

“Estudio del efecto del Ru como aditivo en
catalizadores de NiW/ γ -Al₂O₃ en la hidrodesulfuración
del 4,6-dimetildibenzotiofeno”

Tesis que presenta

I.Q. Mario González Ildelfonso

para la obtención del grado de

Maestro en Ciencias (Energía y Medio Ambiente)

Asesor

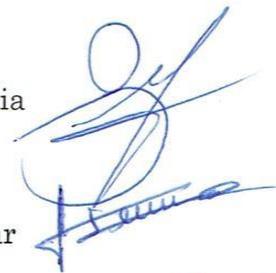
Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Jurado:

Presidente: Dr. José Escobar Aguilar

Secretario: Dra. Nancy Coromoto Martín Guaregua

Vocal: Dr. J. Andrés Tavizón Pozos



Marzo, 2018

AGRADECIMIENTOS

Elaborar este trabajo fue un reto personal que implicó desarrollar habilidades y destrezas durante mi formación. Sin embargo, no soy la única persona detrás de este trabajo por lo cual es de suma importancia agradecer a todas aquellas personas que me ayudaron de manera directa o indirecta.

En primer lugar, quisiera agradecer a mi padre, cuya partida fue el principal reto a vencer, ya que era un ejemplo de vida, inolvidable y muy respetado. Nunca olvidare sus enseñanzas porque fue un verdadero amigo que me motivó a dar lo mejor de mí y siempre confió en mí, sé que este momento lo hubiéramos disfrutado bastante. Por otra parte, agradezco a mi madre cuyas enseñanzas y apoyo forjaron mi desarrollo y a mis hermanos quienes me han mostrado su cariño, afecto y su paciencia sin importar las adversidades.

Agradezco también a todas las personas que me apoyaron con su confianza, trabajo, amistad y apoyo:

Al Dr. José Antonio de los Reyes, por su paciencia, dedicación y consejos que me ayudaron a ser más crítico en mi formación.

Dr. Michel Picquart (UAM-I), por la obtención de las muestras de espectroscopía Raman.

Dr. Paz del Ángel Vicente (IMP), por la facilidad en la obtención de las imágenes de HRTEM.

Dra. Nancy Martin, por su tiempo y dedicación para mejorar este trabajo.

Dr. José Escobar, por su disposición y compromiso en la revisión y discusión de esta tesis.

Dr. J. Andrés Tavizon, por su apoyo y consejos para realizar este escrito.

A mis compañeros y compañeras por el equipo que formamos, en especial a aquellas personas que me ayudaron y escucharon aún en momentos de decadencia: Cindy (una persona noble y sencilla, que no dudo en apoyarme), Elizabeth y Dani (por demostrarme de lo que soy capaz y darme su apoyo incondicional y hacerme saber que siempre podré contar con ellos), Reyna (quien compartió conmigo alegrías y fracasos), Nacho (por demostrarme que podemos ser grandes amigos), Víctor (que nos ayudó a enfrentar retos y demostrarnos que podemos estar unidos). Todos ellos que entre risas, bromas, enojos y disgustos han sabido comprenderme.

Gracias por formar parte de este trabajo, ya que sin su apoyo no hubiera sido posible.

A CONACyT por la beca 597907 otorgada para realizar este proyecto

ABREVIATURAS

3,3'-DMBCH	3,3'-dimetilbiciclohexano
3,3'-MCHT	3,3'-metilciclohexiltolutno
4,6-DMDBT	4,6-dimetildibenzotiofeno
Å	Ångström
Alquil-BT's	Alquil-benzotiofenos
Alquil-DBT's	Alquil-dibenzotiofenos
As	Área superficial
BT's	Benzotiofenos
CGO	Coker gas oil
DBT's	Dibenzotiofenos
DDS	Desulfuración directa
DRS	Espectroscopía de reflectancia difusa
Eb	Energía de borde
HDM	Hidrometalación
HDN	Hidrodesnitrogenación
HDO	Hidrodesoxigenación
HDS	Hidrodesulfurción
HDT	Hidrotatamiento
HYD	Hidrogenación
LCO	Light cycle oil
NOM	Norma oficial mexicana
Nw	Número de próximos vecinos
ppm	Partes por millón
psi	Libra por pulgada cuadrada
SRGO	Straight run gas oil
THDBT	1,2,3,4-tetrahidro dimetil-dibenzotiofeno
TPR	Reducción a temperatura programada
Vp	Volumen de poro
XPS	Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X

Resumen

El presente trabajo muestra el uso de Ru como aditivo al sistema NiW soportado en alúmina. La incorporación de Ru se realizó mediante impregnación incipiente variando el contenido metálico de 0.5 y 0.7 % p/p, también se realizó un tratamiento de secado o calcinación previo a la activación. Es decir, se realizó una serie que se sometió a un proceso de secado y calcinado y otra serie que solamente se secó. Los catalizadores se evaluaron en la reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno. Los resultados se compararon con dos catalizadores de referencia, uno con base en NiW y otro preparado con RuNiW (presulfurado antes de impregnar el Ru) soportados en gama alúmina.

