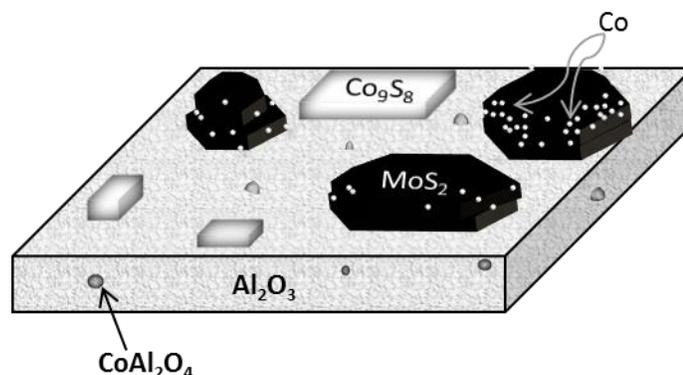


Figura 1.8 Distribución de especies en un catalizador Co-Mo-S/  $Al_2O_3$ .

En un sistema Co-Mo-S sobre alúmina, el cobalto puede estar presente como una o más de las siguientes fases, donde  $Co:Al_2O_3$  y  $Co_9S_8$  no tienen papel catalítico <sup>[9]</sup>:

- **$CoAl_2O_4$**  – Esta especie se forma a partir de los átomos de cobalto que migran al interior de la red de alúmina. (está relacionada con una alta temperatura de calcinación)
- **$Co_9S_8$**  El sulfuro de cobalto es el producto de una débil interacción del promotor con los cristales de  $MoS_2$ .
- **Co-Mo-S** Fase activa

Con estudios de caracterización como espectroscopia y absorción de rayos X (EXAFS, XPS) se han podido identificar las distintas especies formadas en la superficie del catalizador así como su estado de oxidación. Gracias a estos resultados, hoy sabemos que el molibdeno mantiene su estado de oxidación  $Mo^{4+}$  ante la presencia de un promotor; sin embargo, pueden coexistir especies  $Mo^{5+}$  y  $Mo^{6+}$  asociadas a oxisulfuros y óxidos debido a la sulfuración incompleta de la fase activa <sup>[10]</sup>.

En un catalizador Ni-W sobre alúmina las especies presentes son: La fase NiWS, de estructura similar a la fase CoMoS mencionada previamente; la fase segregada de níquel sulfurado, NiS; y el aluminato de níquel,  $NiAlO_4$  <sup>[18, 19]</sup>. Debido a que el enlace W-O es más fuerte que Mo-O, se requiere una temperatura y/o una presión mayor para lograr la fase  $WS_2$  comparado con las condiciones de sulfuración de  $MoS_2$ . Esta dificultad en la sulfuración lleva a la formación de intermediarios del tipo  $WO_xS_y$  que son menos activos en HDS que la fase completamente sulfurada <sup>[19]</sup>.

En 2003, Vradman y colaboradores <sup>[20]</sup> encontraron por medio de microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) que la actividad de un catalizador de sulfuro de tungsteno soportado en sílica mesoporosa aumentaba a medida que las láminas del mismo eran más cortas. El

autor adjudico este comportamiento a la formación de un mayor número de bordes. El hidrógeno debe estar adsorbido en un sitio cercano para hidrogenar la molécula mientras esta adsorbida y así llevar a cabo la hidrodesulfuración. Por ello es importante maximizar la cantidad de sitios activos en un cristal de NiWS.

De manera global, los factores fundamentales que están involucrados en un desempeño deseable, para un catalizador NiW<sup>[19]</sup>, son:

- La **dispersión** de los cristales de WS<sub>2</sub> sobre la superficie del catalizador.
- El **grado de sulfuración** que alcanza el tungsteno durante la activación del catalizador.
- La proporción de Ni impregnado que está en contacto con las láminas de WS<sub>2</sub> formando **la fase deseada NiWS**

En el presente trabajo se mencionan algunos estudios realizados con molibdeno debido a que los resultados de los mismos resultan un punto de partida para discutir las características de los catalizadores de tungsteno<sup>[16,19]</sup>.

### *1.2-3 Método de impregnación*

Un problema que se presenta al momento de sulfurar los catalizadores, es la formación de sulfuro de níquel o cobalto en la superficie del catalizador; causada por una baja interacción entre la fase activa y el promotor. Para evitar esta fase, varios autores<sup>[19,21-25]</sup> han sugerido el método de impregnación asistida por un agente quelante, es decir, un compuesto orgánico que module el proceso de sulfuración. Los más utilizados son ácido ciclohexen-dinitrilo tetra-acético (CyDTA), ácido cítrico y ácido etilen-diamino tetra-acético (EDTA). Koizumi y col. estudiaron el efecto de usar CyDTA como quelante para preparar catalizadores Ni-W sobre SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[23]</sup> y encontraron, por medio de HRTEM, que la mejora en actividad de los mismos está relacionada con un mayor apilamiento de la fase NiWS y una disminución en el tamaño del plano basal del cristal de WS<sub>2</sub>. Huifeng Li y col.<sup>[25]</sup> estudiaron un sistema similar usando ácido cítrico como quelante de un catalizador NiW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; por medio de oxidación a temperatura programada y técnicas espectroscópicas, llegaron a la conclusión de que la fase NiWS presenta una estructura más activa en la hidrodesulfuración de 4,6 dimetil dibenzotiofeno debido a la formación de especies carbonosas que impiden una alta interacción entre el metal y el soporte, dando como resultado un mayor apilamiento.

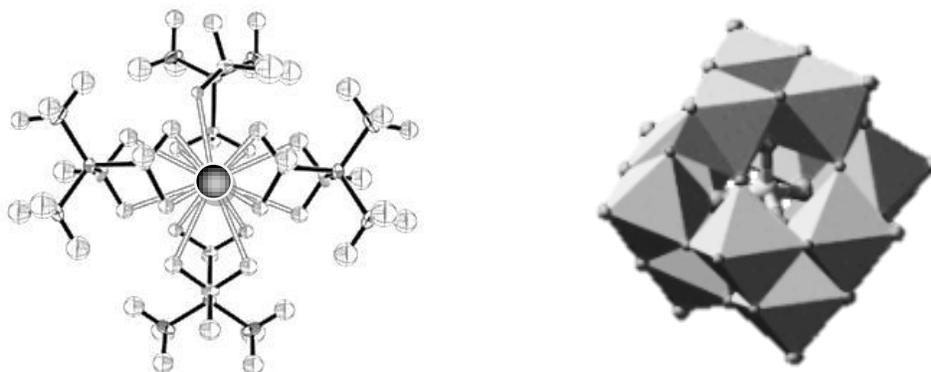


Figura 1.9 (a) Complejo formado por un metal rodeado de moléculas orgánicas (Quelante); (b) Átomo metálico rodeado por una estructura tipo Keggin de W o Mo (Heteropolianión).

Por otro lado, como alternativa a los compuestos quelantes, existen los llamados heteropolicompuestos que son moléculas de alto peso molecular en las que un ion metálico se encuentra inscrito en un arreglo inorgánico, que conserva su estructura semicristalina y alto peso molecular, estando en solución acuosa<sup>[26]</sup>. Generalmente son representados por la fórmula  $H_3XM_{12}O_{40}$  (donde M puede ser W o Mo y X representa P, As, Si, Ge, B u otros). Uno de los heteropolianiones más utilizados es aquel que se puede representar por la fórmula  $XM_{12}O_{40}$ , a estos compuestos se le conoce como compuestos con estructura tipo Keggin.<sup>[26-28]</sup>

### 1.3 SOPORTES

El soporte o sustrato es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa de un catalizador y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. En la reacción de hidrodesulfuración, el soporte tiene un papel significativo. Topsøe afirma que la elección del soporte es importante para una buena dispersión de la fase activa, esto es, un mejor acomodo de las estructuras tipo  $MoS_2$  que se refleja en una mejor actividad catalítica<sup>[9]</sup>. Según su fuerza, la interacción de la fase CoMoS con el soporte se puede clasificar como tipo I y tipo II (Figura 1.9)<sup>[9]</sup>. En principio, se requiere una estructura con interacción suficientemente fuerte para asegurar una buena dispersión de la fase activa así como su estabilidad térmica, pero que no sea tal que se comprometa la disponibilidad de la misma a llevar a cabo la reacción. Una alta interacción entre esta fase activa y el soporte implica una mejor dispersión, mayor estabilidad durante la operación y una fácil redispersión durante la regeneración, sin embargo las estructuras formadas son menos reactivas. Por otro lado, en soportes que presentan baja interacción entre la fase activa y el soporte, la actividad puede ser mayor.<sup>[29,30]</sup>

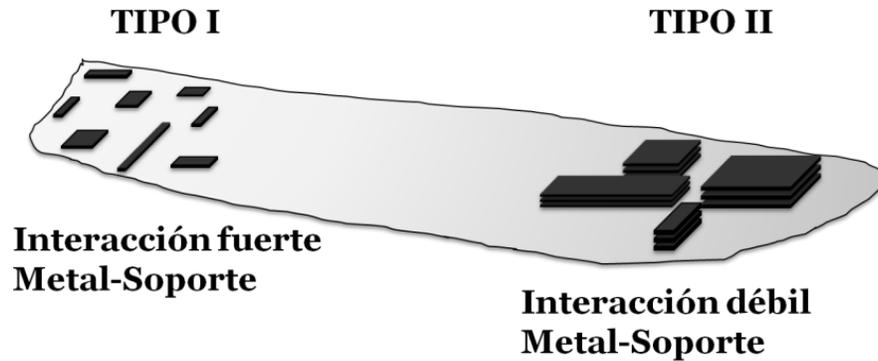


Figura 1.10 Tipos de interacción metal soporte

Las características de estos soportes dependen del método de preparación, así como de las condiciones bajo las cuales se llevó a cabo la misma. Los soportes industriales de HDT se fabrican a partir de compuestos minerales como el hidróxido de aluminio y generalmente se utiliza la precipitación en medio alcalino. A nivel laboratorio, se han investigado otras alternativas para la producción de soportes y entre estas destaca el método de coprecipitación y el de sol-gel, con diversas variantes. Este último permite obtener materiales de alta pureza en condiciones relativamente suaves de T y P; sin embargo, aún no es una alternativa viable para producir cantidades industriales debido al elevado costo de la materia prima requerida.

### 1.3-1 Alúmina

El óxido de aluminio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) está presente en una gran variedad de fases, mas sólo una de ellas tiene propiedades de interés para los sistemas catalíticos: la fase  $\gamma$ . La  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  también llamada alúmina de transición, es un material microcristalino representado como  $\text{Al}_2\text{O}_{(3-x)}(\text{OH})_{2x}$  donde x va de 0 a 0.8. Es un material térmica y estructuralmente estable con un bajo costo relativo y sobresalientes propiedades texturales y mecánicas. Esta deficiencia en su cristalinidad y estabilidad estructural, se debe a que los enlaces en la alúmina no son puramente iónicos, el ion óxido presenta una polarización parcial que genera enlaces covalentes. En presencia de un metal como el magnesio, la  $\gamma$ -alúmina puede formar la fase espinela, una estructura cúbica donde el segundo metal ocupa los sitios octaédricos de la red <sup>[14,30-32]</sup>.

El área específica depende del método de obtención variando de 100 a 600  $\text{m}^2/\text{g}$ . La mayoría de estos compuestos se preparan por descomposición térmica de un hidróxido de aluminio. Cuando se trata de la descomposición de boehmita gelatinosa ( $\text{AlO}(\text{OH})$ ), el cambio ocurre alrededor de 300°C y el resultado es un óxido de aluminio de gran área superficial con un patrón de difracción indefinido. Otros métodos de preparación incluyen el intercambio térmico

(roasting) de un precursor como el cloruro de aluminio  $\text{AlCl}_3$  y la calcinación de sulfato de amonio aluminio ( $\text{AlH}_7\text{NO}_8\text{S}_2$ ).

La alúmina ha sido el soporte más estudiado para las reacciones de hidrotratamiento, en especial para hidrodesulfuración. Su principal función es dispersar y estabilizar la fase activa, al mismo tiempo que disminuye la cantidad de metal requerido, gracias a su elevada área superficial. Ahora se sabe que existe cierta interacción entre la alúmina y la fase activa, y que ésta tiene un efecto negativo sobre la actividad. Este efecto es debido a diferentes factores; por un lado, el grado de sulfuración disminuye por causa de las especies W-O-Al o Mo-O-Al de baja reactividad; por otro lado, existe afinidad entre el promotor y los sitios tetraédricos del soporte. Esto provoca que parte de la carga de Ni o Co se pierda en la matriz del soporte.<sup>[23, 33,34]</sup>

El galio es un elemento estudiado recientemente en la UAM Iztapalapa como aditivo por su afinidad a los sitios tetraédricos de la alúmina<sup>[33,34]</sup>. Este fenómeno impide que se pierda promotor en la red cristalina del soporte y sea aprovechado para la reacción. Los resultados muestran mayor actividad para todas las reacciones de hidrodesulfuración. Empero, aún con la adición de galio, el tungsteno tiene interacción relativamente fuerte con el soporte y por medio de análisis XPS, Díaz de León y col.<sup>[33]</sup> ha podido calcular que más del 30% de  $\text{WO}_x$  presente después de la calcinación no se puede sulfurar.

### 1.3-2 Zirconia

El óxido de zirconio tiene un punto de fusión de ca.  $2700^\circ\text{C}$  y presenta cuatro fases cristalinas en estado puro: monoclinica, tetragonal, ortorrómbica y cubica tipo fluorita<sup>[14]</sup>. Algunas propiedades de este óxido son, la resistencia al choque térmico, la baja solubilidad en ácidos (solo es soluble en HF y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  caliente) y tenacidad alta.

Al usar un contenido similar de molibdeno por  $\text{nm}^2$ , un catalizador soportado en zirconia presenta una actividad hasta 5 veces mayor, en hidrodesulfuración, que su homólogo soportado en alúmina.<sup>[30]</sup> La mayor desventaja que presenta este material es su reducida área superficial.

Con el fin de integrar los aspectos favorables de los materiales óxidos, se han realizado numerosas investigaciones enfocadas en la elaboración de compuestos mixtos. Al usar un catalizador de molibdeno promovido por Ni o Co soportado en alúmina modificada por zirconia, se logra una actividad mayor en hidrodesulfuración de tiofeno, dibenzo-tiofeno, 4,6 DMDBT e incluso en cargas reales. Por medio de técnicas espectroscópicas se puede concluir que este aumento en actividad es debido a que el zirconio tiene una influencia positiva en la reducibilidad de la fase activa así como en su dispersión. Gutiérrez y col.<sup>[35]</sup> trabajaron con sílica mesoporosa modificada por  $\text{ZrO}_2$  y encontraron una relación directa entre la cantidad de zirconia y la

dispersión de los cristales de  $\text{MoS}_2$ . Estas propiedades son atribuidas a una disminución en la interacción metal-soporte con respecto a la que presenta la alúmina. Para este sistema, la composición equimolar es la que exhibe la máxima actividad en HDS y HYD, de acuerdo a lo reportado por Dhar et. al.<sup>[36]</sup>

### 1.3-3 Titania

La titania o dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) es un mineral que posee una dureza media (6 en la escala de Mohs) y es muy resistente al ataque químico. Posee reducidas propiedades texturales ( $S_{\text{BET}} \sim 50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) y su punto de fusión es  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$ ; presenta tres fases cristalinas<sup>[14,30,32]</sup>:

- Anatasa- Tetragonal,
- Brookita- Ortorrómbica
- Rutilo- Tetragonal, es la fase más estable a presión ambiental a cualquier temperatura.

Las propiedades superficiales de la titania, tales como su capacidad para dispersar la fase activa y la interacción que presenta con la misma, la convierten en un potencial sustituto de los soportes usados en la actualidad; sin embargo, las reducidas propiedades texturales son un factor en contra.

Vermaire y col.<sup>[15]</sup> estudiaron las diferencias en la reducción de especies de tungsteno soportadas en alúmina y en titania. Ellos encuentran que sobre alúmina, la reducción se lleva a cabo en una etapa, mientras que en el soporte de titania, la reducción ocurre a menor temperatura y sucede en dos etapas. Este comportamiento lo atribuyen a la similitud del óxido de tungsteno con el soporte. Para el caso de la alúmina, existe una interacción fuerte que dificulta la reducción; mientras que la similitud del óxido de titanio con la especie intermediaria  $\text{WO}_2$ , hacen que este soporte asista la reducción secuencial del óxido de tungsteno. Damyanova y col.<sup>[37]</sup> encontraron un efecto similar en un catalizador de molibdeno soportado en alúmina-titania. Ellos demuestran, por medio de reducción a temperatura programada, que al agregar titania al soporte la reducción del molibdeno se lleva a cabo en dos etapas. Ellos aseguran que este fenómeno se atribuye a un efecto promotor de la titania en la reducción de Mo.

Algunas de las ventajas de agregar titania a un soporte de alúmina, en reacciones de hidrodesulfuración, son: favorece la formación de la fase NiWS al disminuir la cantidad de sitios ácidos fuertes, lo cual se refleja en una interacción metal soporte más débil; aumenta la cantidad de especies octaédricas de W, lo que facilita su sulfuración; se forman fases menos propensas a la desactivación. Todas estas cualidades resultan en una mayor velocidad de reacción<sup>[27,28,30]</sup>.

## 1.4 SISTEMA NIW/TIO<sub>2</sub>-ZRO<sub>2</sub>

### 1.4-1 Catalizador NiW

Los catalizadores activos en la hidrodesulfuración, son aquellos sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel o cobalto. El metal elegido generalmente es molibdeno, debido a su bajo costo relativo y su facilidad de sulfuración comparado con el tungsteno; Vradman y col.<sup>[20]</sup> asegura que el número de conversión (TON) de un catalizador de Mo lo hace más eficiente que un catalizador de W; por su parte Kabe et al.<sup>[38]</sup>, en un estudio cinético sobre el efecto inhibitor de H<sub>2</sub>S, encontró que el tungsteno es más susceptible a la inhibición que el molibdeno. Sin embargo, el tungsteno presenta mayor actividad hidrogenante<sup>[15]</sup>. Esto es importante debido a que las moléculas más refractarias suelen presentar algún impedimento estérico, el cual requiere una hidrogenación previa que permita la remoción del átomo de azufre. En estudios realizados sobre alúmina, se ha encontrado que el tungsteno impregnado forma una monocapa de especies heterogéneas que varían su acidez y que al incrementar el contenido de W, la especie predominante es WO<sub>3</sub><sup>[13]</sup>. La baja sulfurabilidad de las especies W-O-Al es un problema que ha llevado a la búsqueda de alternativas de síntesis, pues la actividad está fuertemente influenciada por este parámetro<sup>[19,33]</sup>.

Como promotor, el Ni es superior al Co debido a que disminuye notablemente el calor de adsorción del sulfuro de hidrógeno y por ende, la inhibición de este gas al aumentar su presión parcial<sup>[39]</sup>. Además, el níquel presenta una mayor contribución a la reacción de hidrodesulfuración debido a su mayor capacidad para hidrogenar que el cobalto<sup>[40]</sup>. Zuo et. al.<sup>[18]</sup>, por su parte, aseguran que la presencia de níquel aumenta la densidad electrónica de los átomos de azufre, lo que favorece la formación de sitios tipo Brønsted y aumenta en un 20% la sulfurabilidad de tungsteno

Para determinar la relación de níquel/tungsteno con la que se optimiza la actividad catalítica, se debe tener en cuenta que existen varios factores que contribuyen a la promoción de la fase activa. Dependiendo del autor que se cite, la relación ideal varía entre 0.6 y 2<sup>[9,19,20]</sup>. En este sentido, argumentan que la mejor relación es aquella que evita la formación de sulfuros de Ni, es decir aquella que corresponde a una ocupación total de los bordes en los cristales de WS<sub>2</sub> y por lo tanto, se incrementa la formación de la fase NiWS.

### 1.4-2 Soporte mixto $TiO_2-ZrO_2$

Los soportes mixtos de  $TiO_2-ZrO_2$  poseen interés como potenciales sustitutos del soporte de HDS. Dhar y colaboradores realizaron una comparación entre tres soportes mixtos que contienen titania<sup>[36]</sup>, a saber:  $TiO_2-Al_2O_3$ ,  $TiO_2-SiO_2$ ,  $TiO_2-ZrO_2$ . La mayor actividad en hidrodesulfuración, usando un catalizador de Mo, la presenta el soporte de titania-zirconia seguido por el soporte que contiene alúmina. Cabe señalar que la variación en las propiedades catalíticas según la composición del soporte mixto depende completamente de la propiedad catalítica que se esté evaluando.

En la sección 1.4 se expusieron algunas propiedades de la titania y de la zirconia como complementos de soporte para catalizadores de hidrotratamiento, estos materiales por sí solos han mostrado tener un efecto positivo, incrementando de 3 a 5 veces la velocidad de reacción comparado con un soporte de alúmina. Como se mencionó previamente, el sistema mixto zirconia-titania ha sido estudiado en los últimos años debido a su elevado desempeño en reacciones de hidrotratamiento, esto es debido a que este sistema presenta una mayor concentración de sitios coordinadamente insaturados en el Mo soportado que la alúmina, además de las propiedades promotoras del óxido de titanio y a la facilidad de dispersión de la fase activa sobre óxido de zirconio que se conocen de otros sistemas modificados por estos materiales<sup>[36,41,42]</sup>.

Una de las desventajas que presenta este sistema es su baja porosidad<sup>[36,42,43]</sup>, que repercute en diámetros y volumen de poro reducidos ( $V_p < 0.45\text{cm}^3/\text{g}$ ;  $d_p < 3\text{ nm}$ ). Daly et al.<sup>[43]</sup> sintetizaron catalizadores cobalto-molibdeno soportados en  $TiO_2-ZrO_2$  y encontraron que este catalizador presenta una actividad dos veces mayor en la HDS de tiofeno que su similar soportado en alúmina; sin embargo, este sistema presenta una rápida desactivación que los atribuida a la formación de coque. Con ayuda de porosimetría de mercurio, los autores determinaron que la formación de coque está relacionada con las propiedades texturales del soporte y afirman que para mejorar el desempeño de este tipo de catalizadores se debe incrementar la porosidad manteniendo un área específica elevada.

Para solventar dicho problema, Barrera et. al.<sup>[42]</sup> proponen el uso de una metodología de síntesis novedosa con la que se logran incrementar significativamente las propiedades texturales, mejorando incluso sus características superficiales. Ellos observaron que los catalizadores  $MoS_2$  soportados en materiales sintetizados con este tratamiento solvotérmico presentaron una actividad en HDS de dibenzotiofeno hasta 3 veces mayor que sus contrapartes sintetizadas por la vía sol-gel convencional. Esta actividad la explica por la migración de átomos de zirconio a la superficie lo que favorece la sulfurabilidad de la fase activa.

## 1.5 CONCLUSIONES

Como fase activa en HDS, el tungsteno presenta un carácter más hidrogenante que el molibdeno. Esta característica lo ubica en la mira como un potencial sustituto de los catalizadores actuales a base de Mo debido a la necesidad de remover moléculas que presentan impedimento estérico. La promoción del níquel incrementa la actividad catalítica hasta 30 veces. En parte, debido a que favorece la sulfuración de la fase activa, inhibe la desactivación por  $H_2S$  y mejora el apilamiento de las láminas de  $WS_2$ .