Los resultados de la reacción mostraron que los catalizadores que se calcinaron fueron 2 veces más activos que aquellos a los que no se les realizó la etapa de calcinación. Al respecto, los catalizadores sin calcinar mostraron cambio en la actividad, un orden de actividad menor.

La identificación de especies por espectroscopía UV-Visible mostraron que los aniones de politungstato y Ni^{2+} se encontraban presentes en la solución de impregnación, lo cual sugiere que estas especies estarán unidas al soporte, ya que se encontró que la gama alúmina tiene una superficie positiva a las condiciones en las cuales se realizó la impregnación. Lo cual favoreció que estas especies formaran los óxidos metálicos en configuración octaédrica y tetraédrica. Por otra parte, mediante los DRS-UV-Visible de los óxidos metálicos se determinó la presencia de especies de W y de Ni octaédricas y tetraédricas. Al respecto, el análisis de espectroscopía Raman indicó que las especies tetraédricas estaban presentes en una relación de 0.875 (octaédricas/tetraédricas), lo cual indicó mayor presencia de especies tetraédricas.

La caracterización de TPR mostró para los materiales calcinados segregación de las fases NiWO_4 y RuO_x . Por un lado, los catalizadores presentaron cambios en la temperatura a la cual inició la reducción, cuando el contenido de Ru aumenta. Por el otro lado, los efectos de la formación de óxidos metálicos en la calcinación mostraron diferentes grados de reducción, los catalizadores no calcinados presentaron reducirse a temperaturas mayores a $400\text{ }^\circ\text{C}$ a diferencia de los calcinados que describieron una clara etapa de reducción.

Al respecto, esta amplia reducción de los catalizadores sin calcinar puede atribuirse a la reducción de hidroxocloro complejos, provenientes de la sal precursora. Que mostró ser independiente del contenido de Ru, pero si modifica la reducción de la fase NiWO_4 .

Para determinar las especies presentes en los catalizadores sulfurados, estos se analizaron por espectroscopía fotoelectrónica de Rayos X. Los análisis indicaron que el 76 % del Ni se encuentra en la fase NiWS, en el catalizador sometido a la etapa de calcinación. No obstante, en el catalizador sin calcinar solo se encontró el 63 % del Ni presente en la fase NiWS. Los resultados de TPR y XPS sugieren que la adición de Ru favoreció la formación de la fase NiWS, cuando el catalizador se sometió al proceso de calcinación.

Mediante estudios de microscopía de transmisión de alta resolución, se observó alta dispersión de las laminillas de sulfuro de tungsteno, las cuales mostraron ser en su mayoría bi-laminares. Además, se observaron diferencias en el grado de promoción de la muestra calcinada y sin calcinar.

Finalmente, con las técnicas de caracterización no se estableció si la incorporación del Ru al sistema bimetálico con base en NiW, muestra la formación de una sola fase tipo $(\text{RuNi})\text{WS}$ que mejore la actividad catalítica y selectividad de estos catalizadores en la HDS del 4,6-dimetildibenzotiofeno. En este sentido resultan de gran realizar estudios para evaluar el efecto de la dispersión del Ru, obteniendo información de las interacciones entre cada metal a nivel de donación de electrones para comprender mejor las funcionalidades de este sistema.

Índice General

CAPÍTULO I.....	1
INTRODUCCIÓN	1
I. ANTECEDENTES	3
I.1. HIDROTRATAMIENTO.....	3
I.1.1. HIDRODESULFURACIÓN	3
I.1. 2. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HDS.....	7
I.1.4. CATALIZADORES CON BASE EN Ru	11
I.1.4. CATALIZADORES CON ADITIVOS DE METALES NOBLES	12
I.2. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO.....	15
I.3. HIPÓTESIS.....	15
I.4. OBJETIVOS	16
CAPÍTULO II	17
II. METODOLOGÍA	17
II.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES	17
II.2. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES	18
II.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA	19
II.3.1. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.....	19
II.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	20
II.4.1. POTENCIAL ELECTROKINÉTICO.....	20
II.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)	20
II.4.3. ESPECTROSCOPÍA UV-VISIBLE Y DE REFLECTANCIA DIFUSA	20
II.4.4. ESPECTROSCOPÍA RAMAN	21
II.4. 5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA	21
II.4.6. XPS	22
II.4.7. HRTEM.....	22
CAPITULO III.....	23
III. RESULTADOS	23
III.1. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA	23
III.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN	28