Los soportes mixtos se presentan como una alternativa a la alúmina en la reacción de hidrodesulfuración. En específico, los catalizadores soportados en materiales modificados por zirconia y titania han despertado el interés de diversos investigadores debido a su alto desempeño comparados con aquellos soportados en alúmina. De entre las propiedades de la titania destacan la disminución de la acidez fuerte presente en el soporte de alúmina, que favorece la formación de la fase NiWS y la similitud con las especies intermediarias de reducción de W, lo que se refleja en una mejor sulfuración. De la zirconia sobresalen la facilidad para dispersar la fase activa y la disminución en la interacción metal-soporte; factores que resultan en un aumento considerable en la actividad de los catalizadores soportados en matrices que contienen zirconia. Al usar la mezcla  $TiO_2-ZrO_2$  como soporte en hidrodesulfuración, se obtiene una actividad mayor que con otras mezclas que contienen titania. Sin embargo, este sistema presenta diámetros de poro reducidos que comprometen la estabilidad del catalizador. Con ayuda de un tratamiento térmico en la última etapa de síntesis del soporte es posible revertir esta deficiencia.

Así, el sistema NiW soportado en un óxido mixto  $TiO_2-ZrO_2$  presenta, de manera presumible, las propiedades requeridas para lograr una hidrodesulfuración profunda.

## 1.6 HIPOTESIS

Aprovechando las propiedades hidrogenantes del sistema NiW, la sulfurabilidad del mismo sobre un soporte con titania y la facilidad de dispersión de la fase activa sobre soportes modificados por zirconia, se propone un catalizador NiW/ $ZrO_2-TiO_2$  que favorecerá la formación de especies altamente activas en la hidrodesulfuración de compuestos refractarios como el 4,6 DMDBT.

## 1.7 OBJETIVOS

### *1.7-1 Objetivo general*

Evaluar el desempeño catalítico de materiales Ni-W-S soportados en el óxido mixto  $\text{TiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$  en la hidrodesulfuración de 4,6 dimetil-dibenzotiofeno, y correlacionarlo con la información estructural y superficial obtenida de los resultados de caracterización.

### *1.7-2 Objetivos particulares*

- Determinar, a partir de los datos de actividad catalítica y los resultados de caracterización, la influencia de la composición del soporte en la reacción de hidrodesulfuración ultraprofunda.
- Evaluar el efecto de variar la composición de la fase activa en la reacción, manteniendo constante la relación metal/promotor.
- Correlacionar los datos de caracterización fisicoquímica con la actividad en hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT

# CAPITULO DOS

## 2.1 SÍNTESIS DE SOPORTES

Se prepararon los soportes de titania y zirconia mostrados en la tabla 1 por el método de sol gel usando la metodología descrita por Barrera et al.<sup>[44]</sup>:

1. Disolución de los alcóxidos en alcohol y agitación en baño frío (4 °C).
2. Adición gota a gota de un agente hidrolizante diluido en agua.
3. Reposo en recipiente cerrado durante 24 horas a 80 °C y presión autógena (tratamiento solvo-térmico).
4. Secado en cámara de vacío durante 24 horas.
5. Secado y calcinación considerando la rampa mostrada en la figura 3 usando  $T_{sec}=120$  °C y  $T_{calc}= 500, 700$  °C.

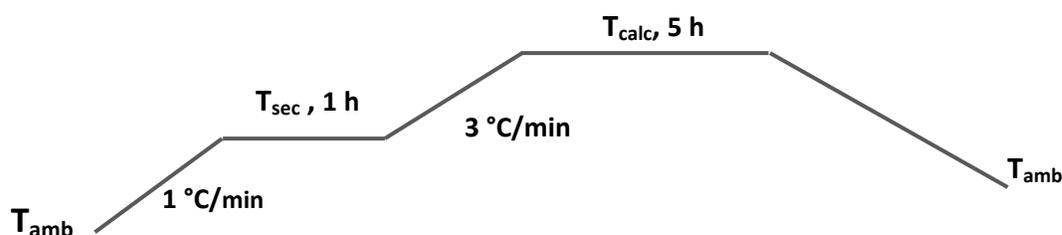


Figura 2.1. Rampa de calcinación utilizada.

Como precursores alcóxidos se utilizaron isopropóxido de titanio (Aldrich, 97%; CAS# 546-68-9) y propóxido de zirconio (Aldrich, 70%; CAS# 23519-77-9). Para evitar la condensación de grupos alquil de menor peso molecular que pudieran afectar la tasa de reacción de la síntesis, el alcohol que se usó como solvente para la hidrólisis fue isopropanol (Baker; CAS#67-63-0). Se eligió ácido nítrico para coadyuvar la hidrólisis de los precursores organometálicos.

Tabla 2.1 Relación de soportes sintetizados

Soporte	% en masa de TiO <sub>2</sub>	% en masa de ZrO <sub>2</sub>
T	100	0
Z	0	100
T4Z6	40	60
T6Z4	60	40

Es preciso agregar que la composición másica T4Z6 corresponde a una mezcla equimolar.

Las relaciones molares utilizadas fueron:  $a = 65$ ,  $h = 20$  y  $c = 0.05$

$$a = \frac{\text{alcohol}}{\text{alcóxido}}; \quad h = \frac{\text{agua}}{\text{alcóxido}}; \quad c = \frac{\text{ácido}}{\text{alcóxido}}$$

## 2.2 SÍNTESIS DE CATALIZADORES NIW

Los soportes calcinados se tamizaron entre 80 y 100 mesh (i.e. partículas entre 152 y 178 micrómetros) para evitar que la medición de velocidad de reacción se vea afectada por fenómenos internos de transporte de masa<sup>[45]</sup>. Una vez reducidos en tamaño, los soportes se impregnaron de manera secuencial por el método de llenado incipiente de poro, de modo que el porcentaje másico total de tungsteno fuera 15%, 25% y 35%. Se procuró que para todos los catalizadores se conservara la siguiente relación molar:  $\frac{\text{Ni}}{\text{Ni+W}} = 0.3$ ; Así, el porcentaje másico de níquel fue 2.05%, 3.24% y 4.79% respectivamente.

Se prepararon tres series de catalizadores para evaluar el efecto de la carga metálica, el efecto de la calcinación previa a la sulfuración y el efecto de variar la composición del soporte. En la tabla 2.2 se describen los catalizadores sintetizados.

Tabla 2.2 Relación de catalizadores preparados

<b>Soporte T4Z6</b>	<b>NiW10-T4Z6</b>	Catalizador NiW (10 %w W) 40% Ti - 60% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW15-T4Z6</b>	Catalizador NiW (15 %w W) 40% Ti - 60% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW20-T4Z6</b>	Catalizador NiW (20 %w W) 40% Ti - 60% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW25-T4Z6</b>	Catalizador NiW (25 %w W) 40% Ti - 60% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW25c-T4Z6</b>	Catalizador NiW (25 %w W) 40% Ti - 60% Zr calcinado a 400 °C
	<b>NiW35-T4Z6</b>	Catalizador NiW (35 %w W) 40% Ti - 60% Zr secado a 130 °C
<b>Soporte T6Z4</b>	<b>NiW15-T6Z4</b>	Catalizador NiW (15 %w W) 60% Ti - 40% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW25-T6Z4</b>	Catalizador NiW (25 %w W) 60% Ti - 40% Zr secado a 130 °C
	<b>NiW25c-T6Z4</b>	Catalizador NiW (25 %w W) 60% Ti - 40% Zr calcinado a 400 °C

Las sales precursoras utilizadas para preparar los catalizadores fueron metatungstato de amonio  $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$  (Aldrich 99.0%; CAS# 12028-48-7) y nitrato de níquel  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$  (Aldrich; CAS# 13478-00-7). Tras la impregnación de la sal de tungsteno, el sólido humedecido se mantuvo sellado en reposo durante 12 horas. De manera subsiguiente, se calentó a una tasa de 1 °C/min hasta 130 °C y se mantuvo durante dos horas. Una vez seco, se le impregnó la solución de níquel y se siguió la misma metodología.

## 2.3 EVALUACION CATALÍTICA

### 2.3-1 Activación

Los catalizadores descritos en la sección anterior fueron activados *ex situ* en un reactor continuo de lecho fijo. Para ello, se hizo pasar  $H_2S$  diluido en hidrógeno (10% v/v; Praxair) con un flujo de 60 ml/min y se llevó a 400 °C en un lapso de 1 h 15 min. La temperatura se mantuvo fija durante 4 horas y posteriormente el sistema se enfrió sin intervención a la temperatura ambiente, manteniendo el flujo de gas. El reactor consiste en un cilindro enchaquetado de cuarzo con una cama de cuarzo poroso sobre la cual se deposita el catalizador; a la salida del mismo se dispuso una trampa de hidróxido de sodio para neutralizar el sulfuro de hidrógeno que no reaccionó.

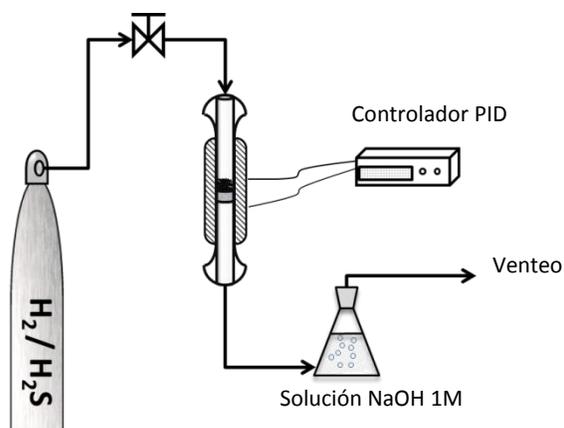


Figura 2.2 Sistema de sulfuración

### 2.3-2 Reacción

El catalizador sulfurado se sumergió en 100 ml de dodecano (Aldrich) procurando un mínimo contacto con el aire para evitar la reoxidación de la fase activa. En un reactor Parr de acero inoxidable mod. 5500 (Fig. 2.2) se añadieron el reactivo 4,6 Dimetil-dibenzotiofeno (Aldrich) equivalente a 500 ppm de azufre y la mezcla de solvente con catalizador. Con agitación constante de 1200 rpm, el reactor se calentó a 320 °C a una tasa de 5.5 °C/min, se purgó para que en el interior la atmosfera fuera rica en  $H_2$  y se presurizó hasta alcanzar 800 lb/pulg.<sup>2</sup> de hidrógeno. Para analizar la concentración de reactivos y productos durante la reacción, se tomaron muestras de aproximadamente 0.2 ml en intervalos de 15 minutos la primera hora, 30 minutos la segunda, y posteriormente cada hora, hasta completar los 300 minutos de reacción. Estas muestras se tomaron manipulando una válvula conectada a un tubo buzo que permite la extracción del líquido en cualquier punto de la reacción.

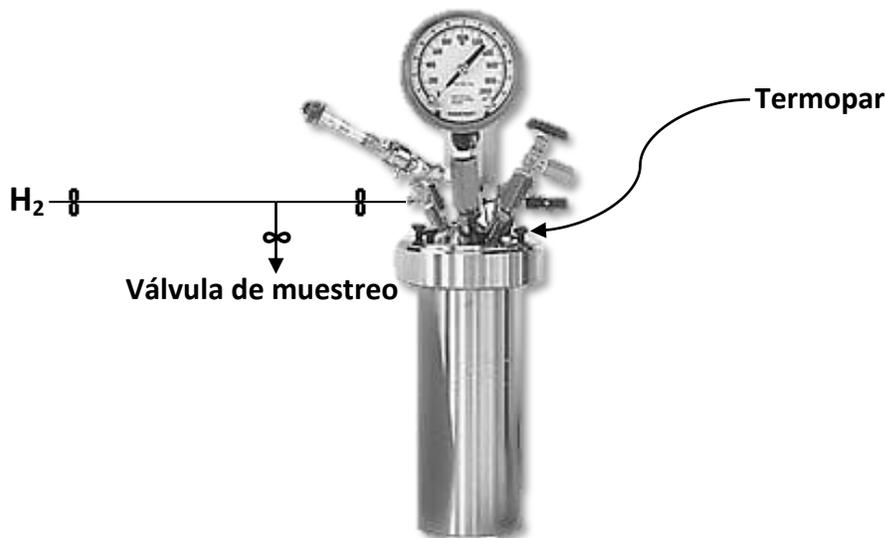


Figura 2.3 Reactor batch tipo Parr utilizado en pruebas de actividad

### 2.3-3 Análisis

Las muestras de reacción se inyectaron en un cromatógrafo de gases Varian 3800 equipado con un detector de ionización de flama (FID) alimentado con hidrogeno (99.99 %; Praxair) y aire extra seco (Praxair) con una relación volumétrica Aire/H<sub>2</sub>= 13. La columna elegida fue una Alltech Econocap EC-5 de 30 m x 0.25 mm. El programa del horno consistió en una isoterma de 1 min a 100 °C seguida de una rampa de 5 °C/min hasta llegar a 260 °C y se usó helio (Praxair) como gas acarreador.

A partir del esquema de reacción descrito en la sección 1.5, se determinaron los productos que serían analizados (Tabla 2.3). El modelo estructural presentado en dicha tabla fue generado con el programa ChemSketch v12 y muestra la configuración espacial de los átomos en cada molécula. Con este modelo podemos A partir de este punto a cada compuesto se le llamara por sus siglas.

La conversión de 4,6 DMDBT se calculó a partir del área cromatográfica de cada producto previamente identificado, utilizando la ecuación 2.1

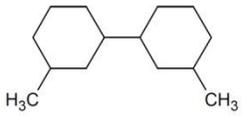
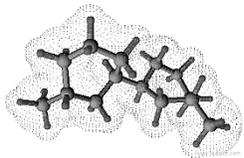
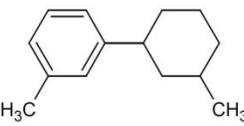
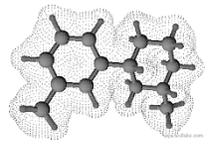
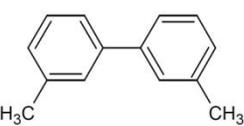
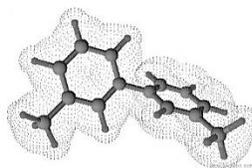
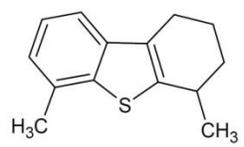
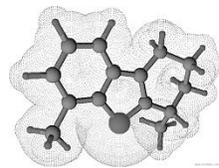
$$x_{DMDBT} = \frac{A_{DMBF} + A_{DMBCH} + A_{MCHT} + A_{THDBT}}{A_{DMBF} + A_{DMBCH} + A_{MCHT} + A_{THDBT} + A_{DMDBT}} \quad \text{Ec. 2.1}$$

La velocidad de reacción se calcula a partir de la ecuación 2.2

$$-r_{DMDBT} = \frac{V_R C_o \Delta x_{DMDBT}}{m \Delta t} \quad \text{Ec. 2.2}$$

Donde  $V_R$  es el volumen del solvente utilizado,  $C_0$  es la concentración inicial de 4,6 DMBT y  $m$  es la masa de catalizador involucrada en la reacción. La pendiente de la curva de conversión contra tiempo se considera hasta el punto en el que esta deja de ser una línea recta (velocidad de reacción inicial). En este trabajo, todos los catalizadores mostraron un comportamiento de orden cero durante los 300 minutos de reacción. Por este motivo se consideraron los diez puntos de reacción en la velocidad reportada; de este modo se minimiza el error experimental que podría surgir de una lectura imprecisa en el cromatógrafo a bajas conversiones.

Tabla 2.3 Relación de productos analizados

Representación	Nombre IUPAC	$T_{eb}$ (°C)	Siglas	Modelo estructural
	3,3-dimetil-1,1'-biciclohexil	257	DMBCH	
	1-metil-3-(3-metilciclohexil) benceno	273	MCHT*	
	3,3-dimetil-bifenil	279	DMBF	
	4,6-dimetil-1,2,3,4-tetrahidrobenzotiofeno	--	THDBT	

\* Metil Ciclo Hexil Tolueno

## 2.4 CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES

### 2.4-1 Fisisorción de $N_2$

Con esta técnica se obtuvieron las isotermas, así como la distribución de diámetro de poro de los soportes sintetizados. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo Autosorb I (Quantachrome) después de un tratamiento térmico a alto vacío para evitar la presencia de moléculas adsorbidas en la superficie que pudieran llevar a una lectura errónea. La determinación del área superficial a partir del método desarrollado por S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller (BET). La curva de distribución de diámetros de poro ( $\phi_p$ ) se obtiene a partir del método propuesto por Barret, Joyner y Halenda (método BJH). En la gráfica de distribución de diámetro de poro, la ordenada es la derivada de la variación del volumen de poro respecto del logaritmo del diámetro promedio de poro contra el diámetro de poro medido en Å.

### 2.4-2 Análisis termogravimétrico (TGA)

Los análisis termogravimétricos se basan en la pérdida de masa que presenta un material al aumentar su temperatura. Los cambios en la pendiente de un diagrama masa-temperatura son resultado de fenómenos como deshidratación, reacciones en estado sólido y descomposición de la muestra. Los análisis se realizaron bajo un flujo constante (75ml/min) de una mezcla sintética de aire en un equipo Netzsch 409 EP. La temperatura se elevó a una tasa de 5 °C/min hasta alcanzar 1000 °C. A partir de la pérdida de masa se calculó la derivada de la misma para identificar los fenómenos significativos.

### 2.4-3 Difracción de rayos X (DRX)

Para conocer las propiedades cristalográficas de los distintos soportes, se realizó un estudio de Difracción de Rayos X. Los análisis se llevaron a cabo en un equipo Bruker-Axs D8 Discover y se empleó la radiación correspondiente a la transición  $CuK\alpha$  ( $\lambda=0.15406$  nm)

### 2.4-4 Espectrofotometría de reflectancia difusa (UV-Vis) (ERD)

Los espectros fueron obtenidos con un equipo Lambda 35 (Perkin Elmer) equipado con una celda de cuarzo y un accesorio para reflectancia difusa Labsphere. Las curvas resultantes se descompusieron con ayuda del software PeakFit v4.12.

Por medio de esta técnica se determinaron también las propiedades ópticas de los catalizadores NiW. Esto con el fin de conocer la coordinación y la fuerza de los enlaces M-O

presentes en la fase previo a la sulfuración. Para ello, se impregnaron las sales precursoras sobre los soportes mixtos como se muestra en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Relación de materiales analizados en ERD

Muestra	Descripción
MTA	Mezcla física de Metatungstato de amonio (10%) con alúmina
NN	Mezcla física de nitrato de níquel (10%) con alúmina
NN T4Z6	Nitrato de níquel impregnado en T4Z6, secado a 130 °C
NN T6Z4	Nitrato de níquel impregnado en T6Z4, secado a 130 °C
MTA T4Z6	Metatungstato de amonio impregnado en T4Z6, secado a 130 °C
MTA T6Z4	Metatungstato de amonio impregnado en T6Z4, secado a 130 °C

### 2.4-5 Desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>)

Con los análisis de desorción de amoniaco a temperatura programada (TPD-NH<sub>3</sub>) se determinó la cantidad y la fuerza de los sitios ácidos en los soportes. Esta medición se llevó a cabo en un equipo TPD/TPR 2900 (Micrometrics) de la siguiente manera:

1. En un reactor de lecho fijo se colocó una muestra de 50 mg, con flujo de He se elevó la temperatura a 300 °C y se mantuvo durante 30 minutos para degasificar la superficie.
2. Al término de la degasificación, se fijó la temperatura en 100°C; cuando alcanzó el equilibrio térmico, el sólido se saturó con un flujo de NH<sub>3</sub> diluido en He durante 30 min.
3. Se cortó el flujo de amoniaco y el gas fisisorbido se removió con He a 100°C durante una hora.
4. El programa partió en 100 °C con un incremento constante de 15 °C/min hasta llegar a 850 °C. La señal se registró con un detector TCD.

Cabe señalar que esta técnica únicamente cuantifica la intensidad y la densidad de los sitios ácidos presentes en la superficie, mas no diferencia entre los distintos tipos de acidez.

El análisis gráfico se realizó con ayuda del paquete Origin v 6.0 y PeakFit v4.2

### ***2.4-6 Reducción a temperatura programada (TPR)***

Los catalizadores se sometieron a una reducción a temperatura programada (TPR) para conocer la interacción entre las distintas especies presentes. Se utilizó un equipo TPD/TPR 2900 (Micrometrics) con un reactor de lecho fijo. Para el análisis se colocó una muestra de 75 mg y se realizó un pre tratamiento *in situ* con helio a 150 °C durante 30 minutos. Posteriormente se redujo la temperatura a 40 °C y se programó para que aumentara a una tasa de 15 °C/min con flujo de H<sub>2</sub>/He hasta llegar a 1000 °C. El detector utilizado fue de conductividad térmica (TCD) y antes del mismo se dispuso una trampa, para condensar el agua generada durante la reacción, a la temperatura de fusión del isopropanol (-88°C).

Para el análisis de los resultados se recurrió al programa PeakFit v y Origin v6.0

# CAPITULO TRES

## 3.1 RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN DE SOPORTES

### 3.1-1 Fisisorción de $N_2$

La Figura 3.1 presenta la isoterma de adsorción-desorción para la muestra T6Z4. Esta isoterma se clasifica como tipo IV según la clasificación propuesta por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada (IUPAC). La histéresis se forma por la existencia de mesoporos en el material; al momento de llenarse los poros con la condensación de nitrógeno, las moléculas del mismo comienzan a interactuar entre sí; cuando se baja la presión nuevamente, esta interacción hace que se requiera mayor energía para regresar el nitrógeno al estado gaseoso. La región de baja presión relativa ( $0.0 < P/P_0 < 0.3$ ) está asociada a la formación de una monocapa de adsorbato sobre la superficie del material. Así, el punto de inflexión alrededor de  $P/P_0=0.3$  determina el punto en el cual se cubre la superficie de nitrógeno y se comienzan a formar múltiples capas.

La línea punteada representa una segunda prueba realizada sobre el mismo soporte para corroborar la reproducibilidad de la técnica.

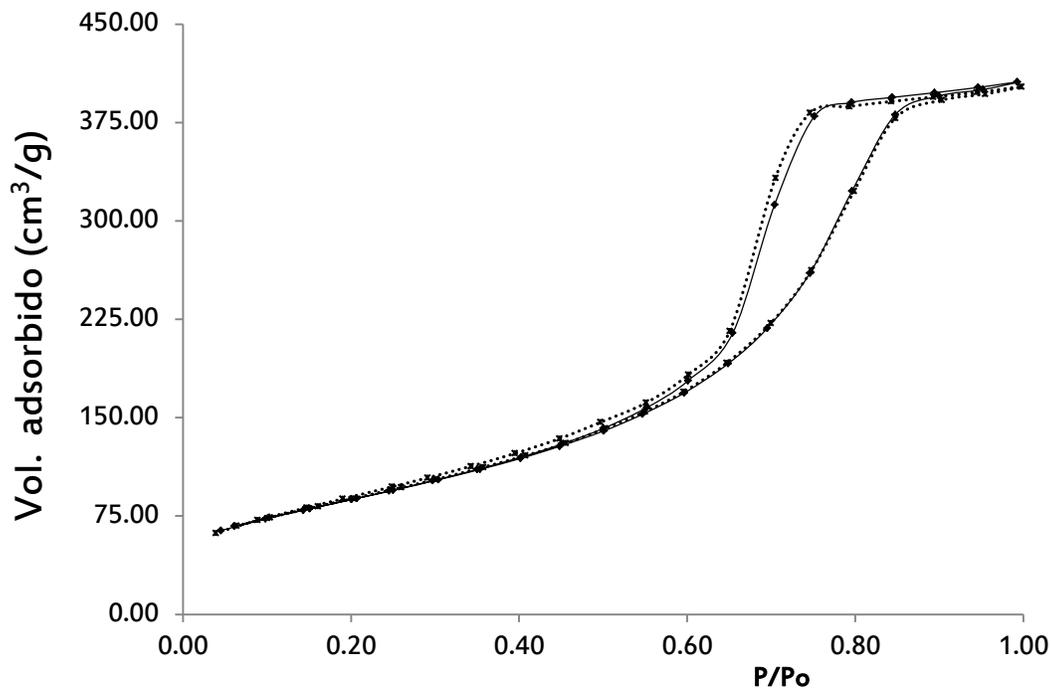


Figura 3.1. Isotherma de adsorción y distribución de tamaño de poro para dos corridas de la misma muestra ( $T_{6Z4}$ )

En la Figura 3.2 se presentan las isotermas de los óxidos puros seguidas de los óxidos mixtos sintetizados. Destaca la similitud entre ellas en cuanto a la presencia de histéresis y a la concavidad en la región de baja presión relativa. La isoterma correspondiente al óxido de titanio (Figura 3.2 a) se muestra notablemente menor al resto. Esto se debe a su limitado volumen de poro que se satura con cantidades bajas de adsorbato.