III.2.1. POTENCIAL ELECTROQUÍMICO.....	28
III.2.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE LAS SOLUCIONES	29
III.2.3. DIFRACCION DE RAYOS-X (DRX)	33
III.2.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS).....	35
III.2.5. ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	41
III.2.6. REDUCCION A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR).....	44
III.2.6.1. TPR DE SISTEMAS MONOMETALICOS Y BIMETALICOS.....	44
III.2.6.2. TPR DEL SISTEMA Ru-NiW	48
<i>III.2.6.2.1. TPR DEL SISTEMA NiW</i>	<i>48</i>
<i>III.2.6.2.2. TPR DEL SISTEMA RuNiW CON DIFERENTE CONTENIDO METALICO</i>	<i>49</i>
III.2.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE RAYOS X (XPS)	53
III.2.8. MICROSCOPIA ELECTRONICA DE TRANSMISION DE ALTA RESOLUCION (HRTEM)	57
DISCUSION.....	62
CONCLUSION	65
PERSPECTIVAS	66
REFERENCIAS	67
APENDICE A.....	72
APENDICE B.....	75
APENDICE C.....	77

CAPÍTULO I

INTRODUCCIÓN

La insuficiente conciencia del uso de combustibles fósiles y la gran dependencia de éstos, han provocado cambio sustancial en la calidad del medio ambiente. Debido a que los combustibles fósiles son una mezcla de hidrocarburos combinados con otros elementos, como azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O) y trazas de metales como níquel (Ni), vanadio (V) y cromo (Cr) [1]; su uso es el principal contribuyente de contaminantes, comprometiendo la salud humana. Los compuestos precursores de contaminantes azufrados y aromáticos en el diésel contribuyen a los problemas ambientales, debido a su uso como combustible para transporte. Las emisiones de contaminantes derivados del diésel se ha relacionado con el desarrollo de enfermedades cardiovasculares y respiratorias [2]. Los productos derivados del petróleo como la gasolina y el diésel son tratados para cumplir con estándares relacionados a su composición, por lo que sus propiedades en el mercado son más específicas y más estrictas.

Asimismo, a nivel mundial la mejora de la calidad del aire ha llevado a normas ambientales más estrictas que buscan reducir las emisiones de contaminantes atmosféricos, asegurando la disminución de compuestos nocivos al ambiente y a la salud humana [3]. Las normas ambientales, relacionadas a la calidad del diésel, tienen como finalidad reducir el contenido de S a bajos niveles ($< 10 -15$ ppm), limitando su contenido. Cumplir con estas especificaciones representa un desafío operativo y económico importante para la industria de refinación, que busca mejorar la calidad de los combustibles usados en el sector transporte [4]. En México, la calidad de los combustibles como el diésel, está regulada por la NOM-086; la cual establece el contenido de S (< 15 ppm, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005) [5]. También los artículos 77 a 79 del capítulo V de la LGEEPA dan especificaciones de la calidad de los combustibles empleados en el sector transporte, con respecto a lo establecido a la Comisión Nacional de Hidrocarburos, con la finalidad de mejorar la calidad del aire [6,7].

Bajo el principio de desarrollo sustentable se subrayan la necesidad de proteger el medio ambiente. Así, el artículo 4° constitucional, decreta el derecho a un medio ambiente que garantice la calidad de vida de cada persona, por lo cual la Ley General del Equilibrio Ecológico y la Protección al Ambiente (LGEEPA, 1988) y las Normas Oficiales Mexicanas regulan la calidad del aire, agua, suelo y áreas protegidas [8].

El principal problema del S presente en los combustibles se debe a que es contaminante, lo que impide la incorporación de nuevas tecnologías. Ninguna estrategia de reducción significativa de la contaminación del aire puede dar resultado sin disminuir el S de los combustibles a niveles cercanos a cero. Los combustibles de bajo contenido de S son la clave para reducir las emisiones vehiculares, mediante la introducción de tecnologías avanzadas de control y nuevos vehículos con diseños más eficientes o bien el mejoramiento en la producción de estos combustibles [9].