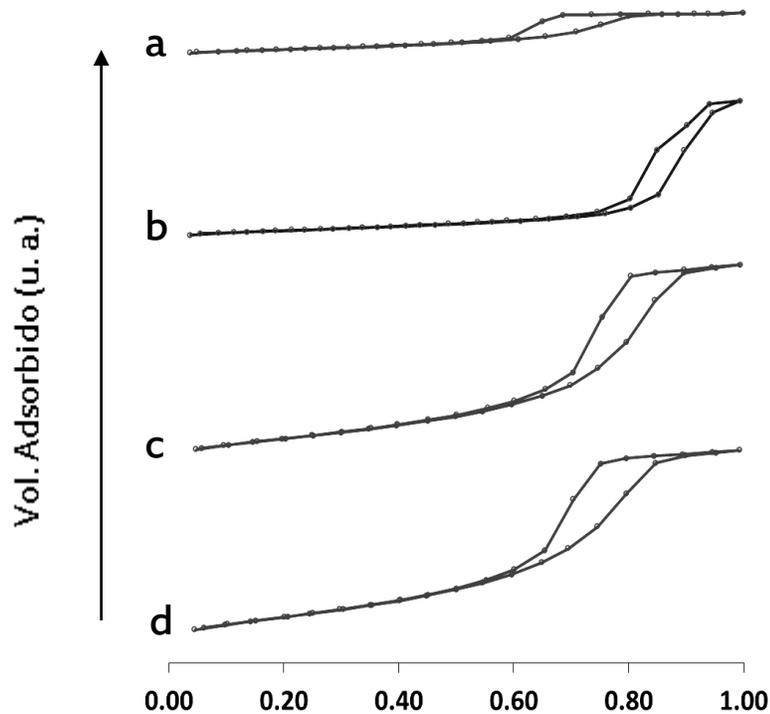


Figura 3.2 Comparación entre las isotermas de adsorción-desorción en los diferentes soportes: a) Titania; b) Zirconia; c) T6Z4; d) T4Z6

Las isotermas de los óxidos mixtos presentaron una pendiente mayor en el intervalo de presiones relativas de 0.2 a 0.7, lo cual es consecuencia de su gran área superficial comparada con los óxidos puros.

La distribución de diámetro de poro para las muestras de titanio (a), zirconia (d) y los óxidos mixtos T6Z4 (b) y T4Z6 (c) se presenta en la Figura 3.3. Todos los sólidos sintetizados presentaron una distribución unimodal en el intervalo de 20 a 200 Å, de acuerdo a la clasificación definida por la IUPAC para sistemas porosos, todos los materiales son mesoporosos.

El menor diámetro lo presentó la titanio con un valor de 55, mientras que la zirconia fue el óxido con mayores dimensiones de poro con un valor de 190 Å.

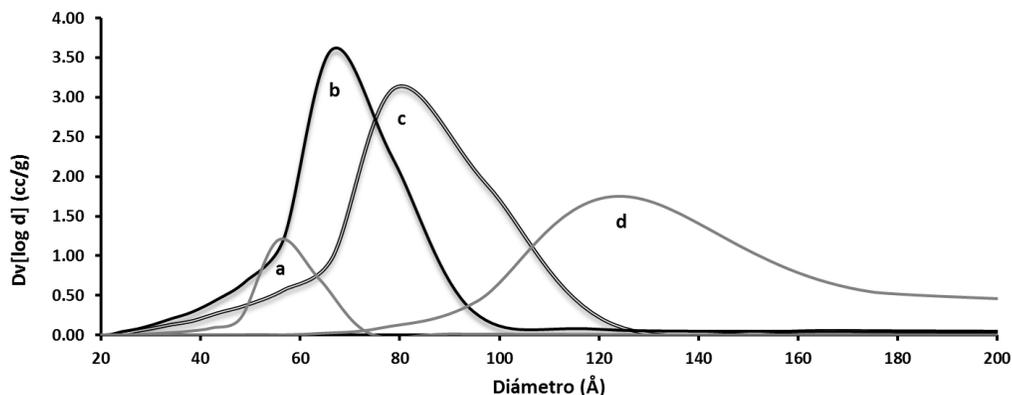


Figura 3.3 distribución de diámetro de poro para los soportes titania (a), zirconia (d) y los óxidos mixtos T6Z4 (b) y T4Z6(c)

En la tabla 2 se muestra un resumen de los resultados obtenidos con la técnica de fisisorción de N<sub>2</sub>. La titania y la zirconia presentaron un volumen de poro reducido, además de una baja área superficial. Se puede apreciar que en este caso las características texturales de los soportes mixtos son muy similares independientemente de su composición. En la muestra calcinada a 700 °C se observó una disminución del 77% de la superficie. El mayor diámetro de poro lo presenta la zirconia pura mientras que la titania resulto la menos porosa.

Tabla 2. Propiedades texturales de los soportes sintetizados

Soporte- Temperatura de calcinación (°C)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	φ <sub>p</sub> (Å)	V <sub>p</sub> (ml/g)	Descripción
T6Z4-500	315 ± 30	62 ± 6	0.6	60 % TiO <sub>2</sub> , 40 % ZrO <sub>2</sub>
T4Z6-500	315 ± 30	72 ± 7	0.6	40 % TiO <sub>2</sub> , 60 % ZrO <sub>2</sub>
T-500	72	55	0.1	Titania
Z-500	88	190	0.4	Zirconia
T6Z4-700	70	178	0.5	T6 calcinado a 700 °C

### 3.1-2 Difracción de Rayos X

En la Figura 4.2 se presenta el difractograma de la titania sintetizada por el método sol-gel con post tratamiento solvotérmico, calcinada a 500 °C. Las Letras sobre el difractograma indican los picos que coinciden con el patrón de difracción de la fase anatasa (JCPDS #21-1272) y es fácil apreciar que la muestra obtenida es altamente cristalina.

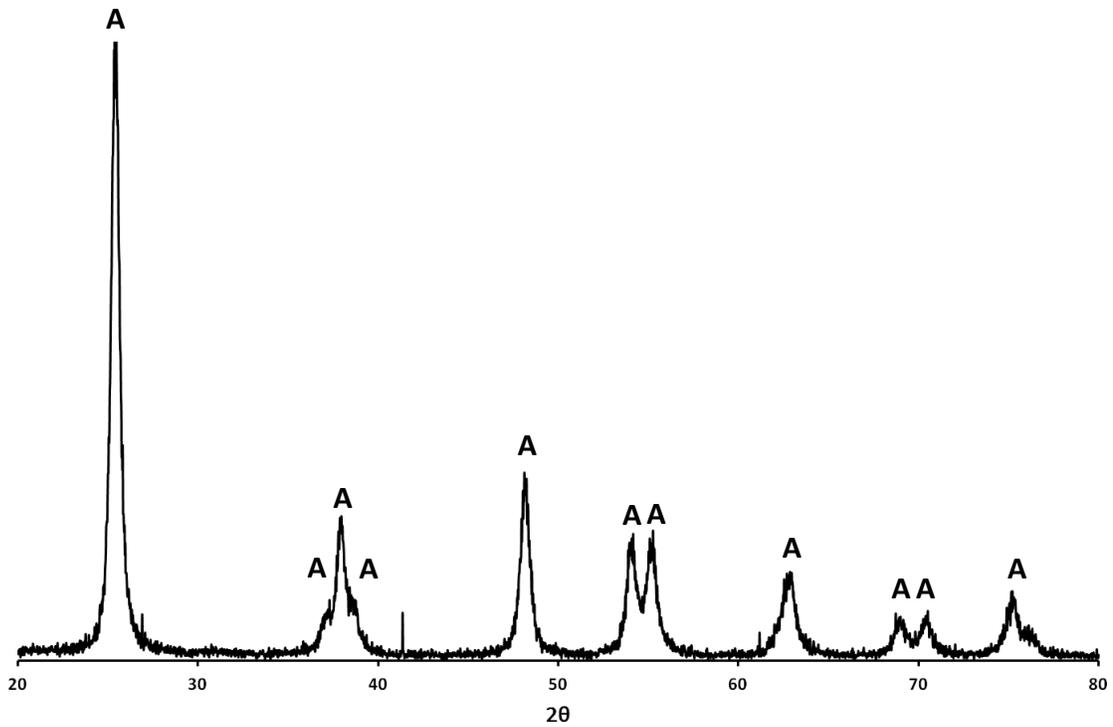


Figura 3.4 Difractograma de  $TiO_2$  donde A=Anatasa

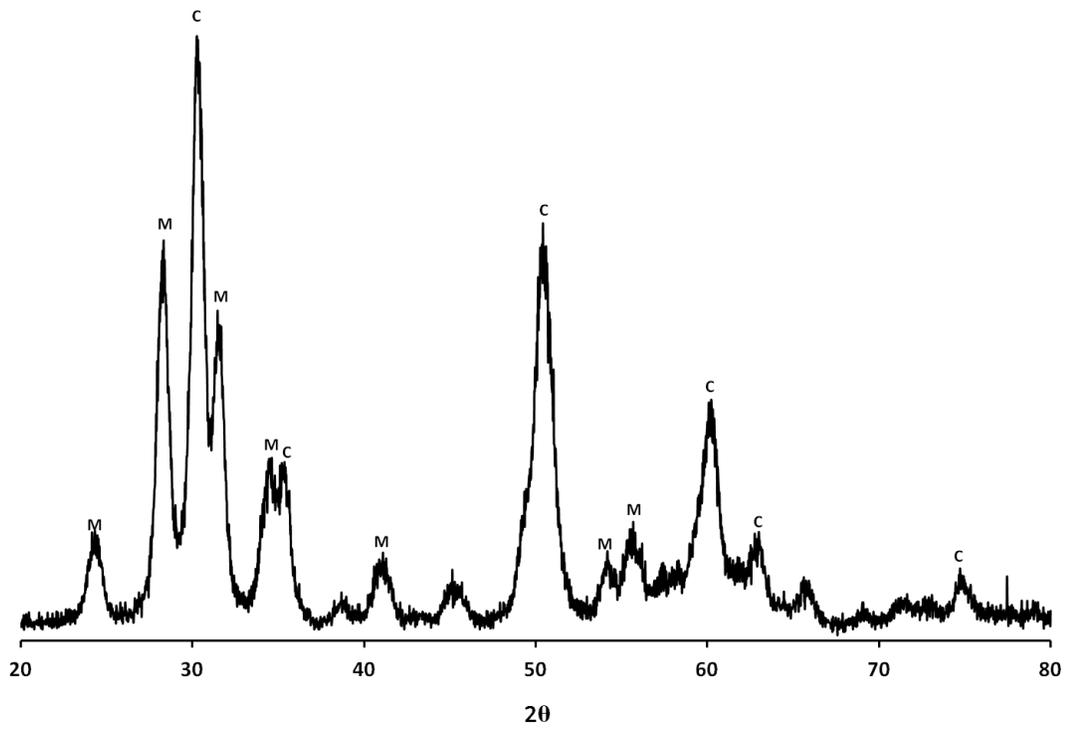


Figura 3.5 Difractogramas de los óxidos simples sintetizados A)  $TiO_2$  y B)  $ZrO_2$  donde C=zirconia cúbica y M=zirconia monoclinica

El difractograma del soporte de zirconia, sintetizada bajo el mismo método que la titania, corresponde a una mezcla de cristales monoclónicos (M) y cúbicos (C) (JCPDS #13-307 y #27-997 respectivamente). En la figura 3.5 están marcados los picos que corresponden a cada uno de estos sistemas cristalográficos.

En la Figura 3.6 se muestran los difractogramas de los óxidos mixtos a) T6Z4 y b) T4Z6 calcinados a 500 °C. Estos soportes no presentaron la misma cristalinidad que se observó en los óxidos por separado, sin embargo no se podrían describir como materiales amorfos a partir de sus datos de difracción. Ambos soportes presentaron un pico de gran intensidad con centro en  $2\theta \approx 30^\circ$  acompañado de un segundo pico más amplio y menos intenso con centro en  $2\theta \approx 55^\circ$

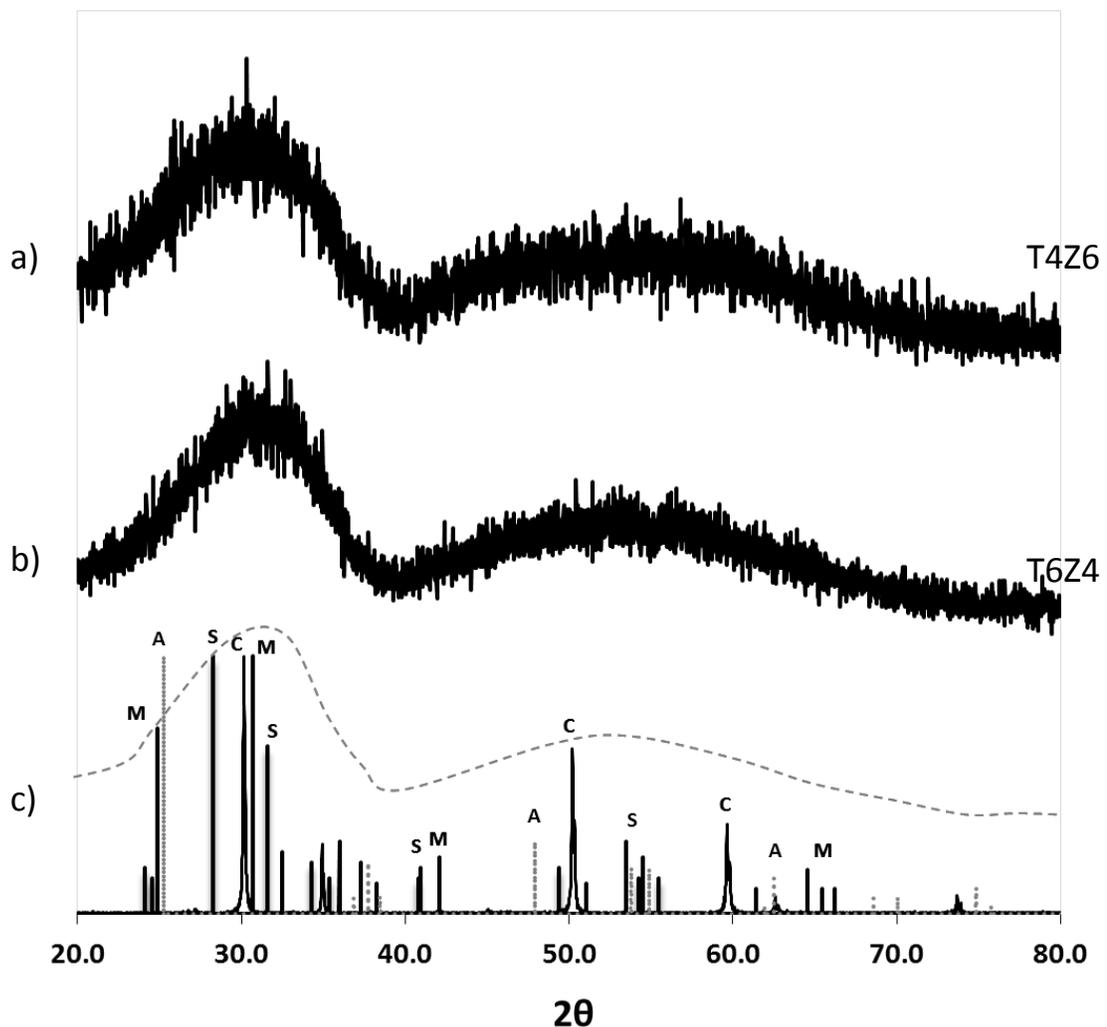


Figura 3.6 Difractogramas de las muestras de óxidos mixtos calcinados a 500°C.  
a) T4Z6 y con b) T6Z4

Diferentes autores han reportado la estructura de este tipo de materiales como amorfa.<sup>[42,46,47]</sup> Por ejemplo, Laniecki et. al.<sup>[47]</sup> realizaron una serie de soportes partiendo de zirconia y agregando 10% de  $\text{TiO}_2$  a cada soporte hasta llegar a la titania pura. En sus resultados se explica que con la presencia de 10% de un átomo distinto a la titania o, en el extremo opuesto, a la zirconia, el material presenta un área superficial extendida y un difractograma típico de una estructura amorfa. Ulin, en su tesis de maestría<sup>[48]</sup>, sintetizó soportes de  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y describió a este material como un sólido amorfo. El atribuye este fenómeno a la interacción entre los óxidos presentes. Por su parte, Barrera y col.<sup>[46]</sup> asignan las señales detectadas a la presencia de microcristales de una fase mixta.

Cabe señalar que las bandas anchas presentes están asociadas a una envolvente de los picos de DRX que darán origen a las estructuras cristalinas de las fases de zirconia y titania. Para detectar la estructura predominante en el sistema, se superpusieron en la parte inferior de la figura, los patrones de difracción de las especies srilankita (S), anatasa (A), zirconia monoclinica (M) y zirconia cúbica (C). Cabe señalar que solo se asignaron las letras de las fases presentes a los picos de mayor intensidad para evitar una difícil lectura del gráfico. La línea punteada c) es una reproducción a escala real de los datos de difracción del soporte T4Z6 y se presenta para apreciar mejor la contribución de cada fase a los difractogramas estudiados. Por ejemplo, es evidente que la anatasa no juega un papel importante en dichos difractogramas, pues el punto en  $2\theta=25.2^\circ$  no se ajusta al patrón de la fase mencionada. Por otro lado, la zirconia cubica parece ser la más representativa en las muestras de óxido mixto.

Se realizó el difractograma de la muestra T4Z6 calcinada a  $700^\circ\text{C}$  para evaluar el efecto de la temperatura de calcinación sobre la estructura de los soportes. Tal como se esperaba a partir de los datos de fisisorción (Fig. 3.7), este compuesto presenta una estructura cristalina (Figura 3.7)

El difractograma obtenido corresponde a la solución solida Srilankita (JCPDS #35-584) ( $\text{ZrTi}_2\text{O}_6$ ), que presenta una estructura tipo ortorrómbica con dimensiones  $a=4.70$ ,  $b=5.55$ , and  $c=5.02$  Å. Su baja área superficial y su cristalinidad disminuyen la densidad de defectos superficiales.

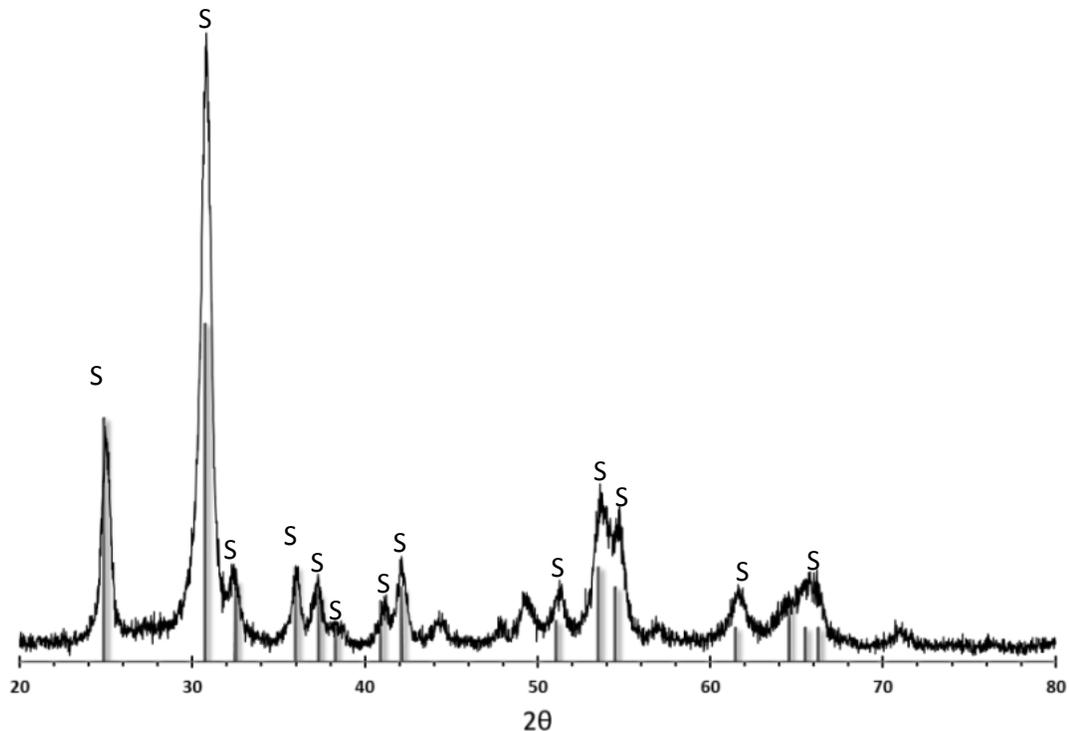


Figura 3.7 DRX de la muestra T4Z6 calcinada a 700°C

### 3.1-3 Análisis termogravimétrico

El perfil termogravimétrico del óxido de titanio se muestra en la Figura 3.8. El material sin calcinar perdió el 25% de su peso en el intervalo 25°C a 400 °C. La derivada de esta pérdida de peso nos revela tres zonas de interés etiquetadas como (a) 75°C, (b) 223°C y (c) 379°C. La mayor pérdida de masa ocurre en la región (a) con un 15 % seguida de la zona (b) donde la diferencia en peso es de 8%.

En un trabajo sobre las transformaciones de fase del dióxido de titanio publicado por Huang y col.<sup>[49]</sup>, los autores reportan dos zonas de transición en el análisis termogravimétrico de este material. La primera, alrededor de 82 °C, se atribuye a la evaporación del solvente. La segunda zona reportada es cerca de 382 °C y los autores explican que está relacionada con la transición de las especies de titanio a la fase anatasa. En el trabajo, los autores no hacen ninguna mención sobre las características texturales de su sistema.

La principal diferencia en el perfil obtenido para el soporte de titanio preparado con el reportado, es la presencia de una tercera zona de transición. Con ayuda del trabajo de Huang se puede asignar el pico (a) a la evaporación del solvente, mientras que el pico (c) surge de la pérdida de grupos hidroxilo durante la formación de la fase anatasa. Debido a las reducidas propiedades

texturales de la titania sintetizada, es probable que al preparar el material, parte del solvente quede ocluido en la estructura. El pico (b) sería entonces la liberación de esta fracción de solvente.

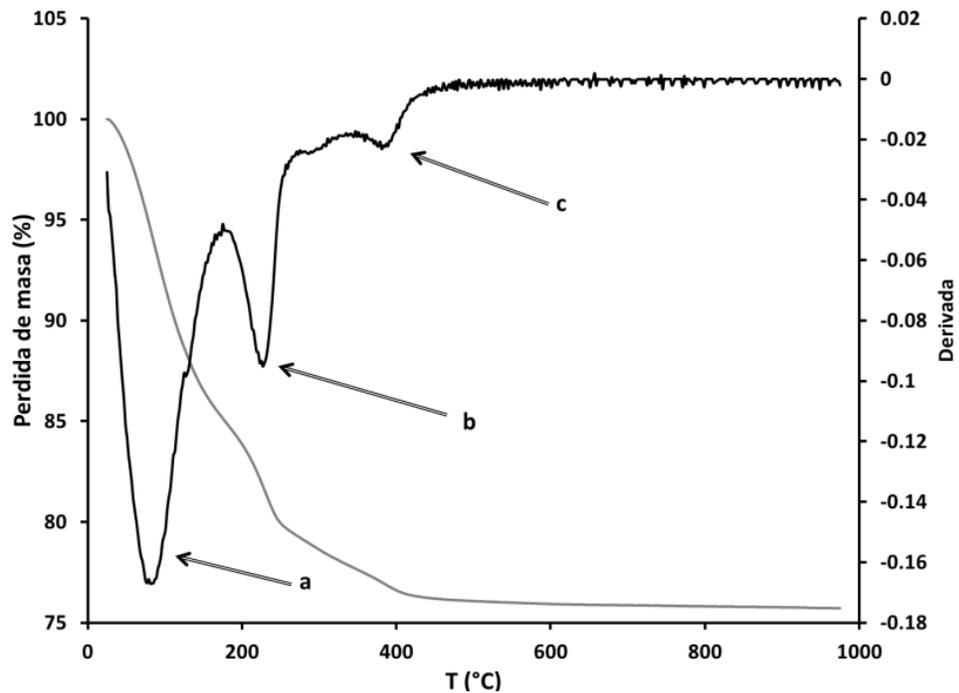


Figura 3.8 Termogravimetría de  $TiO_2$  sintetizada por el método sol-gel

Los soportes mixtos mostraron un perfil de disminución de masa muy similar entre sí. En la Figura 3.9 se presentan los perfiles TGA de los soportes T4Z6 y T6Z4, los cuales revelan 4 zonas de transición másica importantes: las zonas (a), (b) y (c) de naturaleza similar a las explicadas para el dióxido de titanio y una zona (d) alrededor de 300 °C asociada con la formación de la fase cristalina del dióxido de zirconio.

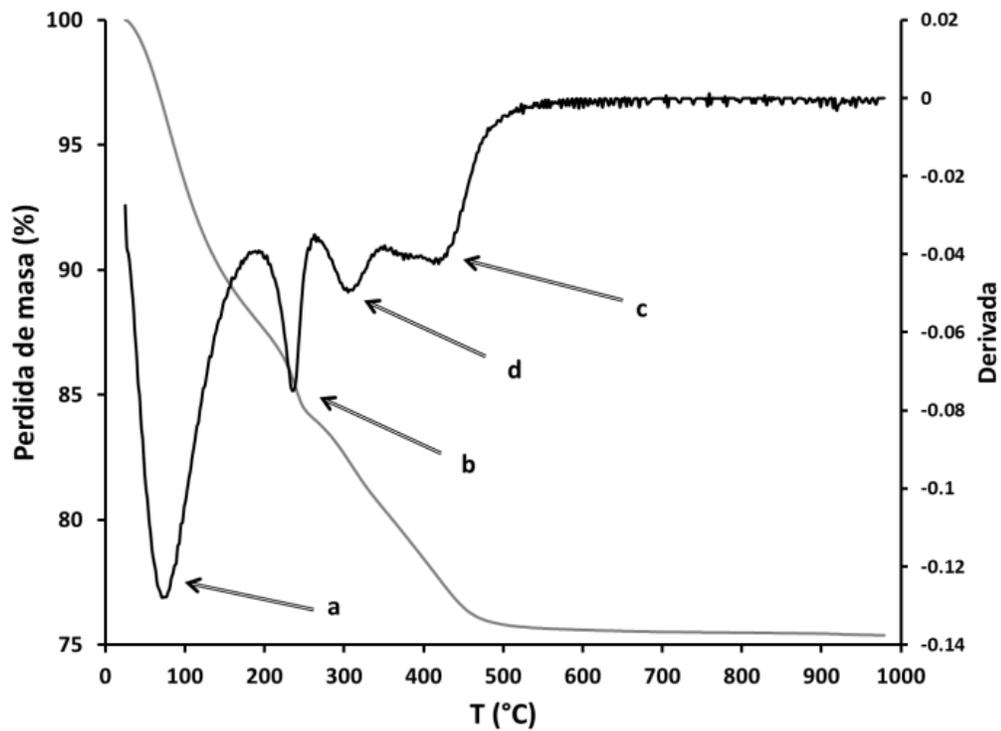
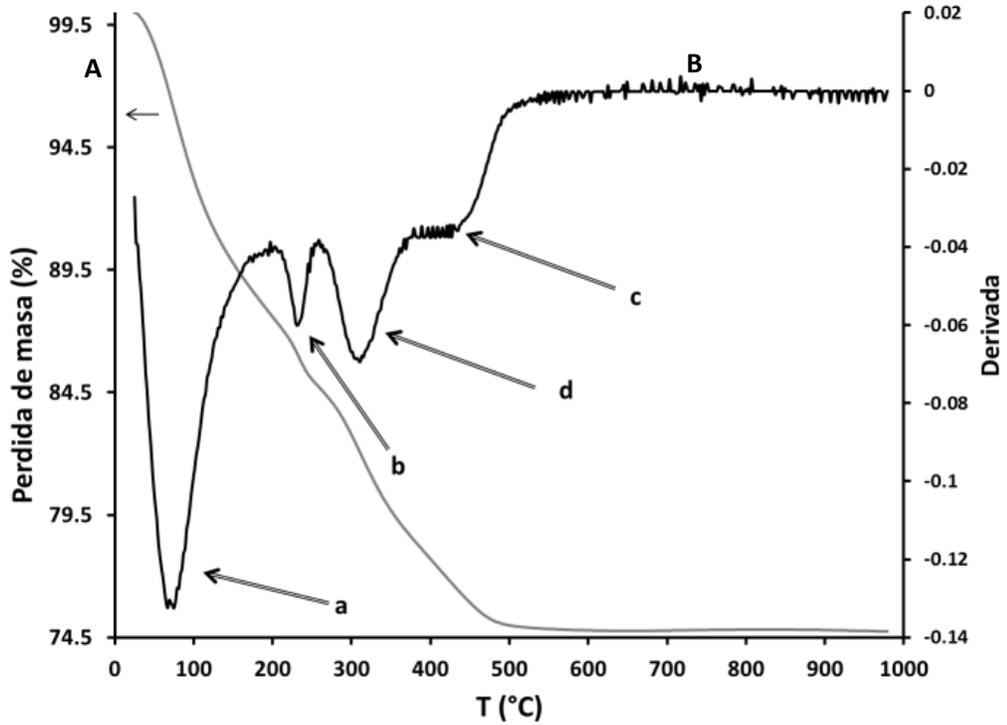


Figura 3.9 Perfiles termogravimétricos de los soportes mixtos A: T4Z6 y B: T6Z4

El análisis termogravimétrico de los soportes no mostró ningún cambio en la masa a partir de 500 °C. Por lo tanto podemos asegurar que a esa temperatura de calcinación los soportes no contienen restos de solvente ni de grupos hidroxilo que resultarían indeseados al momento de sintetizar los catalizadores.

### *3.1-4 Espectrofotometría de reflectancia difusa (UV-Vis)*

En la figura 3.5 se presentan los espectros de los óxidos simples Titania (a) y Zirconia (b). Se aplicó una descomposición en señales gaussianas (desconvolución) a ambas curvas con el fin de evaluar la contribución de las diferentes transiciones presentes. En el caso de la titania la curva se pudo descomponer en tres bandas con diferente energía de borde; estas señales tienen máximos en 265 nm, 319 nm y 375 nm y corresponden a una distancia de enlace M-O distinta. Estas tres señales están asociadas a energías de borde de la transición de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Ti^{4+}$  y representan la excitación de electrones de la banda de valencia (con carácter O 2p) a la banda de conducción (con carácter Ti 3d)<sup>[50]</sup>. La energía de borde principal en 420nm se reporta como característica de la fase anatasa y clasifica a este material como semiconductor.

La zirconia presenta dos zonas de absorción, marcadamente más débiles que las presentes en el óxido de titanio. La más fuerte de ellas intersecta el eje de las abscisas en  $\lambda=251$  nm, esta longitud de onda corresponde a una energía de 4.94 eV, lo cual la clasifica como aislante, y está asociada a la transición de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow Zr^{4+}$  y corresponde a la excitación de los electrones con carácter O 2p de la banda de valencia a la banda de conducción con carácter Zr 4d. La absorción de energía de mayor longitud de onda es asociada a impurezas o imperfecciones derivadas del método de preparación<sup>[50]</sup>.

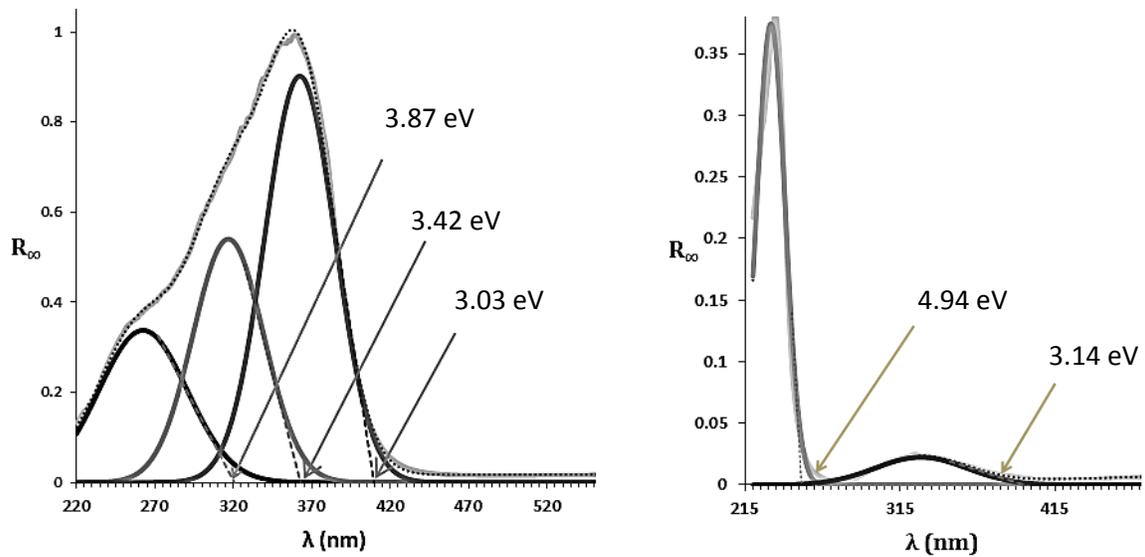


Figura 3.10 Espectros UV de los óxidos simples A)  $TiO_2$  y B)  $ZrO_2$

En los óxidos mixtos se distingue una banda de absorción similar a la de titania, sin embargo existe un desplazamiento hacia zonas de más alta energía. La banda principal en ambos materiales comienza cerca de 400 nm y tiene un máximo en 330 nm. La diferencia entre ambos es la intensidad de las bandas de alta energía; el soporte con 40% de titania absorbe más luz en el rango de longitudes de onda comprendido entre 220 nm y 300 nm con respecto al soporte T6Z4.

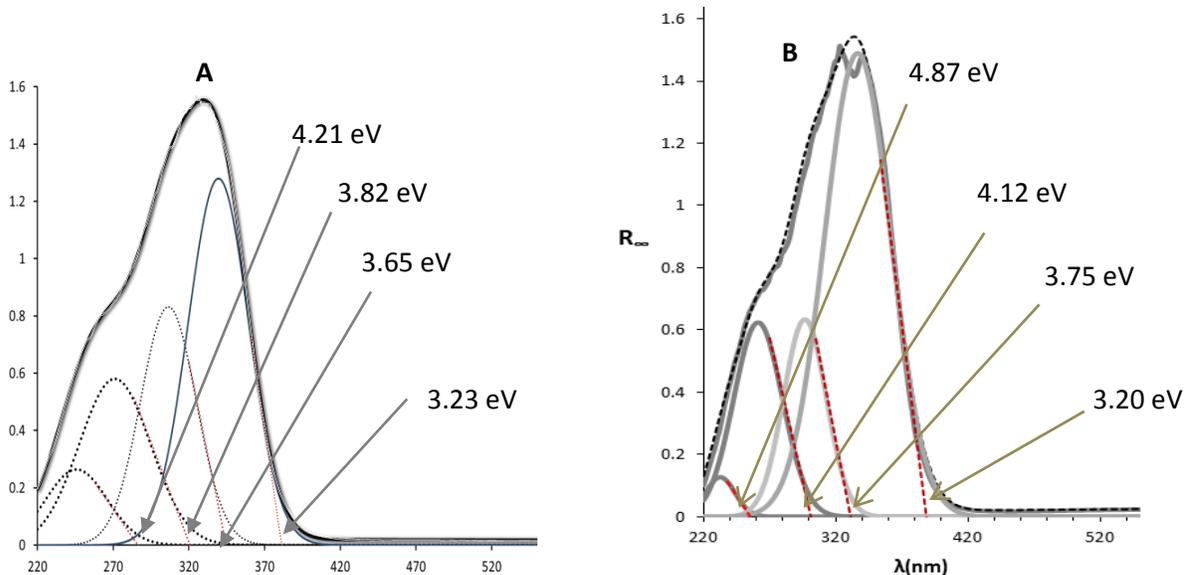


Figura 3.11 Espectros UV de óxidos mixtos A) T4Z6 y B) T6Z4

### 3.1-5 Desorción de amoniaco a temperatura programada

Diversos autores<sup>[51,52]</sup> coinciden en que la desorción programada de amoniaco se presenta en 3 etapas que representan la fuerza de los sitios ácidos en la superficie de un material. A los sitios de desorción de amoniaco de la primera zona, correspondiente a la a temperaturas menores a 250 °C, se les denomina sitios de acidez débil. Los sitios de acidez media son los que comprenden temperaturas mayores a 250 °C y menores a 450 °C. Por último, la desorción de amoniaco a temperaturas mayores a 450 °C es característica de sitios de acidez fuerte. Es necesario resaltar que esta técnica no discrimina la naturaleza de dichos sitios ácidos.

En la Figura 4.7 se presentan las curvas de desorción de amoniaco para la titania (a) y la zirconia (b) como función de la temperatura. En la muestra de TiO<sub>2</sub> se distinguen dos picos de dimensiones similares. El primero se encuentra en 200 °C y el segundo en 350 °C. Por su parte, la zirconia reveló tres zonas de desorción de amoniaco: la primera de estas zonas es representada por un pico en 200 °C, la segunda tiene un máximo en 350 °C siendo la más intensa y la tercera zona se distingue por un pico de baja intensidad en 550 °C. La zirconia presentó sitios ácidos de mayor fuerza que la titania.

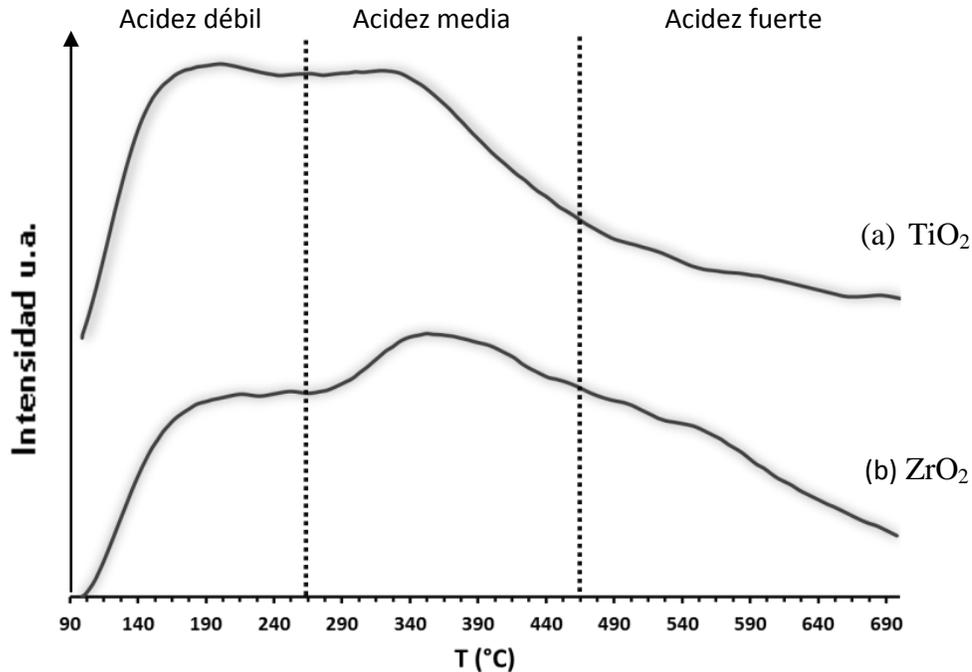


Figura 3.12 Curvas de desorción de amoniaco para los soportes TiO<sub>2</sub> (a) y ZrO<sub>2</sub> (b)

Watanabe<sup>[53]</sup> estudió la desorción programada de NH<sub>3</sub> sobre titania en sus fases rutilo y anatasa y encontró que para la primera se forma solo un máximo en 200 °C, mientras que para el rutilo hay tres zonas ácidas en 200, 350 y 750 °C siendo la última la que presenta mayor densidad. En el mismo trabajo, el autor estudió la acidez superficial de una mezcla de zirconia monoclinica y tetragonal. Los resultados mostrados en la Figura 1 coinciden parcialmente con dicho autor; en la titania preparada por sol gel no se vio señal cerca de 750 °C, sin embargo podemos asegurar que la fase predominante es anatasa, puesto que el patrón de difracción de rayos X realizado previamente lo confirma.

Se realizó la prueba de desorción de amoniaco sobre un oxido de aluminio sintetizado por el método sol-gel. La curva de desorción se presenta en la Figura 3.13, donde podemos ver que existe una notable diferencia con respecto a los soportes puros presentados anteriormente. La alúmina posee, en su mayoría, sitios de acidez media y carece de acidez débil y fuerte.

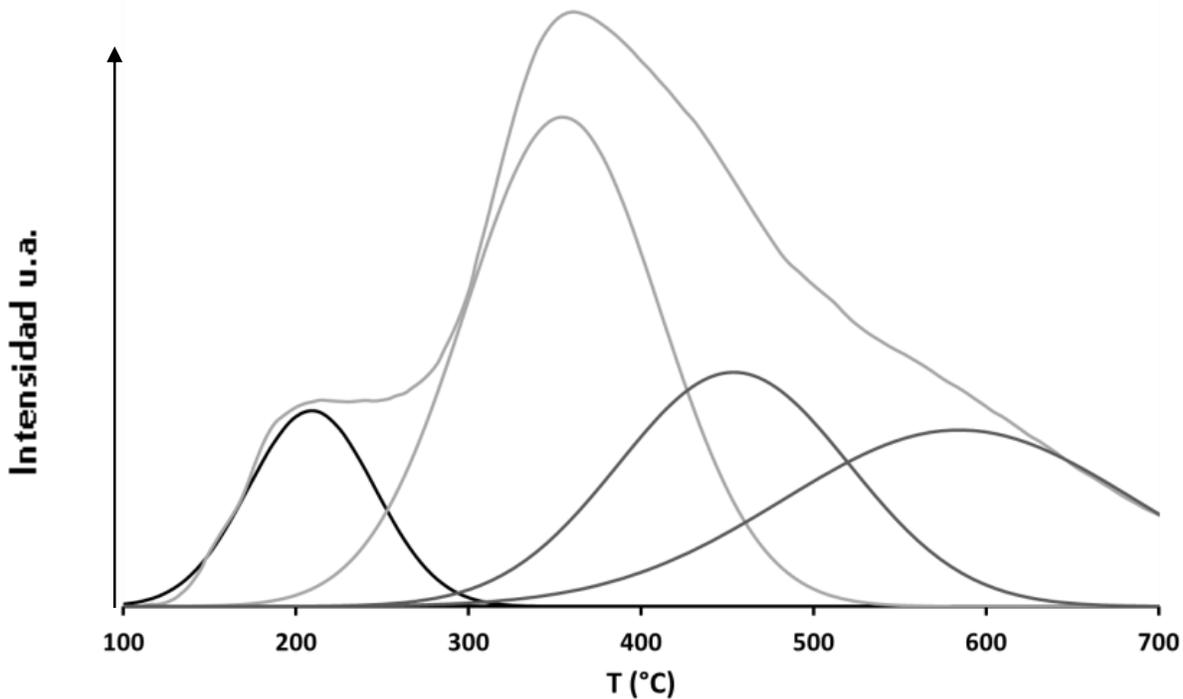


Figura 3.13 Descomposición gaussiana de la desorción de amoniaco para un soporte de alúmina

Los soportes mixtos T4Z6 y T6Z4 presentaron curvas muy similares entre sí, con una variación muy sutil en la intensidad del pico en 350 °C. Los soportes mixtos mostraron un aumento considerable en la señal de amoniaco, debido principalmente al aumento en el área BET de los mismos.

En la Figura 4.8 se muestra la descomposición Gaussiana (también llamada deconvolución) de la curva de desorción de  $\text{NH}_3$  característica del soporte con 40% de  $\text{TiO}_2$  y 60% de  $\text{ZrO}_2$ . La curva mantuvo similitud con la curva de titania, sin embargo se aprecia un crecimiento en la zona alrededor de  $350^\circ\text{C}$ . La superficie de los óxidos mixtos se puede describir como una zona de sitios ácidos débiles con una menor concentración de sitios de acidez media.