Para cumplir estas especificaciones, las industrias de refinación han buscado mejorar sus procesos de operación [9], mediante el uso de nuevos equipos, modificación en las condiciones de operación, utilización de tecnología más eficiente y el uso y mejoramiento de catalizadores. La mayoría de las propuestas son demasiado costosas y no aseguran mejora en la calidad. Además, los gastos asociados a la implementación de estas estrategias son elevados [10], por lo que la mejora de los catalizadores empleados en el proceso de producción apunta hacia mejores resultados a bajo costo de inversión [11].

I. ANTECEDENTES

El petróleo crudo presenta una mezcla de hidrocarburos con heteroátomos, los cuales son difíciles de remover en el proceso de refinación. Los procesos de hidrotratamiento (HDT) han sido principalmente diseñados con base en la composición promedio de la corriente de alimentación, información empírica de la materia prima, las variables del proceso y las especificaciones del producto final. Respecto a esta última, las normas ambientales establecen un bajo nivel de los compuestos que derivan en contaminantes (como el S), los esfuerzos para la mejora de estos procesos van encaminados en optimizar el proceso catalítico [12].

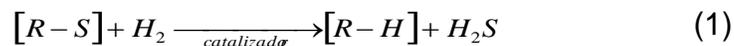
I.1. HIDROTRATAMIENTO

El hidrotratamiento es un proceso que comprende variedad de etapas de hidrogenación catalítica [12]. Estos procesos saturan los hidrocarburos insaturados y remueven el heteroátomo indeseable como S (hidrodesulfuración, HDS), N (hidrodenitrogenación, HDN), O (hidrodesoxigenación, HDO) y metales (hidrodemetalación HDM), de las diferentes corrientes de petróleo en una refinería [13].

Este proceso implica pequeños cambios en la estructura molecular, a diferencia de otros como el hidrocraqueo, que rompe la molécula en otras más sencillas, utilizando catalizadores que son envenenados por las impurezas presentes en la alimentación, de ahí la importancia de removerlas en un hidrotratamiento profundo [11].

I.1.1. HIDRODESULFURACIÓN

La hidrodesulfuración (HDS, de aquí en adelante), es una reacción en la cual el S se remueve de las cargas petrolíferas en una refinería. Para ello, el hidrógeno interacciona con la molécula y el catalizador bajo condiciones de presión de 10-70 atm y temperatura de 300-400 °C (dependiendo de la alimentación a tratar). La reacción general de HDS se muestra en la ecuación 1 [12], en la HDS el H₂ remueve el S y forma H₂S como subproducto.



La HDS es la reacción más importante y más estudiada en el hidrotratamiento y es una etapa obligatoria como pretratamiento de las alimentaciones para las etapas posteriores del refinado, como el hidrocraqueo o reformado.

Los compuestos de azufre presentes en gasóleo ligero primario representan una gran variedad. En su mayoría aromáticos azufrados; los cuales se dividen en dos grupos; el primero incluye benzotiofenos (de aquí en adelante BT's) con sustituyentes alquilo (alquil-BT's), y la segunda clase conocidos como componentes orgánicos refractarios son los dibenzotiofenos (de ahora en adelante DBT's) y alquil-DBT's. El principal reto en la remoción del S es la desulfuración de las moléculas más refractarias como lo son el 4-metildibenzotiofeno (4-MDBT), 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) y 4-etil-6-metil-dibenzotiofeno (4E6M-DBT) [14]. Los compuestos de azufre más refractarios tienen alto peso molecular, como los metil-DBT's, donde la distribución de los grupos metilo determina el nivel de impedimento estérico, lo cual se traduce en una desulfuración más difícil. La presencia de moléculas con azufre presentes en diferentes gasóleos como SRGO (Straight Run Gas Oil), LCO (Light Cycle Oil) y CGO (Coker Gas Oil) es muy amplia, pero la distribución de moléculas β -DBT's, es baja al igual que en las alimentaciones para producción de diésel. Pero la remoción de S en estas moléculas es la clave de una desulfuración profunda, asegurando el cumplimiento de los estándares ambientales y la calidad de estos combustibles [4]. Para lograr desulfuración profunda los estudios se basan en el mejoramiento de catalizadores más eficientes, capaces de remover el S de estas moléculas [15].