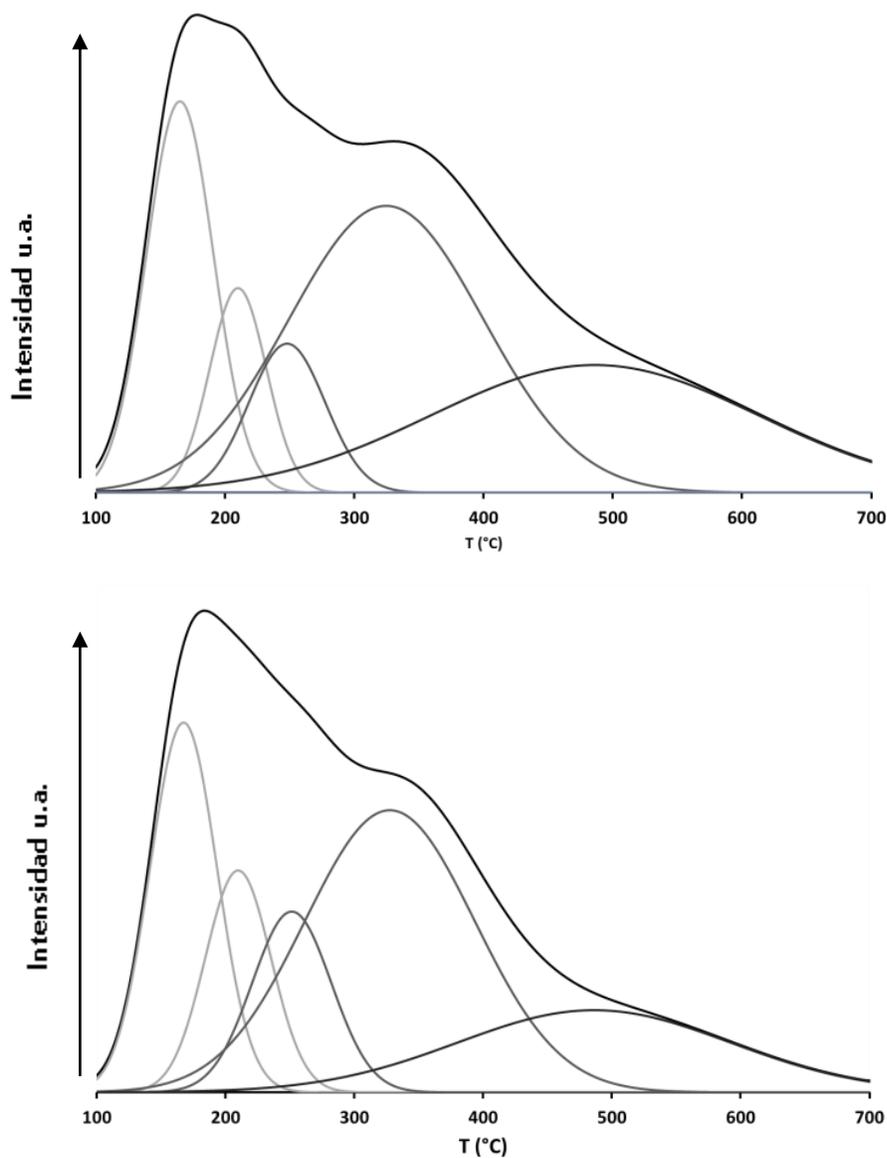


Figura 3.14 Descomposición Gaussiana de la curva TDP de amoníaco para el soporte mixto Ti:Zr(40:60)

### 3.1-6 Reducción a temperatura programada

La Figura 4.4 muestra los perfiles de reducción para los soportes de titania, zirconia y los óxidos mixtos T4Z6 y T6Z4. En el intervalo de temperaturas de nuestro interés, la zirconia no mostró un consumo de hidrogeno significativo. La titania preparada por el método sol-gel mostró una reducción a 570 °C que corresponde a la transformación de especies superficiales de  $Ti^{4+}$  a  $Ti^{3+}$ . Después de esta temperatura, se observó un consumo creciente de hidrógeno aunque a la temperatura final del experimento no alcanza un máximo. Este proceso se explica por la reducción del volumen de  $TiO_2$ . Cabe resaltar que los fenómenos a temperaturas mayores a las estudiadas no son relevantes en el área de catálisis.

Para las dos relaciones Zr-Ti estudiadas, se observó un pico de reducción a 650 °C muy similar al observado en la titania. La mayor intensidad en el consumo de hidrógeno de estas muestras es debido a su área superficial por gramo elevada. Es preciso aclarar, sin embargo, que la intensidad de los picos de los soportes mixtos es un orden de magnitud menor que los perfiles de los catalizadores soportados presentados a continuación. Por este motivo en el análisis de dichos perfiles no será tomada en cuenta la contribución del soporte.

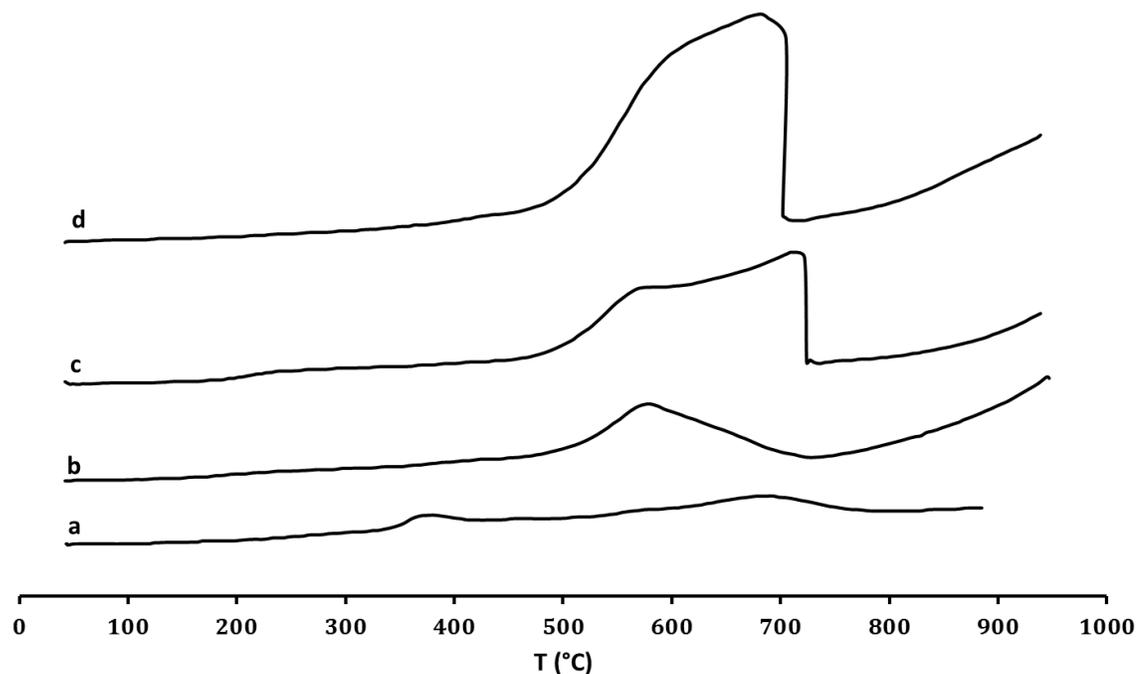


Figura 4.14 Perfiles de reducción de los soportes de a)zirconia, b)titania, c)T4Z6, d)T6Z4

## 3.2 CONCLUSIONES

Se sintetizaron soportes de  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$  y óxidos mixtos  $TiO_2-ZrO_2$  por el método sol-gel con tratamiento solvotérmico. Estos materiales se caracterizaron con fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X, espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis, termogravimetría, desorción de amoníaco a temperatura programada, y reducción a temperatura programada.

Los óxidos puros de titanio y de zirconio presentaron áreas superficiales bajas ( $72 \text{ m}^2/\text{g}$  y  $88 \text{ m}^2/\text{g}$  respectivamente) y un alto grado de cristalinidad. La titania formó la fase anatasa mientras que la zirconia está presente como una mezcla de fases monoclinica y cúbica

Los óxidos mixtos sintetizados, calcinados a  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ , se pueden describir como materiales mesoporosos con valores de área superficial, volumen de poro y diámetro de poro, comparables a los de un soporte de alúmina. La estructura de estos soportes es esencialmente amorfa con microcristales de  $ZrO_2$ , en sus fases monoclinica y cúbica. Con ayuda de espectroscopía UV-Vis se pudo determinar que existe interacción entre los óxidos presentes y por lo tanto no se encuentran como fases segregadas. Por medio de estudios termogravimétricos se puede concluir que al usar la temperatura de calcinación  $T=500 \text{ }^\circ\text{C}$ , se garantiza la ausencia de grupos hidroxilo así como otras impurezas procedentes de la síntesis. La superficie de los soportes presenta predominantemente sitios de acidez débil a comparación de un soporte de alúmina que presenta mayor concentración de sitios de acidez media y fuerte. Esto puede estar relacionado con el tipo de interacción metal soporte. Por medio de TPR se determinó que la reducción de los soportes es únicamente superficial y que la misma no interfiere con los datos de reducción de los catalizadores impregnados.

Al aumentar la temperatura de calcinación a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  el óxido mixto forma una solución sólida cristalina con reducidas propiedades texturales.

# CAPITULO CUATRO

## 4.1 CARACTERIZACIÓN DE CATALIZADORES NIW

### 4.1-1 Espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis (ERD UV-Vis)

La Figura 3.10 muestra el espectro de reflectancia difusa en la región UV-Vis para la sal de metatungstato de amonio. Se observa una única banda cuyo máximo se ubica en 370 nm. Esta banda corresponde a la transición de transferencia de carga  $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$  y corresponde a los electrones excitados de la banda de valencia tipo O 2p a la banda de conducción tipo W 5d. Cabe señalar que la banda en esta longitud de onda es reportada por Gutiérrez-Alejandre y col.<sup>[50]</sup> para un cristal de  $WO_3$  puro, lo que nos indica la similitud en la estructura electrónica entre estos dos compuestos.

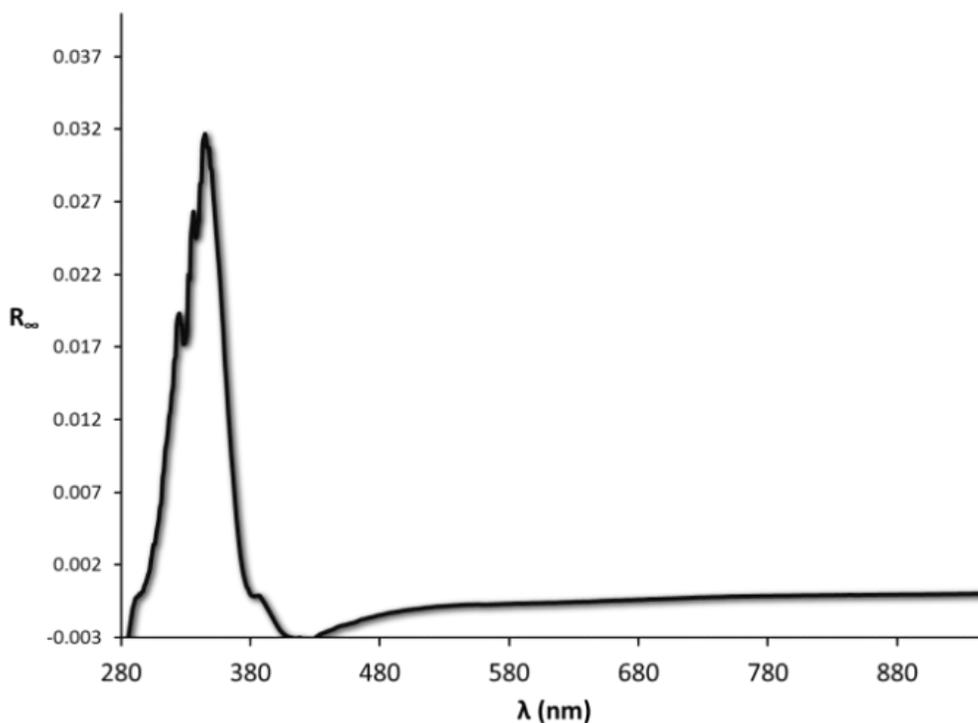


Figura 3.15 Espectro UV-Vis de metatungstato de amonio puro en estado sólido.

La intensidad en la energía de borde del tungsteno es muy inferior a la del óxido de titanio, sin embargo su magnitud es muy similar. Esto hace que al impregnar los soportes que contienen óxido de titanio con tungsteno no se pueda extraer más información a partir del espectro UV-Vis.

En el caso del níquel, se obtuvo el espectro de reflectancia patrón de la sal precursora de níquel (a) y se contrastó con los espectros de la misma sal impregnada sobre T4Z6 (b) y el catalizador NiW25 soportado en el mismo oxido mixto (c) para determinar la interacción que tiene el mismo con los átomos de las especies presentes en el catalizador.

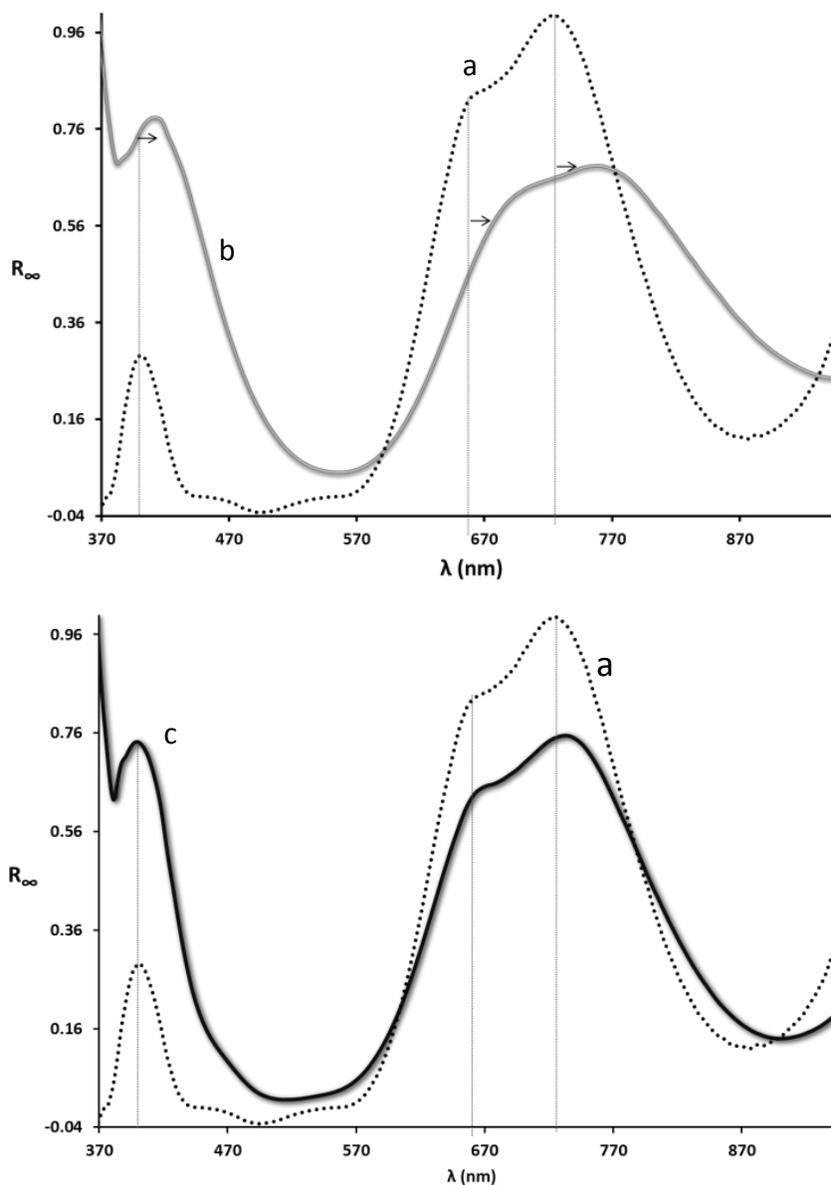


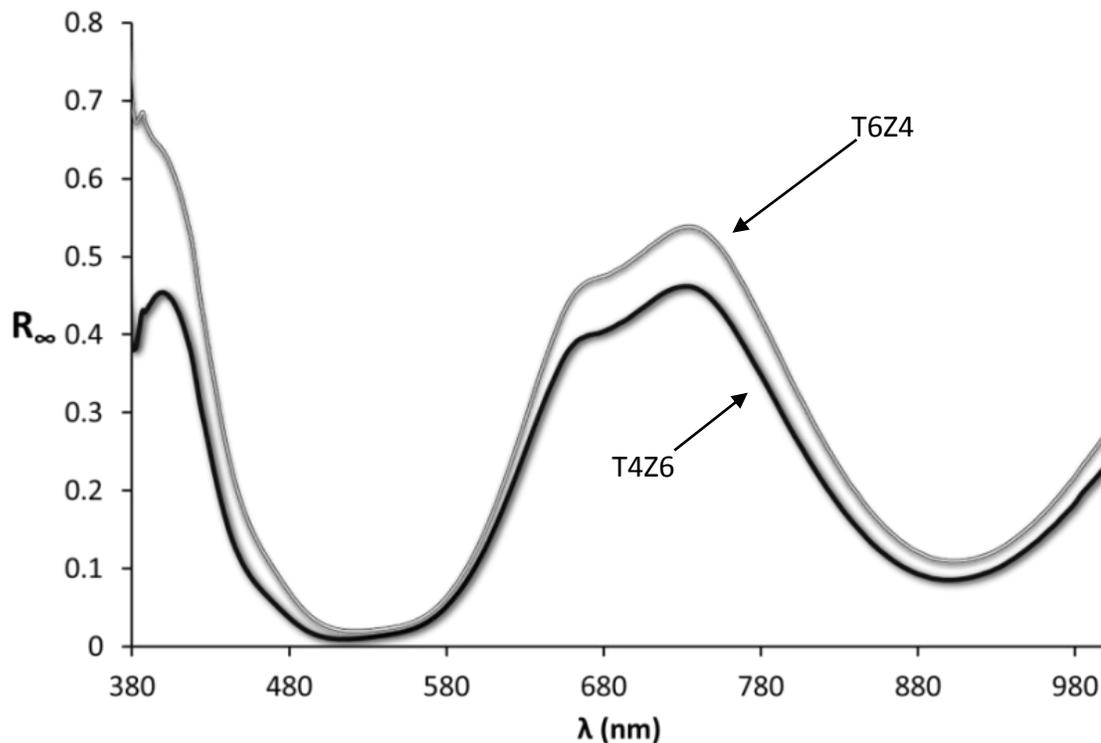
Figura 3.16 Espectro UV de (a) nitrato de níquel, (b) níquel sobre soporte y (c) níquel-tungsteno soportados

El nitrato de níquel cristalino presenta una banda de transición fuerte a partir de 870 nm, la cual alcanza un máximo en 721 nm y un hombro menos intenso en 655 nm. Estos valores de energía de borde son característicos en transiciones metálicas d-d asociadas al campo cristalino en

configuración octaédrica. En la región de alta energía se observa una señal en 435 nm con un máximo de baja intensidad en 400 nm que podría relacionarse con transferencias de carga  $O^{2-}Ni^{2+}$ .

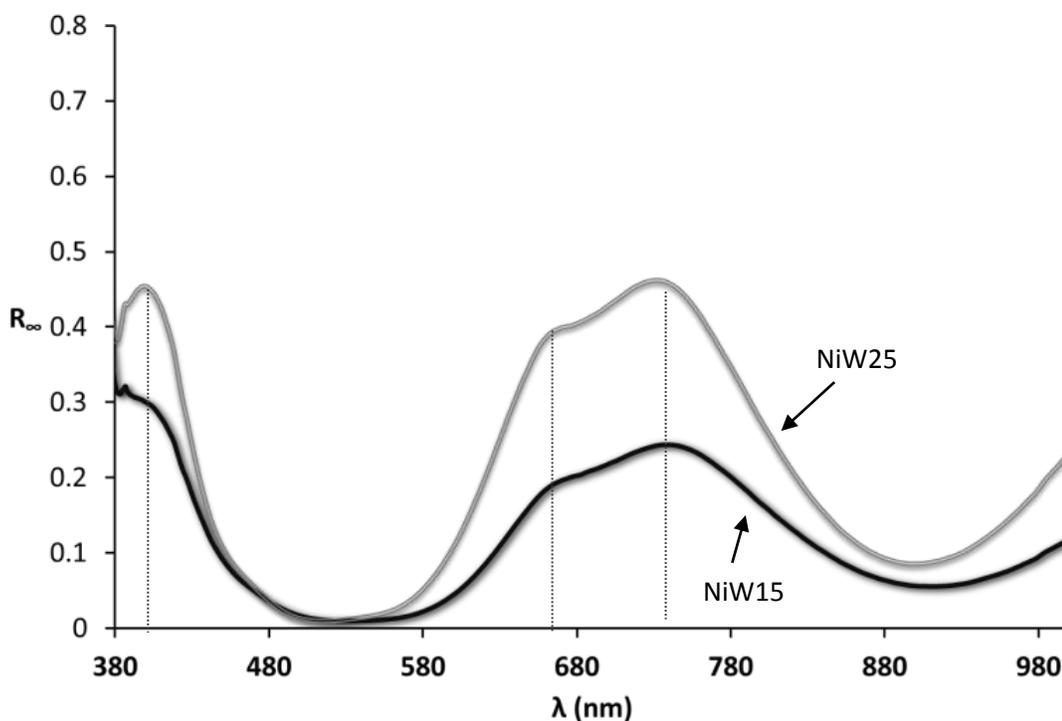
En la muestra de níquel impregnado directamente sobre el soporte, la banda de baja energía se desplazó a 930 nm con el máximo en 770 nm, mientras que la señal de alta energía, el máximo se desplazó a 450 nm. Al comparar el espectro de la sal precursora con el catalizador impregnado secuencialmente, como se describe en la sección 2.2, es fácil observar que las diferentes transiciones del níquel en el catalizador impregnado ocurren exactamente a la misma longitud de onda que en la sal precursora. Es decir que la interacción del níquel con sus alrededores no se ve afectada tras la impregnación.

Esto nos sugiere que en el caso del sistema Ni/T4Z6 existe interacción del níquel con el soporte mixto de titania-zirconia, misma que no se presenta en el catalizador NiW/T4Z6. Por lo tanto, al haber tungsteno impregnado, el níquel no se ve favorecido a formar una fase distinta con el soporte. Este resultado es importante si consideramos que en un catalizador similar soportado en alúmina, el promotor es capaz de formar una fase estable con el soporte<sup>[54]</sup>, la cual no es activa en la hidrodesulfuración.



3.17 NiW 25 en T4Z6 y T6Z4

El espectro de reflectancia difusa de los catalizadores NiW15 y NiW25, soportados en T4Z6, se presenta en la Figura 3.17. La energía de borde fue la misma para cada fenómeno en los dos soportes. Sin embargo, se puede apreciar una diferencia en la intensidad de la banda de alta energía con respecto a la intensidad de la banda de baja energía. Esta diferencia puede deberse a una distribución distinta de las especies de tungsteno, en los 2 soportes, con las cuales esta interactuando directamente el níquel.



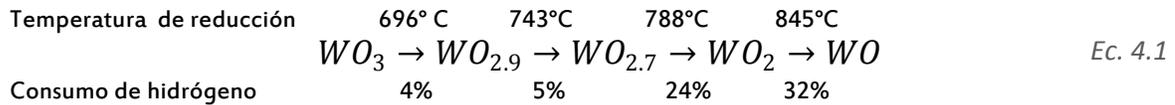
3.18 Espectro de reflectancia difusa de los catalizadores NiW15 y NiW25

Como resultado de la adición de metal al soporte (Figura 3.18), la banda correspondiente a la transferencia d-d, así como la señal asociada a la transferencia de carga O-M del níquel, aumentan en intensidad simultáneamente. Es decir que este aumento en la carga metálica no implica modificaciones en la estructura del níquel.

#### 4.1-2 Reducción a temperatura programada

El tungsteno puede tener diferentes estados de oxidación parciales sin cambiar su número de coordinación. Es decir, el óxido de tungsteno coordinado octaédricamente puede estar presente de la forma  $WO_3$ ,  $WO_{2.9}$ ,  $WO_{2.77}$  y  $WO_2$  dependiendo de la distancia interplanar de su red cristalina. Zaki et al.<sup>[55]</sup> realizaron un análisis exhaustivo del consumo de hidrógeno en cada etapa de la reducción de  $WO_3$  sin soportar. Con ayuda de difracción de rayos X identificaron la

naturaleza de cada producto de reducción estable. En sus resultados reportan que el trióxido de tungsteno presenta 4 etapas de reducción, mostradas en la Ecuación 4.1.



El perfil de reducción de óxido de tungsteno soportado difiere mucho de una muestra sin soportar. Incluso, el óxido de tungsteno soportado en titania presenta un perfil muy distinto a su análogo soportado en alúmina. Esto de acuerdo con los resultados de Vermaire y col. <sup>[15]</sup>, quienes encontraron una mayor interacción de este óxido con el soporte de alúmina. El material en este caso se mantuvo inerte hasta 835°C, donde presenta una sola banda. Esto se explica por la reducción en un solo paso de  $W^{6+}$  a  $W^{2+}$  debido a que las fases intermediarias de W ( $W^{4+}$ ,  $W^{5+}$ ) no son estables sobre alúmina. En el caso de la titania, los autores observaron dos señales importantes de reducción en 744 °C y 1011 °C relacionadas a la formación de la especie  $WO_2$ . Ellos explican que el soporte favorece la estabilización de la fase  $W^{4+}$  debido a su similitud con la estructura de la fase rutilo.

El proceso de reducción de las sales precursoras de níquel y tungsteno se muestra en la Figura 4.14 (a y b respectivamente). El nitrato de níquel reacciona con el hidrógeno a 320 °C produciendo una señal aguda. Este valor esta reportado para el nitrato de níquel en coordinación octaédrica. Posteriormente, se aprecian dos señales de muy baja intensidad a 370 °C y 500 °C. Li <sup>[56]</sup> afirma que las especies tetraédricas de níquel no se reducen a temperaturas menores a 400° C.

La reducción del metatungstato de amonio, por su parte, comenzó a 600 °C con un consumo relativamente bajo de hidrógeno, después se observa un incremento que comienza en 643 °C y tiene un máximo en 710 °C y un hombro en 750 °C, que implican la reducción a especies  $W^{5+}$  análogas a  $WO_{2.77}$  y  $WO_{2.9}$  de . Por último, el metatungstato de amonio se termina de reducir, en el intervalo estudiado, con una banda de intensidad media en 815 °C, relacionado con la formación de especies  $W^{4+}$ .

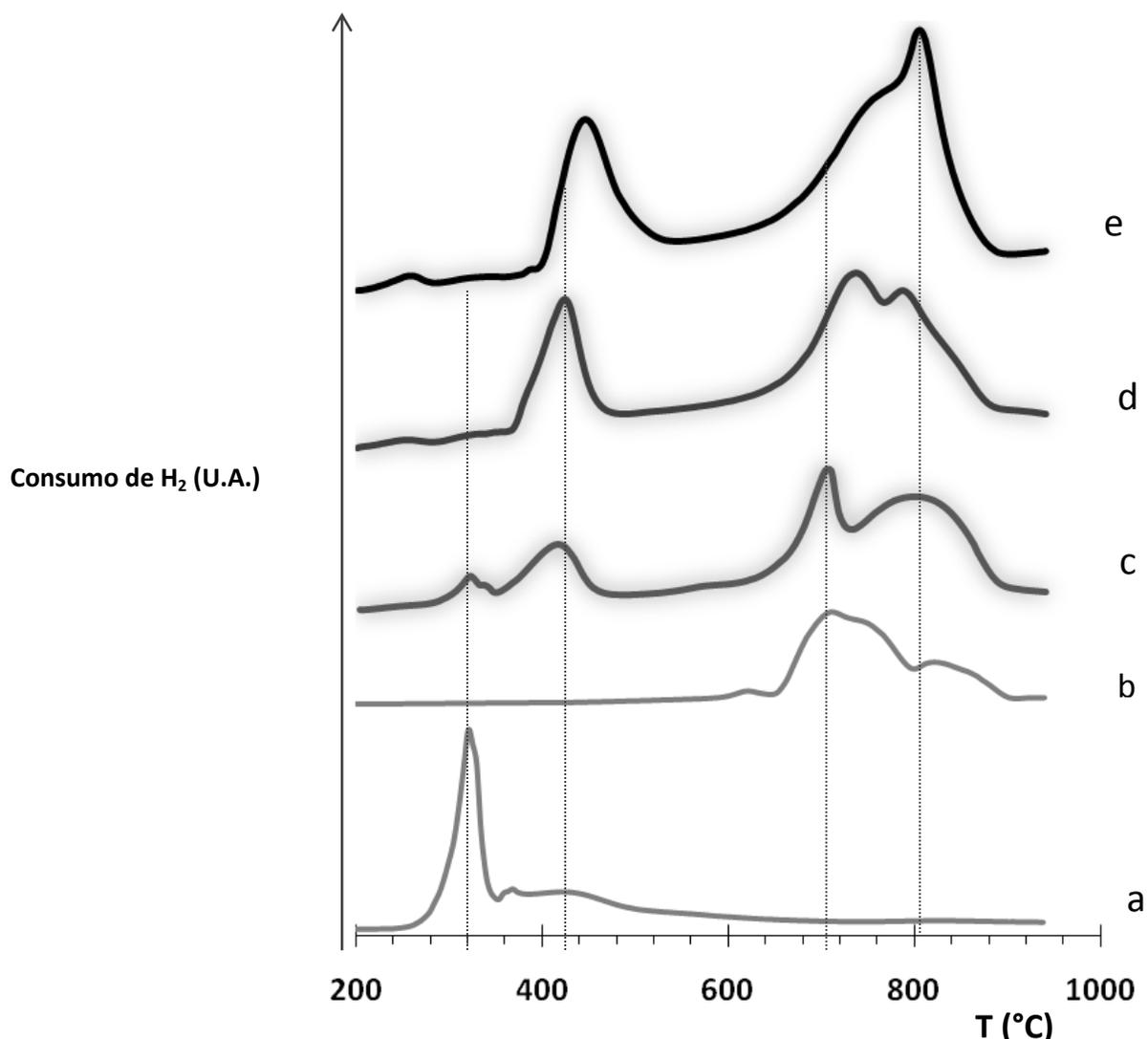


Figura 4.14 Perfiles de consumo de Hidrogeno para las sales precursoras (a) Nitrato de Níquel puro y (b) Metatungstato de amonio puro; y los catalizadores (c) NiW15 (d) NiW25 y (e) NiW35 soportados en T4Z6

La reducción programada de los catalizadores soportados en el óxido mixto equimolar se muestra en la Figura 4.14. En el catalizador con un bajo contenido de fase activa se observa un pico de baja intensidad en 320 °C y un pico más alto en 430 °C correspondientes a la zona de reducción del níquel; y dos señales en 690 °C y 815 °C relacionadas al tungsteno. Al aumentar la cantidad de metales soportados, la banda presente en 320 °C desaparece completamente y la señal en 430 °C se recorre a 440 °C y 450 °C para los catalizadores NiW25 y NiW35 respectivamente.

Para el caso del tungsteno, la primera banda se desplaza 15 °C y conserva su altura entre un catalizador y otro al aumentar la carga metálica, mientras que la segunda señal se intensifica y disminuye la temperatura de reducción de 815 °C en el catalizador NiW15 a 800 °C en el

catalizador NiW35. Esto es resultado de una mayor afinidad del soporte con el óxido de tungsteno para cargas mayores. Tómese en cuenta que esta afinidad no está relacionada con la interacción presente en la alúmina que inhibe la reducción del metal; en este caso la similitud de las estructuras cristalinas explicada anteriormente coadyuva a la transformación de las especies  $W^{6+}$  al intermediario  $W^{4+}$  y por lo tanto disminuye la energía necesaria para que dicha transformación se lleve a cabo.

En el catalizador NiW25 se aprecia la simetría de los picos de reducción de tungsteno, relacionados a la transformación, en cada etapa, de la misma cantidad de átomos de oxígeno. Esto es consistente con el modelo explicado anteriormente. Por el contrario, en los catalizadores NiW15 y NiW35 el consumo no es simétrico, esto debido quizá a que no todo el tungsteno en forma de  $W^{6+}$  pasa por el intermediario  $W^{4+}$  o, en su defecto, no todo el tungsteno que formó la fase  $W^{4+}$  se convierte a  $W^{2+}$ .

Para determinar el efecto del níquel en la reactividad del tungsteno se realizó una impregnación del soporte únicamente con metatungstato de amonio. En la Figura 4.15 se muestran los perfiles de reducción para las muestras soportadas en T4Z6 con la misma cantidad de tungsteno (a) con níquel y (b) sin níquel impregnado. La muestra que fue impregnada únicamente con la sal de tungsteno presentó dos señales en detector TCD. La primera es una señal que abarca un amplio rango de temperaturas empezando en 550 °C y con un máximo en 705 °C y la segunda es una señal de mayor intensidad en 850 °C con un hombro en 900 °C. En la muestra bimetálica se aprecia el pico relacionado a la presencia de níquel en 440 °C y dos señales de intensidad similar en 730 °C y 800 °C implica una gran interacción entre Ni y W que favorece la reducción del segundo. Este fenómeno podría estar relacionado con la facilidad de sulfuración del tungsteno en presencia de níquel expuesta en la sección 1.5-1.

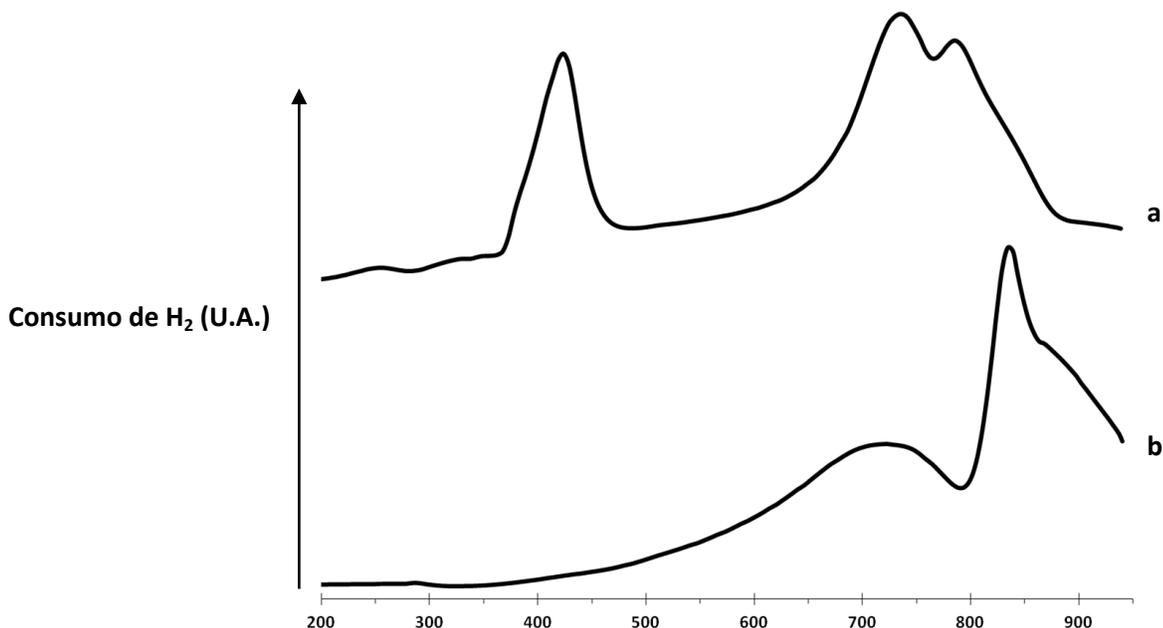


Figura 4.15 Perfiles de TPR para las muestras soportadas en T4Z6 con 25% W (a) con Ni impregnado y (b) antes de impregnar el Níquel

En otra prueba, se evaluó el efecto de calcinar el catalizador a 400 °C durante 5 horas. En la Figura 4.16 se presenta la reducción de la muestra NiW25-T4Z6 (a) sin calcinar y (b) calcinada. El pico correspondiente al níquel presenta un desplazamiento positivo de 15 °C al calcinar la muestra, mientras que en los picos asociados al tungsteno no se distingue ningún cambio. Con este resultado se confirma la suposición inicial de que las especies impregnadas de W mantienen una relación estrecha con el trióxido de tungsteno y se hace válido el análisis hecho con anterioridad. Por su parte, el óxido de Ni formado en la calcinación es ligeramente más difícil de sulfurar que la especie impregnada.

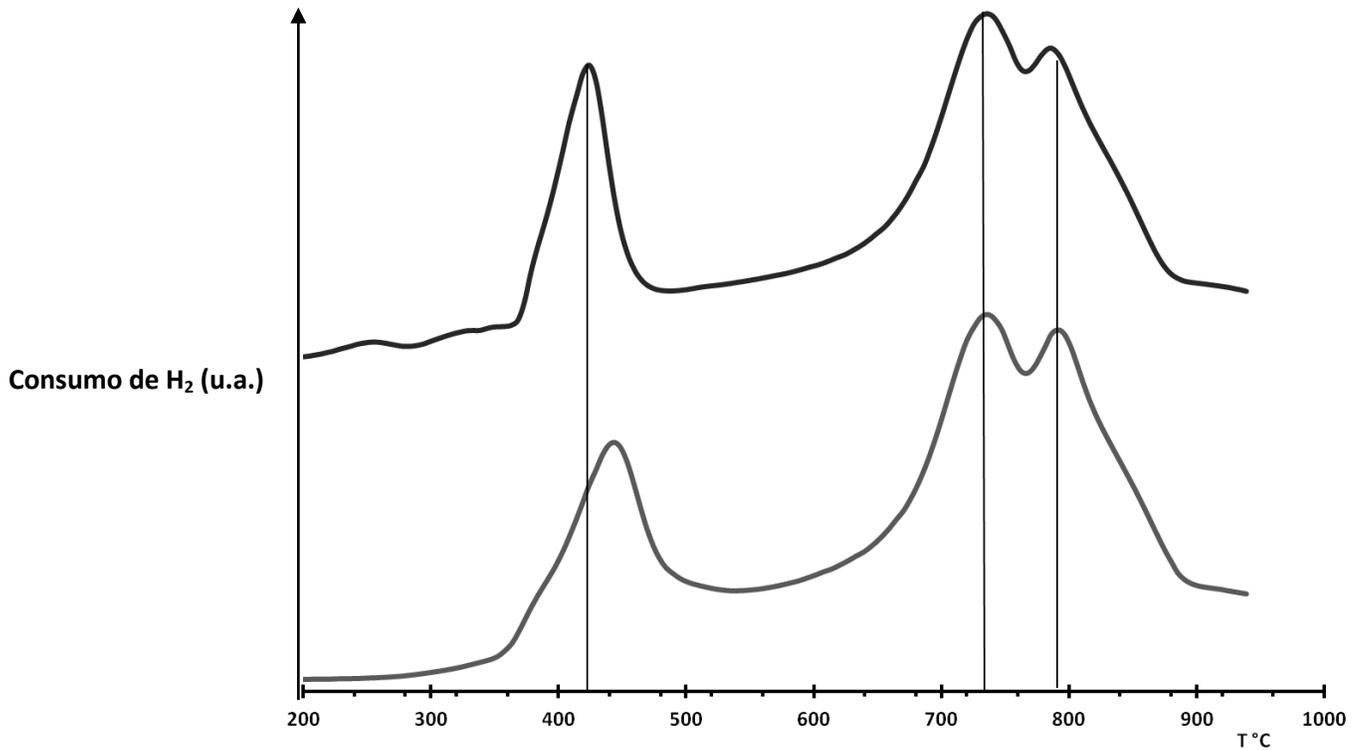


Figura 4.16 Perfiles de consumo de Hidrógeno para las muestras soportadas en Ti:Zr(60:40) con 25% W sin calcinar (a) y calcinada (b)

Se compararon dos muestras (NiW15 y NiW25) soportadas en T4Z6, con sus homólogas soportadas en T6Z4. La parte izquierda de la Figura 4.17 muestra los catalizadores impregnados con 15% W y se aprecia claramente la similitud entre las especies de níquel y una ligera diferencia en la intensidad y posición en el primer pico característico de tungsteno (ca. 700 °C). Esto apunta a que el Ni sigue la misma ruta de reducción en ambos soportes. Por otro lado, los perfiles asociados al W muestran variación en intensidad. En el caso de la muestra NiW15-T6Z4 se observan picos en 677 °C y 805 °C mientras que el mismo catalizador soportado en T4Z6 exhibe máximos para la reducción de tungsteno en 703 °C y 803 °C. Esta observación se repite cuando los soportes son impregnados con 25% W.

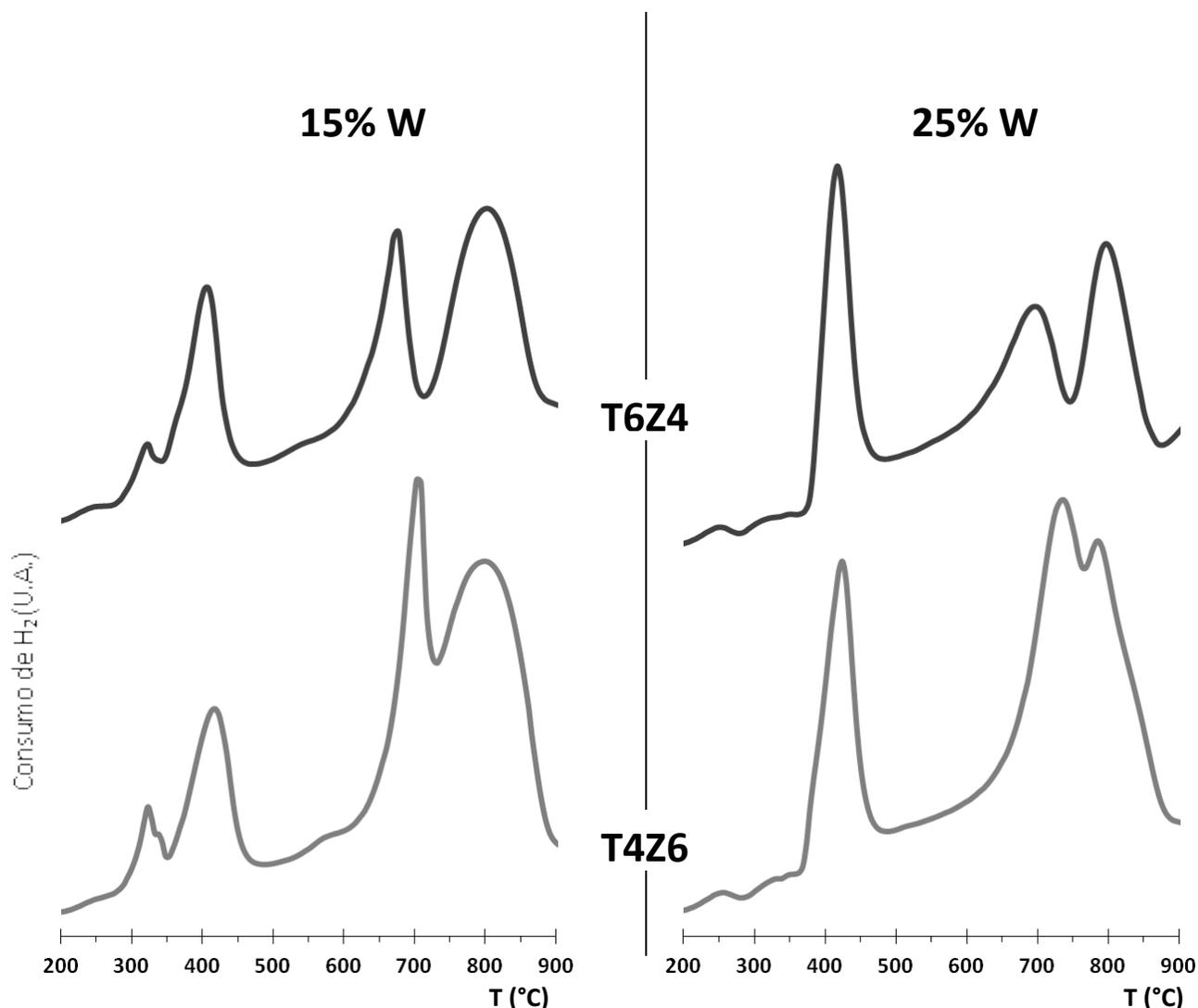


Figura 4.17 Perfiles TPR para las muestras con 15% W (I) y 25% W (II) soportadas en (a) T6Z4 y (b) T4Z6

El consumo de hidrógeno en los catalizadores soportados en T4Z6 es visiblemente mayor en el rango de temperaturas comprendido entre 600 y 900 °C que el presentado por los catalizadores soportados en T6Z4.

## 4.2 CONCLUSIONES

Los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  fueron caracterizados con las técnicas de espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis y reducción a temperatura programada.

Para todos los catalizadores sintetizados, el níquel se encuentra únicamente hexacoordinado y no presenta interacción con el soporte. La estructura electrónica del níquel se

mantuvo igual para los catalizadores impregnados a diferente carga metálica. Los datos de ERD y TPR arrojaron evidencia de la interacción entre Ni y W que podría estar relacionada con la fase NiWS.

Debido a la similitud en la energía de banda prohibida de las especies impregnadas de tungsteno con la de la titania, no fue posible hacer un análisis de este elemento a partir de los datos de ERD UV-Vis. Sin embargo, podemos afirmar que la estructura electrónica de dichas especies mantiene una estrecha relación con la del trióxido de tungsteno. Esta similitud permite que la reducción de ambos sistemas se lleve a cabo por la misma ruta.

Como se ilustra en la Figura 4.18, la reducción del W sobre el soporte mixto ocurre en dos etapas, a comparación de la alúmina en la que se reduce en una sola:

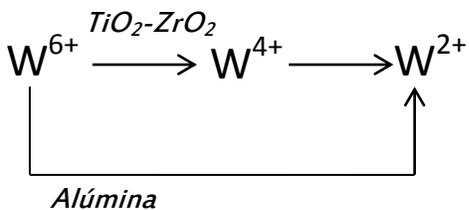


Figura 4.18 Rutas de reducción del tungsteno soportado en el óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  y en alúmina

La proporción de tungsteno que sigue la ruta de dos etapas es dependiente de la carga metálica que se impregna sobre el soporte  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$ . La simetría en los picos de reducción de tungsteno en el catalizador NiW25-T4Z6 sugiere que la reducción en dos etapas ocurre para un porcentaje alto del tungsteno presente. Esto puede estar relacionado con una mayor sulfurabilidad.

# CAPITULO CINCO

## 5.1 ACTIVIDAD CATALITICA

La Figura 3.1 muestra la actividad en la desaparición de 4,6 DMDBT con respecto al porcentaje de tungsteno impregnado para los materiales soportados en T4Z6 (b) sulfurados sin calcinar. El catalizador NiW25-T4Z6 mostró una actividad casi tres veces mayor que su homólogo NiW15-T4Z6, i.e., al aumentar 10% la masa de tungsteno y conservando la relación Ni/Ni+W, el aumento de la velocidad de reacción fue de 193%. No sucedió lo mismo para el caso del NiW35-T4Z6. El incremento en la velocidad de reacción fue de 9% al añadir otro 10% de metal.