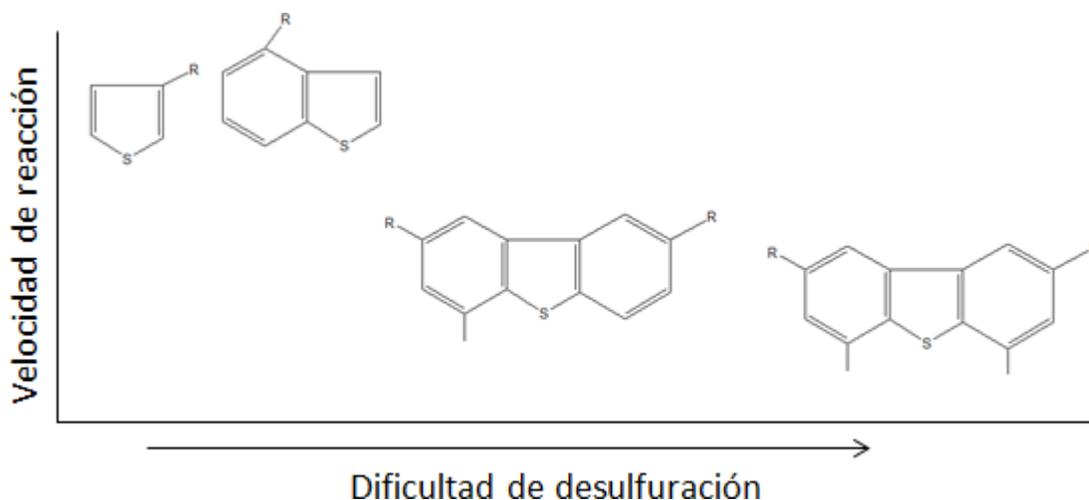


Figura 1. Velocidad de reacción de acuerdo con las posiciones del grupo alquilo [15].

La reactividad de los grupos BT's y DBT's resulta en diferentes velocidades de reacción como se puede ver en la Figura 1. En general, los BT's y alquil-BT's, se desulfuran de una manera más rápida que los DBT's, y estos se desulfuran más que los alquil-DBT's. En relación con los alquil-DBT's, aquellos que contienen grupos alquilo cercanos al átomo de S (β -DBT's) son los que presentan la menor reactividad [16]. Con la finalidad de llevar a cabo estudios de HDS profunda, a nivel laboratorio, se utiliza una molécula modelo como el 4,6-DMDBT que es una molécula refractaria en la HDS.

La posición 4 y 6 del grupo metilo en la molécula del 4,6-DMDBT, induce un impedimento estérico de la molécula, haciendo difícil la hidrogenólisis, se ha propuesto que este efecto retarda la adsorción del reactivo en la superficie del catalizador [15], lo cual implica que el paso limitante de la velocidad de reacción sea la adsorción. Otra propuesta sugiere que la escisión del enlace C-S ocurre lentamente sobre la superficie, donde el paso limitante de la reacción se atribuye a la adsorción lateral en la cual intervienen los electrones del anillo aromático.

Los estudios sobre HDS proponen dos rutas de reacción, la desulfuración directa (DDS, por sus siglas en inglés) e hidrogenación (HYD, por sus siglas en inglés); la primera ruta comprende la remoción del heteroátomo sobre la superficie del catalizador, llevando a la formación de un bifenil, mientras que la segunda ruta consta de dos pasos; el primero hidrogena un anillo aromático produciendo tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), el segundo paso implica la hidrogenólisis del THDBT para formar ciclohexilbenceno.

Con la presencia de catalizadores de CoMo y NiMo, la conversión de DBT se ve favorecida por la ruta de DDS, en la que el consumo de H₂ es menor a diferencia de la ruta de HYD. Para los β -DBT's, los sustituyentes alquilo afectan la DDS debido a que reducen la reactividad de la molécula, además modifican la relación entre las rutas de reacción. Es decir, la DDS se ve fuertemente inhibida por estos grupos y la HYD es difícilmente afectada. Esto se atribuye a que la hidrogenación del anillo aromático debilita el enlace C-S, facilitando la remoción del S [4,16].