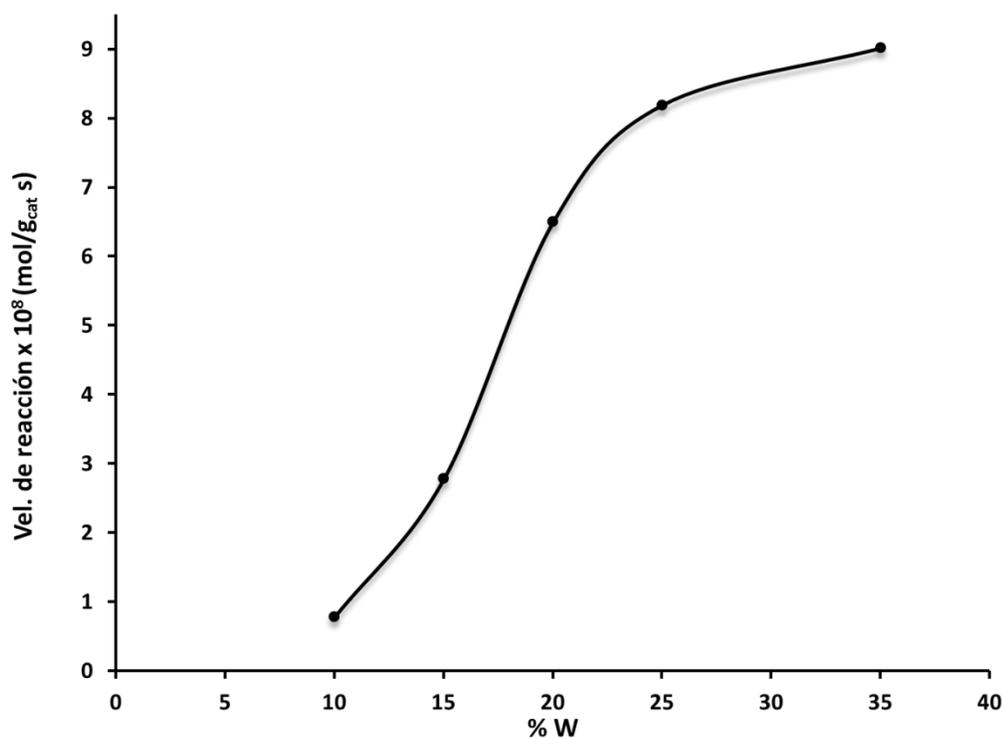


Figura 4.1 Velocidades de reacción de los catalizadores soportados en T4Z6 con respecto al porcentaje másico de tungsteno en la HDS de 4,6 DMDBT a 320°C y 800 psi

El comportamiento de la velocidad de reacción por gramo de catalizador coincide con lo esperado para este tipo de sistemas. Por un lado, a bajo contenido de tungsteno se aprecia que la intersección de la curva con el eje de las abscisas no se dará en el origen y esto se debe a que existe una interacción fuerte entre el soporte y la fase activa cuando la carga es inferior a 5%. En la región definida entre 10 y 20 la tasa de reacción aumenta al aumentar el contenido de W. En el otro extremo de la misma curva, es decir cuando la carga de tungsteno se acerca a 35%, se puede

apreciar una disminución en la pendiente que está relacionada con la eficiencia de los metales soportados durante la reacción

En la Tabla 4.1 se resumen los resultados de actividad para los catalizadores NiW. Para las muestras soportadas en T6Z4, el aumento en la tasa de reacción fue únicamente de 8% al incrementar en 10 puntos porcentuales la masa de la fase activa.

Tabla 4.1 Resultados de actividad y selectividad para los catalizadores NiW soportados en óxidos mixtos

	%W	Rxn ( $\times 10^{-8}$ mol 4,6DMDBT/g <sub>cat</sub> s)
Titania	8.5	2.2
	10	0.8
T4Z6	15	2.8
	20	6.7
	25	8.2
	25c	8.1
	35	9.0
	15	6.9
T6Z4	25	7.5
	25c	6.2
	$\gamma$ -Alúmina	20

Con ayuda de espectroscopía de absorción Mössbauer de  $^{57}\text{Fe}$  y sulfuración a temperatura programada, Reinhoudt<sup>[57]</sup> estudio el efecto de la temperatura de calcinación sobre un catalizador NiW soportado en alúmina. El autor encontró que el catalizador que es únicamente secado a 120°C, presenta una fase  $\text{WS}_3$  estable y la segregación del sulfuro de níquel. Mientras que para las muestras calcinadas a 400 °C el tungsteno se reduce a  $\text{W}^{4+}$  durante la sulfuración. En dicha investigación el método de impregnación fue simultáneo y el autor parte de que al impregnar se forma  $\text{WO}_3$ . En la Tabla 4.1 se aprecia que los catalizadores soportados en titania-zirconia no mostraron el mismo efecto. La velocidad de reacción de los catalizadores calcinados a 400°C fue muy similar a la de los catalizadores sin calcinar. Esto se puede deber a que se reduce la interacción metal soporte con respecto al soporte de alúmina, además de que la impregnación secuencial permite una distribución de especies distinta sobre el soporte.

Para evaluar la eficiencia del metal impregnado en los catalizadores soportados en T4Z6, se elaboró una gráfica como la mostrada en la Figura 3.1. El eje de las ordenadas representa la cantidad de moléculas de 4,6 DMDBT que reaccionaron por cada átomo de metal (W + Ni)

depositado en la superficie del catalizador por unidad de tiempo. No debe confundirse este parámetro con la frecuencia de rotación (TOF), aunque son expresiones similares que cuantifican la eficiencia de la fase activa, el TOF considera únicamente los sitios disponibles para la reacción y no la cantidad total de metal impregnado. Como variable independiente se presenta la cantidad de tungsteno en átomos por nanómetro cuadrado.

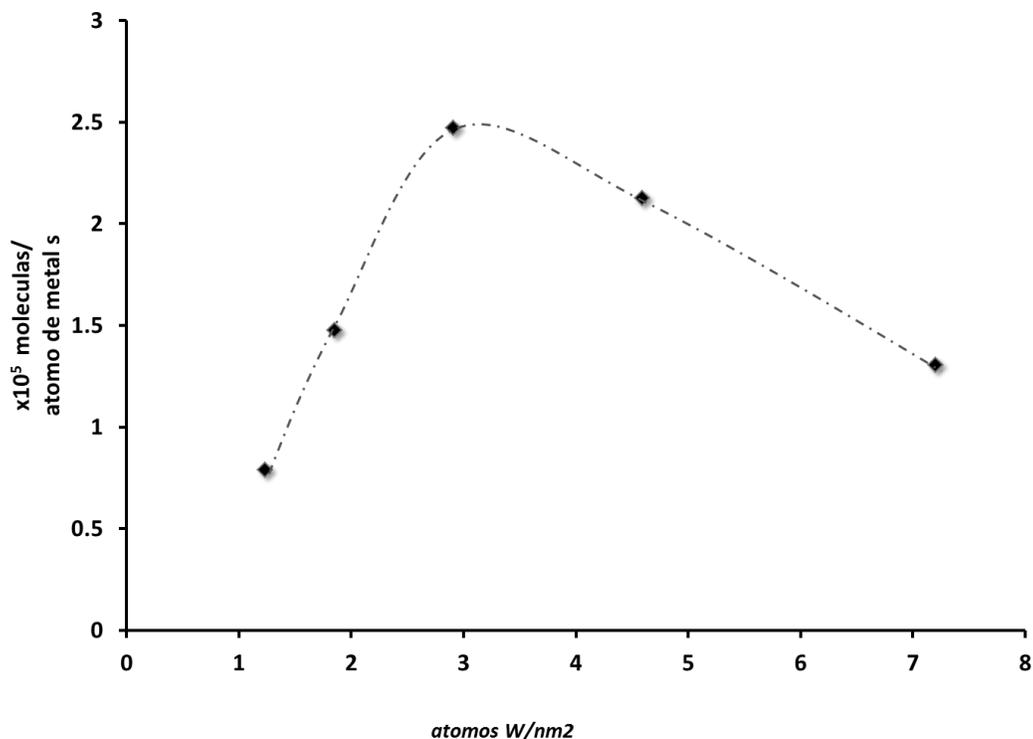


Figura 4. Velocidad de desaparición de 4,6 DMDBT expresada por moléculas que reaccionan por cada átomo de metal en función de la carga en átomos de W/nm<sup>2</sup>

Esta transformación de unidades nos permite encontrar con mayor facilidad la cantidad óptima de tungsteno soportado, en términos de su capacidad para convertir los reactivos sulfurados en producto. En nuestro caso, el catalizador soportado en T4Z6 presentó un comportamiento tipo volcán al aumentar la cantidad de metal en la superficie, alcanzando un máximo en 2.9 at<sub>W</sub>/nm<sup>2</sup> que corresponden a la muestra NiW20. Con base en esto, se infiere que a medida que la carga de metal aumenta, crece el número de sitios disponibles para la reacción hasta llegar a un valor crítico, a partir del cual el aumento en la cantidad de metal ya no favorece de igual manera el incremento en la velocidad de reacción.

## 5.2 SELECTIVIDAD

La selectividad hacia productos de hidrogenación se calculó dividiendo la suma de áreas cromatográficas corregidas de productos que siguen esta ruta (DMBCH, MCHT y THDBT) sobre el área del producto de desulfuración directa (DMBF):

$$S_{HYD} = \frac{(A_{DMBCH} + A_{MCHT} + A_{THDBT})}{A_{DMBF}}$$

Se consideró el promedio en el tiempo de los valores obtenidos en cada reacción a partir de que éstos alcanzaban un nivel estable, ya que una reacción en estado transitorio los productos pueden variar en el tiempo. En todas las pruebas realizadas el valor estable se alcanzó en los primeros 15 minutos de la reacción.

En la tabla 5.2 se presentan los resultados de selectividad para los catalizadores sintetizados. En todas las reacciones, la relación de productos de hidrogenación sobre el producto de desulfuración directa fue mayor a 1, lo que confirma el carácter hidrogenante de la fase activa. En la tabla también se presenta el resultado de selectividad para un catalizador similar soportado en alúmina. Se puede apreciar que la capacidad de hidrogenación del catalizador cargado con 20 % de W soportado en el óxido mixto es casi 4 veces mayor que su homólogo soportado en alúmina.

Tabla 5.2 Selectividad hacia productos de hidrogenación

	%W	S <sub>HYD</sub>
<b>Titania</b>	<b>8.5</b>	<b>4.3</b>
	<b>10</b>	<b>2.0</b>
<b>T4Z6</b>	<b>15</b>	<b>4.1</b>
	<b>20</b>	<b>4.5</b>
	<b>25</b>	<b>4.2</b>
	<b>25c</b>	<b>6.0</b>
	<b>35</b>	<b>4.9</b>
	<b>15</b>	<b>4.8</b>
<b>T6Z4</b>	<b>25</b>	<b>4.2</b>
	<b>25c</b>	<b>4.7</b>
	<b>γ-Alúmina</b>	<b>20</b>

La Figura 4.3 muestra los rendimientos hacia productos en función de la conversión para los catalizadores NiW25 soportados en 2 materiales, T4Z6 y T6Z4. Para el catalizador soportado en

T6Z4 se aprecia, a bajas conversiones ( $0 < X < 0.1$ ), la formación de DMBCH, MCHT, DMBF y THDBT. A bajas conversiones se favorece la formación de THDBT y en conversiones cercanas a 25% el rendimiento de MCHT supera a los otros productos de la reacción. Esto es consistente con la ruta de hidrogenación propuesta en la sección 1.5.

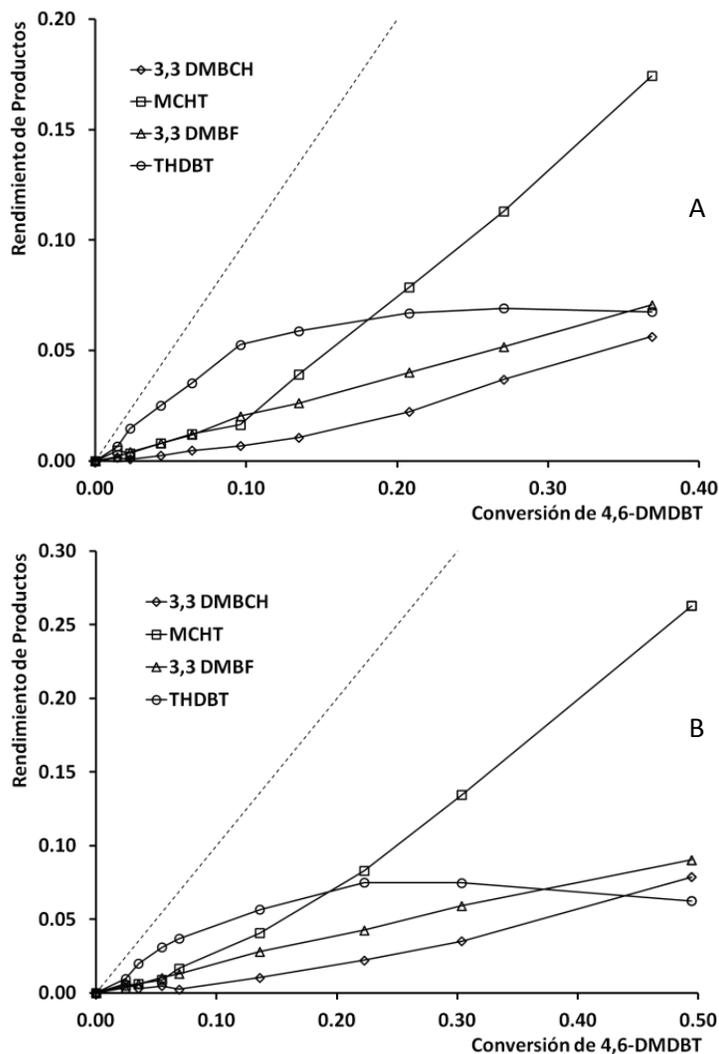


Figura 4.3 Rendimiento de productos contra conversión de 4,6 Dimetil dibenzotiofeno para los catalizadores NiW25 soportados en T6Z4 (A) y T4Z6 (B)

La reacción comienza con la hidrogenación de un solo anillo aromático y la desorción de THDBT. Posteriormente el producto se adsorbe nuevamente y se lleva a cabo la desulfuración para formar el producto final MCHT, sin afectar el segundo anillo aromático de la molécula.

Esta tendencia se observa en todos los catalizadores soportados en titania-zirconia, incluso en las muestras calcinadas.

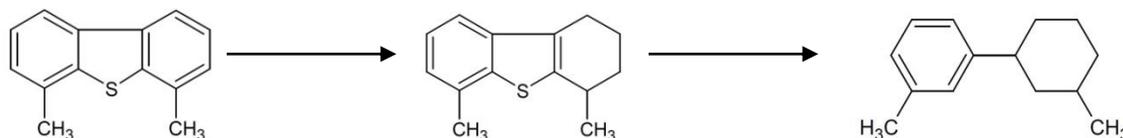


Figura 4.4 Cadena de reacciones con mayor presencia en la hidrodesulfuración de 4,6 DMDBT usando catalizadores NiW soportados en  $TiO_2-ZrO_2$

### 5.3 RELACIÓN ENTRE ACTIVIDAD Y REDUCIBILIDAD

Al asignar los picos de TPR correspondientes a las especies de tungsteno como se explica en la sección 3.2-2, podemos calcular la proporción entre dichas especies y relacionarlas con la actividad de los catalizadores. Para ello, los perfiles en la zona correspondiente al tungsteno (comprendida entre 600°C y 850 °C) se descompusieron en dos picos como lo muestra la Figura 5.1 y se calculó el área de cada zona.

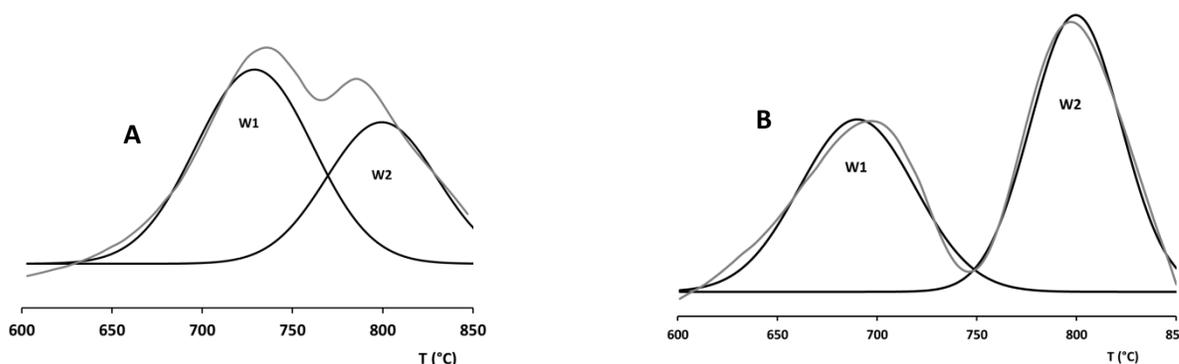


Figura 5.1 Descomposición en 2 curvas gaussianas de las especies de W para los catalizadores NiW25 soportados en T4Z6 (A) y T6Z4 (B)

A ambas regiones de consumo de hidrógeno se les denominó W1 y W2 y se calculó la relación  $W1/W2$  para todos los catalizadores. El cociente  $W1/W2$  representa la diferencia en el consumo de hidrogeno entre las reacciones de reducción para el tungsteno.

De acuerdo con el modelo propuesto en la sección 3.2-2, la reducción de tungsteno se da en dos etapas:  $WO_3 \rightarrow WO_2 \rightarrow WO$ . Cada una de estas etapas implica la pérdida de un átomo de oxígeno, por lo tanto se espera un consumo igual de hidrógeno en cada una; es decir, para una reducción completa por etapas se debe cumplir que  $W1/W2$  sea igual a la unidad.

Para conocer el efecto de la variación de este cociente en la actividad, se correlacionaron las relaciones W1/W2 de cada catalizador con su actividad por átomo de metal. En la Figura 5.2 se presentan los resultados de dicha correlación. La gráfica revela la existencia de una tendencia tipo volcán con un máximo muy cerca de  $W1/W2=1.2$ . Es decir que la mayor velocidad de reacción por átomo de metal la presentan los materiales cuya reducción a WO fue completa en las pruebas de TPR. Esto está relacionado directamente con la disponibilidad del material a la sulfuración, pues durante la misma, el tungsteno debe pasar de un estado  $W^{6+}$  a  $W^{4+}$ .

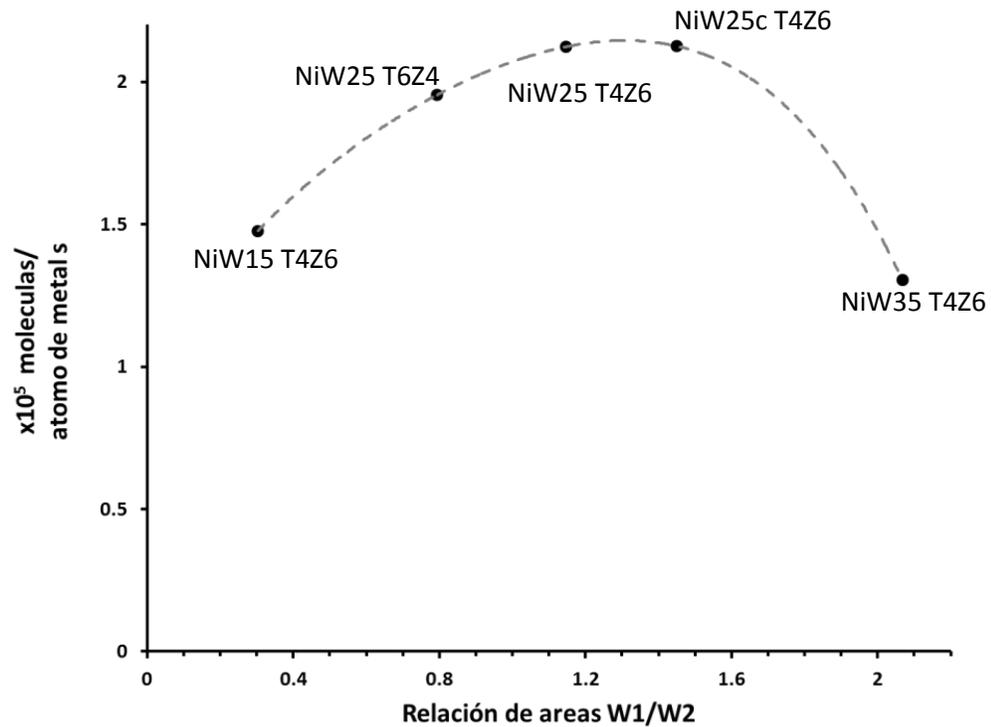


Figura 5.2 Velocidad de reacción contra relación de especies detectadas con TPR

# CAPITULO SEIS

## 6.1 CONCLUSIONES

El óxido mixto  $\text{TiO}_2\text{-ZrO}_2$  resulta una alternativa con propiedades sobresalientes en la reacción de hidrosulfuración de moléculas refractarias presentes en las fracciones medias de petróleo, específicamente en el diésel, como el 4,6 DMDBT. Esto con base en los resultados de reacción, donde se encontró una actividad 60% mayor a la que presenta el mismo catalizador soportado en  $\gamma$ -Alúmina.

Se sintetizaron soportes mixtos con 60%  $\text{TiO}_2$  y 40 % $\text{TiO}_2$ , T6Z4 y T4Z6 respectivamente, por el método sol-gel con tratamiento solvotérmico. Con ayuda de difracción de rayos X, termogravimetría, ERD y fisiorción de  $\text{N}_2$ , podemos saber que los soportes mixtos son sólidos mesoporosos con una superficie BET de  $315 \text{ m}^2/\text{g}$ . Su estructura es microcristalina con las fases cúbica y monoclinica de zirconia con mayor presencia. A la temperatura de calcinación ( $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no se forma una solución sólida y el material está libre de residuos de síntesis. Estos materiales presentaron tres zonas de desorción de  $\text{NH}_3$ , siendo la de sitios débiles la predominante.

Los catalizadores de tungsteno promovidos por níquel se sintetizaron por el método de humedad incipiente de manera secuencial y se secaron a  $130 \text{ }^\circ\text{C}$  antes de su activación. Con espectroscopía de reflectancia difusa se detectó interacción del níquel con el soporte en ausencia de tungsteno, mientras que en los catalizadores NiW no hubo evidencia de este fenómeno.

A medida que se incrementó la carga metálica en los catalizadores, la actividad catalítica en la hidrosulfuración de 4,6 DMDBT fue mayor. Sin embargo la relación entre actividad y porcentaje másico de tungsteno no fue lineal. Los materiales impregnados con 35% de tungsteno en peso, presentaron una actividad 10% mayor a sus homólogos impregnados con 25% W. Mientras que estos últimos fueron casi 3 veces más activos que los catalizadores impregnados con 15% de W.

Con los estudios de temperatura programada se encontró que existen dos zonas de reducción para los catalizadores NiW. La primera corresponde a la reducción del níquel ( $200 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $500 \text{ }^\circ\text{C}$ ) y la segunda a la reducción de las especies de tungsteno ( $600 \text{ }^\circ\text{C}$  -  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

El hecho de que la calcinación previa a la sulfuración no tenga ningún efecto en los perfiles de TPR así como en los resultados de reacción, sugiere que el tungsteno al ser impregnado forma especies de estructura muy similar al  $WO_3$  y que reducción y sulfuración del mismo se lleva a cabo por la misma ruta.

A diferencia de los catalizadores soportados en alúmina, la reducción de tungsteno soportado en  $TiO_2-ZrO_2$  ocurre en dos etapas:  $W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^{2+}$ . Esto gracias a que el soporte coadyuva la reducción de este metal, estabilizando la fase intermedia  $W^{4+}$ . No obstante, esta reducción no es completa para todos los catalizadores; el catalizador NiW25 fue el único que mostró un consumo de hidrógeno de igual magnitud en ambas etapas de reducción. Mientras que el material NiW35 mostró un consumo mayor en la segunda etapa, lo que implica una reducción en un solo paso para la mayoría del metal impregnado. Cabe señalar que la interacción níquel-tungsteno es fundamental para que se lleve a cabo la reducción completa por esta vía.