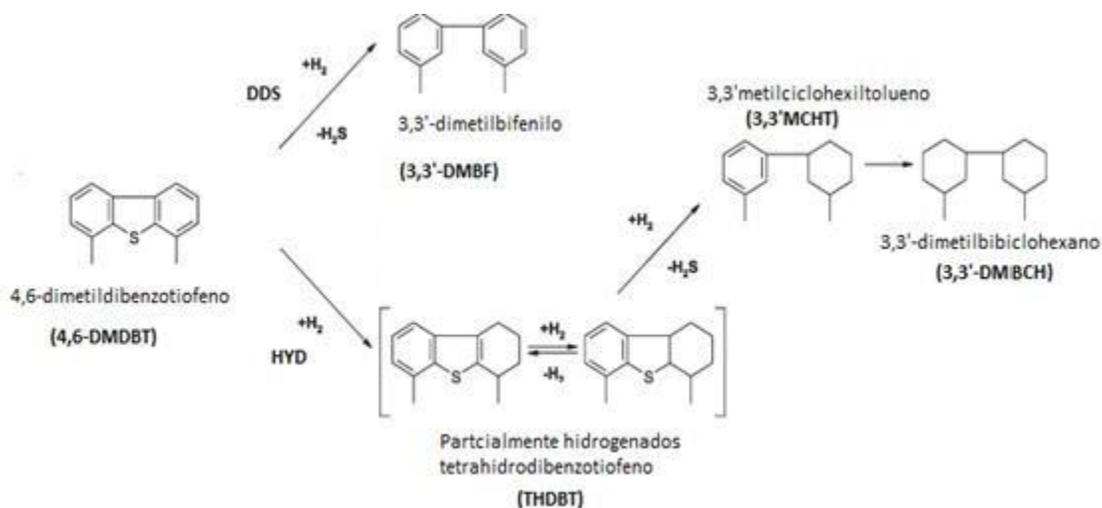


Figura 2. Red reaccionante del 4,6-DMDBT [4].

El esquema reaccionante de la HDS del 4,6-DMDBT se muestra en la Figura 2. En este, la DDS consiste en la hidrogenólisis de la molécula del 4,6-DMDBT formando 3,3'-dimetilbifenilo (3,3'-DMBF), y la HYD consiste en la hidrogenación parcial de los anillos de benceno dando como producto tetra- y hexahidrodibenzotiofeno (TH-DBT, intermediario), con la finalidad de debilitar el enlace C-S-C y finalmente remover el S, dando como resultado la formación de 3,3'-metilciclohexiltolueno (3,3'-MCHT) y 3,3'-dimetilbiciclohexano (3,3'-DMBCH).

Los estudios sobre HDS del 4,6-DMDBT con base en catalizadores de Co(Ni)Mo soportados sobre $-Al_2O_3$ (soporte convencional), han mostrado una relativa baja reactividad de esta molécula con respecto al DBT (4-10 veces menos reactiva). Este impedimento afecta la conversión de la molécula del 4,6-DMDBT debido a que los grupos alquilo evitan la interacción del S con el sitio activo, inhibiendo la reacción [4]. Los catalizadores más empleados en la industria consisten en molibdeno sulfurado soportado en $-Al_2O_3$ promovido por cobalto o níquel. El propósito de estos catalizadores es la remoción de S mediante la promoción de la reacción de HDS. Sin embargo, los sistemas con base en CoMo/ Al_2O_3 , no son suficientemente selectivos a la HYD [4].

I.1. 2. CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA HDS

Los catalizadores más usados en la HDS consisten en Mo o W en su fase sulfurada, los cuales son promovidos por un segundo metal Ni o Co, soportados en γ -alúmina. Los catalizadores de CoMo se prefieren para la HDS de mezclas ligeras; pero, no se suelen usar en alimentaciones pesadas debido a que éstas contienen compuestos aromáticos, nitrogenados y moléculas con metales. Estos últimos bloquean los sitios activos envenenando el catalizador. Los sistemas catalíticos con base en NiMo son los más usados en lotes de gasóleo con mezclas pesadas, debido a su alta capacidad para hidrogenar [4]. No obstante, los catalizadores conformados por NiW han mostrado mayor selectividad para la HYD, lo cual ha permitido su uso para la HDS de β -DBT's. Sin embargo, su uso es limitado debido su costo y las interacciones del W con el soporte son mayores que con su homólogo (Mo), lo cual impide una buena sulfuración. Pero su uso ha demostrado producción de diésel ultra limpio [17].

La funcionalidad de los catalizadores se basa en un sistema conformado por el conjunto soporte-fase activa-promotor, donde se considera que los átomos de molibdeno o tungsteno, localizados en los planos de borde de los cristales laminares de la fase sulfurada (MoS_2 o WS_2), son los sitios activos. Una promoción efectiva del sulfuro se efectúa cuando la incorporación de un promotor (Ni o Co), se enlaza mediante puentes de azufre a estos átomos borde. Pero pueden existir fases aisladas de Ni o Co sulfuradas y fases en interacción con el soporte, formando aluminatos de níquel o cobalto los cuales son totalmente inactivos, aunque existen varios modelos para representar los sitios activos, usualmente se acepta que el sitio activo es una vacante de azufre en los planos cristalinos de borde [16]. El hecho de que los sitios activos se encuentren sólo en los planos cristalinos de borde implica que las reacciones son sensibles a la estructura, y por lo tanto, la actividad y selectividad dependerán de la dimensión y apilamiento de las partículas de sulfuro de Mo o W, lo cual se explica mejor mediante el modelo CoMoS propuesto por H. Topsøe et al. [13]. El modelo CoMoS explica la actividad en las reacciones de HDS, donde se establece que el Co decora al MoS_2 . Los estudios se enfocaron en identificar las diferentes fases del Co y su relación con el Mo para la actividad en la HDS. Finalmente, los estudios con espectroscopía Mössbauer llevaron a sugerir que la promoción hacia la HDS se debía a la presencia de una sola estructura.

Esta estructura contiene cobalto, molibdeno y azufre interaccionando entre sí. A ésta fase particular se le llamó CoMoS, por la estequiometria superficial identificada por varias técnicas espectroscópicas se le llamó modelo CoMoS [13,18], el cual también es aplicable para los sistemas NiMoS y NiWS. Las técnicas de emisión de espectroscopía Mössbauer (MES, por sus siglas en Inglés) *in-situ* para el catalizador CoMo/ Al_2O_3 , han identificado las diferentes fases del Co, observando que una porción de los átomos de Co se presenta dentro de la estructura de la Al_2O_3 (Co: Al_2O_3). Otra fracción de Co se observó formando sulfuro de Co (muy estable termodinámicamente), Co_9S_8 . El resto del Co se contempló como parte de la fase CoMoS, en la Figura 3 se muestra el esquema de la fase CoMoS, donde se observan las diferentes fases que presenta el Co sobre la superficie del soporte [13,18].

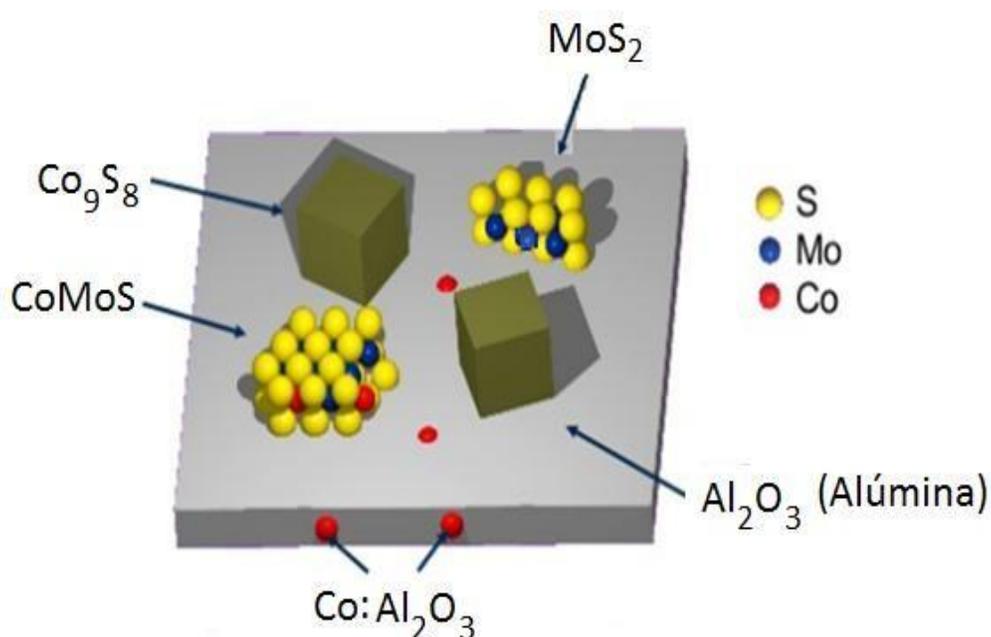


Figura 3. Estructura CoMoS, propuesta por H. Topsøe et al. [18].

En el modelo CoMoS, se puede observar la formación de la fase $\text{Co}:\text{Al}_2\text{O}_3$, donde el Co está localizado dentro de la estructura del soporte y no provee de sitios activos, haciendo que la actividad disminuya. El Co_9S_8 es una fase donde el Co no se encuentra bien disperso y su actividad en HDS es muy baja. Esta fase es de la misma naturaleza que la fase MoS_2 , es decir que ambas fases al no estar promovidas no presentan alta actividad [19].