Así, se hizo la correlación entre la proporción de hidrógeno consumido en cada etapa y la velocidad de reacción por átomo de metal. Para que exista una sulfuración completa de tungsteno, la carga de metal no debe superar un valor crítico que implica la formación de especies de tungsteno que, al no estar en contacto directo con el soporte, no tienen la misma disponibilidad a ser sulfuradas; por otro lado, la carga no debe ser demasiado baja pues se requiere una mayor energía para pasar de la fase  $W^{4+}$  a  $W^{2+}$ . Los catalizadores impregnados con 15% y 35% de W presentaron una reducción deficiente que tuvo un impacto negativo sobre la velocidad de reacción. Mientras que los catalizadores soportados en T4Z6 mostraron una reducción prácticamente completa y por lo tanto la actividad fue mayor. El soporte T4Z6 mostró tener una mayor contribución sobre la sulfuración de la fase activa que el soporte T6Z4.

A partir de lo expuesto en esta sección, podemos concluir que el catalizador NiW soportado en un óxido mixto de zirconia titania es un potencial sustituto del catalizador NiW/ $Al_2O_3$  debido a la mejora en sulfurabilidad que presenta la fase activa sobre el mismo, lo cual se refleja en una mayor actividad catalítica.

## 6.2 REFERENCIAS

- [1] **A. González, F. González.** *Octanaje 66. [En línea] (2006). [Citado el: 11 de Diciembre de 2011]*  
<http://www.ref.pemex.com/octanaje/o66/frm.htm> .
- [2] **A. Stanislaus, A. Marafi, M. S. Rana,** *Catalysis Today 15, (2010) 1–68*
- [3] **Secretaría de Energía.** *Prospectiva de petrolíferos 2008-2017 (2008).*
- [4] **E. Taboada, S. Osnaya.** *El Cotidiano 157 (2009) 65-74.*
- [5] **C.S. Weaver, C. Miller.** *SAE Technical Paper. 860622. (1986).*
- [6] **S. Torrisi, P. M. Gunter,** *"Key fundamentals of Ultra-Low Sulfur diesel production: the four C's" Criterion Catalysts & Technologies (2005)*
- [7] **M. J. Girgis, B. C. Gates** *Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2021-2058*
- [8] **M. Egorova, R. Prins** *Journal of Catalysis 225 (2004) 417–427*
- [9] **B.S. Clausen, H. Topsøe.** *Hydrotreating Catalysis. S.I. : Springer, 1996*
- [10] **R. R. Chianelli, G. Berhault, B. Torres** *Catalysis Today 147 (2009) 275–286*
- [11] **M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, M. Cattenot, N. Escalona, S. Gamez** *Catalysis Today 107 (2005) 570–577*
- [12] **G. Rothenberg** *"Catalysis: concepts and green applications", Wiley-VCH, 2008*
- [13] **Jiu-Qing, Zhen-Liang, Kang-Gen** *Journal of Membrane Science 240 (2004) 1–9*
- [14] **Kirk-Othmer** *"Encyclopedia of Chemical Technology" John Wiley & Sons, Inc.*
- [15] **D. C. Vermaire, P. C. van Berge,** *Journal of catalysis Vol. 116, (1989) 309-317*
- [16] **M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth,** *Catal. Letters 26 (1994) 25-35*
- [17] **S.D. Kelly, N. Yang , G.E. Mickelson, N. Greenlay , E. Karapetrova, W. Sinkler, S.R Bare** *Journal of Catalysis 263 (2009) 16–33*
- [18] **D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat** *J. of Molecular Catalysis A: Chemical 211 (2004) 179–189*
- [19] **E. J. M. Hensen, Y. van der Meer, J. A. R van Veen, J. W. Niemantsverdriet ,** *Applied Catalysis A: General 322 (2007) 16-32*
- [20] **L. Vradman, M.V. Landau, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Koltypin, A. Gedanken** *Journal of Catalysis Vol. 213 (2003) 163–175*
- [21] **R. Cattaneo, T. Shido, R. Prins** *Journal of Catalysis 185 (1999) 199–212*
- [22] **G. Kishan, L. Coulier, V. H. J. de Beer, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet,** *Journal of Catalysis 196 (2000) 180-189*
- [23] **N. Koizumi, Y. Hamabea, S. Yoshidaa, M. Yamadab** *Applied Catalysis A: General 383 (2010). 79–88*

- [24] G. Kishan, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Topics in Catalysis* 29, Nos. 3–4, 2004
- [25] Huifeng Li, Mingfeng Li, Yang Chu, Feng Liu, Hong Nie, *Applied Catalysis A: General* 403 (2011) 75–82
- [26] J. Y. Ying, *"Nanostructured Materials"* Academic Press, 2001
- [27] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois *Hydrotreatment and hydrocracking of oil fractions* 106 (1997) 181-194
- [28] L. Lizama, T. Klimova *Applied Catalysis B: Environmental* 82 (2008) 139–150
- [29] J., Hagen. *"Industrial Catalysis"*, 2ª ed. S.I. : Wiley-VCH Verlag gmbh & Co. Kгаа, 2003
- [30] M. Breyse, P. Afanasiev , C. Geantet, M. Vrinat *Catalysis Today* 86 (2003) 5–16
- [31] J. Brinker *"SOL-GEL Science"*, Academic Press 1990
- [32] Domingo Agustín Vázquez, *"Diccionario de ciencias"*, Editorial Complutense, 2000
- [33] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 323 (2010) 1–6
- [34] E. Altamirano, J. A. de los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat *Catalysis Today* 133 (2008) 292–298
- [35] O. Y. Gutiérrez, T. Klimova *Journal of Catalysis* 281 (2011) 50–62
- [36] G.M. Dhar, B.N. Srinivas, M.S. Rana, M. Kumar, S.K. Maity, *Catalysis Today* 86 (2003) 45–60
- [37] S. Damyanova, A. Spojakina, K. Jiratova, *Applied Catalysis A: General* 125 (1995) 257-269
- [38] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi A. Ishihara *Physical Chemistry Chemical Physics Issue 5, (1999)* 921-927
- [39] T. Kabe, Y. Aoyama, D. Wang, At. Ishihara, W. Qian, M. Hosoya, Q. Zhang *Applied Catalysis A: General* 209 (2001) 237–247
- [40] E. Rodríguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, D. Eliche-Quesada *Fuel* 87 (2008) 1195–1206
- [41] T. Klimova, O. Gutiérrez, L. Lizama, J. Amezcua *Microporous and Mesoporous Materials* 133 (2010) 91–99
- [42] M. C. Barrera, J. Escobar, J. A. de los Reyes, M. A. Cortes, M. Viniegra, A. Hernandez *Catalysis Today* 116 (2006) 498–504
- [43] F.P. Daly, H. Ando, J.L. Schmitt, E.A. Sturm *Journal of Catalysis* 108, Issue 2, (1987) 401-408
- [44] M. C. Barrera, *"Síntesis y Caracterización de Soportes TiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>" Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (2006)*
- [45] J.N. Díaz de León, *"Efecto del soporte Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en catalizadores WS<sub>2</sub> y NiWS para hidrodesulfuración"* Tesis de doctorado, Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, (2010).
- [46] M. C. Barrera, M. Viniegra , J. Escobar, J. A. de los Reyes *Revista de la Sociedad Química de Mexico* 46 Num 2 (2002) 73 - 78
- [47] M. Laniecki, M. Ignacik *Catalysis Today* 116 (2006) 400–407

- [48] C. A. Ulin, *"Síntesis, Caracterización y Evaluación Catalítica de los catalizadores Mo y Co-Mo soportados en alúminas modificadas con Titania-Circonia"* Tesis de maestría Universidad Autónoma Metropolitana – Iztapalapa, 2008
- [49] P. J. Huang, H. Chang, C. T. Yeh, C. W. Tsai *Thermochimica Acta* 297 (1997) 85-92
- [50] A. Gutierrez-Alejandre, J. Ramirez, G. Busca *Catalysis Letters* 56 (1998) 29–33
- [51] F. Arena, R. Dario, A. Parmaliana *Applied Catalysis A: General* 170 (1998) 127-137
- [52] V.L. Barrio, P.L. Arias, J.F. Cambra, M.B. Güemez, B. Pawelec, J.L.G. Fierro *Applied Catalysis A: General* 242 (2003) 17–30
- [53] M. Watanabe, Y. Aizawa, T. Iida, R. Nishimura, H. Inomata *Applied Catalysis A: General* 295 (2005) 150–156
- [54] B. Viswanathan C. N. Pillai *"Recent Developments in Catalysis: Theory and Practice"* Editions Technip (1991)
- [55] M.I. Zaki, N.E. Fouad, S.A.A. Mansour, A.I. Muftah *Thermochimica Acta* 523, Issues 1-2, (2011) 90-96
- [56] C. Li, Y. Chen, *Thermochimica Acta* 256 (1995) 457 -465
- [57] H.R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn *Fuel Processing Technology* 61 (1999) 43–54
- [58] J. Brinker *"SOL-GEL"* Science Academic Press 1990
- [59] J. W. Niemantsverdriet *"Spectroscopy in catalysis: an introduction"*, Wiley-VCH (2007)
- [60] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter *"Química inorgánica: principios de estructura y reactividad"* 4ed 1997

# APENDICE UNO

## Síntesis Sol-Gel

La síntesis de soportes por el método sol-gel consiste en la obtención de precursores de óxidos mediante hidrólisis de alcóxidos.

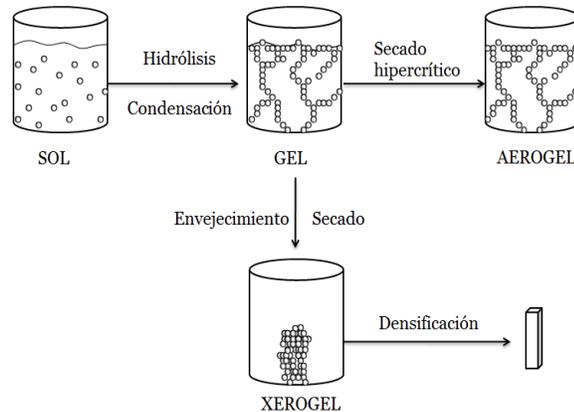
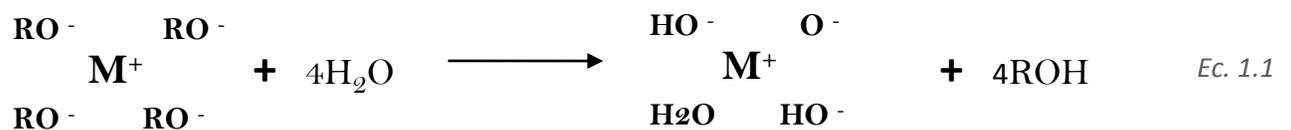


Figura A1.1 Rutas de secado para sólidos preparados por la vía sol-gel adaptado de [58]

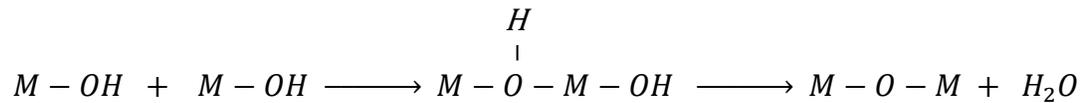
Las etapas de reacción que toman lugar durante la síntesis del sol-gel pueden dividirse en dos:

- 1) Hidrólisis: El átomo metálico (M) del alcóxido atrae a un grupo OH<sup>-</sup> y éste sustituye al grupo alcoxi (OR<sup>-</sup>).



Este proceso depende de la carga del metal así como su electronegatividad. Los ligandos que se forman pueden ser de tres tipos: Acuo (M-H<sub>2</sub>O), Hidroxo (M-OH) u Oxo (M=O); y la abundancia de cada uno depende del pH al que se lleva a cabo la reacción. La adición de ácidos inorgánicos favorece la hidrólisis al darse la protonación de ligandos alcóxido, los cuales se transforman en mejores grupos salientes.

- 2) Condensación: formación de puentes de oxígeno por medio de la eliminación de agua. Esta etapa inicia en el momento en el que se hidrolizan las primeras moléculas y puede durar varias horas después de añadido todo el aditivo (maduración). Como resultado de esta condensación ocurre la polimerización de la estructura formando un gel.



El resultado final depende también del último paso en la síntesis: el secado; cuando el producto ha condensado y formado el gel, las moléculas están ordenadas en una matriz de solvente. Si el solvente se remueve en una etapa, las moléculas no modifican su estructura y se obtiene un material de muy baja densidad. Por el contrario, si se aumenta el tiempo de secado, las moléculas tenderán a reordenarse y a formar un sólido más denso. Esto se aprecia mejor en la Figura 1.10.

## APENDICE DOS

### Espectrofotometría de reflectancia difusa (bases teóricas)

Al incidir luz sobre una superficie sólida o una frontera de fases, la fracción de la misma que se refleja puede hacerlo de dos formas: por reflectividad y por reflectancia. La primera se refiere a la reflexión tipo espejo, es decir, la intensidad con que se refleja la luz en función del ángulo en que esta incide. La segunda es la capacidad de una superficie de difundir en todas direcciones la luz que recibe.

Para estudiar un material en forma de polvo, se mide su reflectancia (R) con respecto a un patrón como MgO que difunde un gran porcentaje de la luz que recibe. A la señal que se obtiene se le hace una transformada del tipo:

$$R_{\infty} = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad \text{Ec. A2.1}$$

llamada función de Kubelka-Munk en honor a los personajes que desarrollaron la teoría de reflectancia para partículas finas. Esta función vale cero cuando la muestra difunde toda la luz incidente y cambia en el punto en el que los electrones tienen suficiente energía para producir transiciones ya sea de campo ligando (d-d) o de transferencia de carga (M-O).

En el espectro electromagnético, la luz Ultra Violeta es la radiación que abarca de los 10 nm a los 400 nm; la relación entre la energía y la longitud de onda está dada por la constante de Planck:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{Ec.A 2.2}$$

Donde

$$hc \cong 1240 \text{ nm eV}$$

Existe una relación estrecha entre la energía de banda prohibida y la capacidad del material para interactuar electrónicamente con sus alrededores; a medida que disminuye la banda, el sólido presenta mayor facilidad para cambiar su carga parcial. Leyendo los espectros de derecha a izquierda, que es el sentido del incremento en la energía de los fotones, podemos apreciar la zona en la que el material comienza a absorber radiación electromagnética, es decir, cuando los electrones de la capa de valencia se excitan y pasan a la banda de conducción. Extrapolando la pendiente de absorción a la abscisa, determinamos esta diferencia de energías. En el espectro se pueden observar 2 tipos de transición electrónica:

- 1) **Transiciones d-d.** La geometría del orbital d en estado degenerado del ion metálico se ve afectada por la presencia de un campo eléctrico que no es esférico, en este caso el arreglo octaédrico o tetraédrico de aniones alrededor del ion central de metal. Este campo fuerza a los orbitales a separarse en 2 grupos. A saber, Los orbitales d que apuntan a los iones del ligando se vuelven orbitales de alta energía y se denotan  $E_g$ ; el segundo grupo son los orbitales de baja energía que no están alineados a polos negativos y se les denomina  $T_2$ . Al aplicar una fuente de energía como el haz ultravioleta, los electrones que ocupan los orbitales  $T_2$  se excitan y se desplazan a los orbitales  $E_g$ . A este movimiento se le conoce como transición d-d. Para configuraciones octaédricas la energía de borde es del orden de 4 eV, mientras que para una configuración tetraédrica es menor (para el mismo metal con el mismo ligando  $E_{tet} = 4/9 E_{oct}$ )
- 2) **Transferencia de carga O-M** Este tipo de transición ocurre en regiones de mayor energía (UV) y está relacionada con los orbitales moleculares formados a partir de los orbitales atómicos p del ligando (gerade) y d del metal (ungerade)

## APENDICE TRES

### Cálculos para la preparación de soportes sencillos y mixtos por el método sol-gel

En este apartado se presentan las ecuaciones a partir de las cuales se determinó la cantidad a utilizar de cada reactivo involucrado en la síntesis de los óxidos.

Las propiedades de los compuestos que intervienen en la síntesis de soportes se muestra en la Tabla A3.1

	PM (g/mol)	densidad
Agua	18	1
HNO <sub>3</sub>	63	1.41
alcox Ti	284.3	0.955
alcox Zr	327.6	1.044
Isopropanol	60.1	0.785
TiO <sub>2</sub>	79.9	
ZrO <sub>2</sub>	123.2	

Como se menciona en la sección X.X, las relaciones en los óxidos mixtos son másicas, y sabemos que para poder hacer cálculos que comprenden átomos dispuestos en estructuras diferentes, debemos comenzar por determinar la relación molar asociada a los compuestos. A partir de este punto, las fracciones molares se representaran con un la letra *y* minúscula y las fracciones masicas serán representadas con una *X* mayúscula. Así:

$$n_{TiO_2} = m_s \frac{X_{TiO_2}}{PM_{TiO_2}} \quad \text{Ec. A3..1}$$

$$n_{ZrO_2} = m_s \frac{X_{ZrO_2}}{PM_{ZrO_2}} \quad \text{Ec. A3.2}$$

Donde  $m_s$  es la masa de soporte que se quiere preparar,  $n$  es la cantidad de moles de TiO<sub>2</sub> y ZrO<sub>2</sub> que se necesitan y  $PM$  es el peso molecular de cada oxido. Dado que cada molécula de

propóxido de titanio y de isopropóxido de aluminio contiene un solo átomo de metal, la masa necesaria de cada alcóxido es:

$$m_{alcox-Ti} = n_{TiO_2} PM_{alcox-Ti} \quad Ec. A3.3$$

$$m_{alcox-Zr} = n_{ZrO_2} PM_{alcox-Zr} \quad Ec. A3.4$$

Así conociendo la densidad de los mismos se determina el volumen de cada uno necesario para la síntesis.

Para conocer el volumen de agua, ácido nítrico e isopropanol necesarios, se utilizan las relaciones molares *a*, *h* y *c* descritas en la sección 2.1 como sigue:

$$V_{isopropanol} = \frac{a(n_{TiO_2} + n_{ZrO_2}) PM_{isopropanol}}{\rho_{isopropanol}} \quad Ec. A3.5$$

$$V_{agua} = \frac{h(n_{TiO_2} + n_{ZrO_2}) PM_{agua}}{\rho_{agua}} \quad Ec. A3.6$$

$$V_{HNO_3} = \frac{c(n_{TiO_2} + n_{ZrO_2}) PM_{HNO_3}}{\sigma \rho_{HNO_3}} \quad Ec. A3.7$$

Donde  $\sigma$  es la fracción de ácido en dilución.

## APENDICE CUATRO

### Cálculos para la síntesis de catalizadores NiW por el método de humedad incipiente

En la Tabla A4.1 se enlistan los materiales involucrados en la preparación de catalizadores NiW así como su peso molecular.

*Tabla A4.1 Peso molecular de especies presentes*

Compuesto	Peso molecular (g/mol)
MTA	3151
NN	291
NiO	75
WO <sub>3</sub>	2312
W	184
Ni	59

Los cálculos realizados a continuación parten de la suposición de que todo el tungsteno presente se encuentra en forma de WO<sub>3</sub>, así como todo el níquel está en la forma NiO. Esto como estándar interno que nos permite comparar resultados derivados de diferentes investigaciones.

En primer lugar, debemos dejar claro lo que buscamos y lo que conocemos. Nos interesa saber qué cantidad de sales precursoras (MTA y NN) debemos agregar a una cantidad  $m_s$  de soporte para obtener un porcentaje de tungsteno (fracción masica  $x$ ) soportado deseado, fijando la relación atómica R y dicha fracción :

$$R = \frac{Ni}{Ni+W} \quad ; \quad x = \frac{\%W}{100} = \frac{m_W}{m_t} \tag{Ec. A4.1}$$

Para ello, comenzamos definiendo la masa total del catalizador  $m_t$ , como la masa del soporte  $m_s$  más la masa del trióxido de tungsteno  $m_{WO3}$  mas la masa del oxido de níquel  $m_{NO}$ :

$$m_t = m_s + m_{WO3} + m_{NO} \tag{Ec. A4.2}$$

Escrito de otra forma:

$$m_s = m_t - m_{WO3} - m_{NO} \tag{Ec. A4.3}$$

Dividiendo entre  $m_W$ :

$$\frac{m_s}{m_W} = \frac{m_t}{m_W} - \frac{m_{WO_3}}{m_W} - \frac{m_{NO}}{m_W} \quad \text{Ec. A4.4}$$

Dado que:

$$\frac{m_{WO_3}}{m_W} = \frac{PM_{WO_3}}{PM_W} \quad ; \quad \frac{m_{NO}}{m_W} = \frac{Ni}{W} \frac{PM_{NO}}{PM_W} \quad ; \quad \frac{Ni}{W} = \frac{R}{1-R} \quad \text{Ec. A4.5}$$

Llegamos fácilmente a:

$$\frac{m_W}{m_s} = \frac{1}{\frac{1}{x} - \frac{PM_{WO_3}}{PM_W} - \frac{R}{1-R} \frac{PM_{NO}}{PM_W}} \quad \text{Ec. A4.6}$$

Este resultado representa la masa de tungsteno que se debe impregnar por unidad de masa del soporte. Si lo transformamos a moles de tungsteno  $n_W$  por gramo de soporte:

$$\frac{n_W}{m_s} = PM_W \frac{m_W}{m_s} \quad \text{Ec. A4.7}$$

Puesto que cada mol de MTA contiene 12 moles de W, la masa de MTA que se debe agregar a cada gramo de soporte resulta:

$$\boxed{\frac{m_{MTA}}{m_s} = \frac{PM_{MTA} n_W}{12 m_s}} \quad \text{Ec. A4.8}$$

Para calcular la cantidad de nitrato de níquel por gramo de soporte, partimos de la relación masica Ni/W:

$$\frac{m_{Ni}}{m_W} = \frac{R}{1 - R} \frac{PM_{Ni}}{PM_W} \quad \text{Ec. A4.9}$$

Los moles de Ni por gramo de soporte serán entonces:

$$\frac{n_{Ni}}{m_s} = PM_{Ni} \frac{m_{Ni}}{m_W} \frac{m_W}{m_s} \quad \text{Ec. A4.10}$$

Por lo tanto la cantidad de nitrato de níquel por gramo de soporte resulta:

$$\boxed{\frac{m_{NN}}{m_s} = PM_{NN} \frac{n_{Ni}}{m_s}} \quad \text{Ec. A4.11}$$

Expandiendo las ecuaciones A4.8 y A4.11 tenemos que:

$$\frac{m_{MTA}}{m_s} = \frac{PM_{MTA} PM_W}{12 \left( \frac{1}{x} - \frac{PM_{WO3}}{PM_W} - \frac{R}{1 - R} \frac{PM_{NO}}{PM_W} \right)}$$

$$\frac{m_{NN}}{m_s} = \left( \frac{PM_{Ni}}{PM_W} \right) \left( \frac{R}{1 - R} \right) \frac{PM_{NN} PM_{Ni}}{\left( \frac{1}{x} - \frac{PM_{WO3}}{PM_W} - \frac{R}{1 - R} \frac{PM_{NO}}{PM_W} \right)}$$