La fase CoMoS de acuerdo a lo reportado en la literatura [12], puede estar presente en dos tipos, tipo I y tipo II. La fase tipo II se reporta más activa que la fase tipo I, debido a que en esta última se presenta una sulfuración incompleta además de la presencia de especies muy fuertemente unidas con el catalizador. La fase CoMoS tipo I, se ha propuesto como incompletamente sulfurada y posee algunos enlaces Mo-O-Al. La presencia de estos enlaces se relacionó con la interacción que se produce durante la calcinación, así el Mo y la superficie de la alúmina están fuertemente anclados. Esta estructura es difícil de sulfurar completamente, debido a la fuerza de interacción que presentan estos enlaces. La fase CoMoS tipo II, es más activa que la fase tipo I, debido a que las interacciones con el soporte son más débiles y está totalmente sulfurada (es decir, tienen un contenido de azufre más alto). La fase Co-Mo-S tipo II estaría menos dispersa y forma apilamientos mayores llevando a interacciones del tipo van der Waals entre la fase y el soporte [4].

I.1.3. CATALIZADORES CON BASE EN NiW

El Mo y W son metales con propiedades químicas similares que pueden exhibir propiedades catalíticas similares, se sabía que el Mo podía estar disperso en una estructura de monocapa, pero la dispersión del W se ha estudiado en menor medida [15]. Los primeros trabajos sobre catalizadores de W soportado en alúmina tuvieron como principal objetivo determinar las interacciones superficiales del W soportado en $\text{-Al}_2\text{O}_3$. De esa manera los estudios llevados a cabo por Ng et al. [20] establecieron que las especies de W interactúan con el soporte, formando complejos enlazados fuertemente con este.

Las similitudes entre MoO_3 y WO_3 establecidas por Salvati et al. [21] permitieron definir la formación de especies análogas entre ambos metales. La simetría del MoO_3 en coordinación tetraédrica y octaédrica, presentes en dispersión de monocapa del metal soportado en Al_2O_3 , también se observó para el sistema WO_3 . En este estudio, los autores señalan cambios superficiales derivados de cobertura menor a la monocapa y menor grado de reducción del WO_3 . Sin embargo, la incorporación del Ni como promotor demostró una mayor interacción con el WO_3 , desplazando la interacción de especies de tungsteno. No obstante, se observó una completa reducción del Ni mientras que la reducción del W era incompleta, lo cual sugiere un menor grado de sulfuración del WO_3 a WS_2 [21].

Las condiciones de sulfuración determinan la actividad del catalizador de NiW, generalmente esta etapa se lleva entre 350 y 400 °C. El estudio de las condiciones de sulfuración propuesto por Breyse et al. [22], propone que para la sulfuración completa del W, la sulfuración se debe de realizar a 500 °C. Esto garantiza que el promotor se localice decorando los bordes del WS₂. Mediante pruebas de XPS (por sus siglas en inglés, X-ray Photoelectron Spectroscopy), determinaron que la sulfuración del W no se realiza por completo a 600 °C, pero la incorporación del Ni como promotor modifica la sulfuración del W, que es casi completa por debajo de 500 °C. Sin embargo, la dispersión del WS₂ disminuyó al realizar la sulfuración a temperaturas mayores a 500 °C.

Los estudios en el sistema NiW demuestran una sulfuración incompleta del W, vinculado con la naturaleza del enlace W-O-Al. Van der Vlies et al. [23] establecieron que la baja reactividad del W se debe a su alta energía de enlace W-O (W=O: 672 ± 41.8 kJ/mol), lo que hace más difícil el intercambio oxígeno-azufre, dando lugar a la formación de oxisulfuros de tungsteno (WO_xS_y) durante el proceso de sulfuración. Sin embargo, la actividad del sistema NiW se debe al efecto promotor del Ni sobre el cristal de WS₂, induciendo la formación de la fase activa NiWS. Así, el contenido de Ni juega rol importante en el efecto promotor, como reportaron Zuo et al. [24]. Estos autores sugieren relación atómica “r” (Ni/Ni+W) igual a 0.41 para NiW/ -Al₂O₃, donde la cantidad de Ni es la óptima para lograr un efecto promotor que garantiza aumento en la actividad catalítica. Los autores sugieren que la dispersión del WS₂, en la relación r=0.41 provee más sitios tipo borde, interaccionando con el Ni en la fase NiWS.

El mecanismo de sulfuración del sistema NiW/ -Al₂O₃ se describe en general como el intercambio O-S. En proceso de sulfuración es un factor importante en la actividad catalítica. Por un lado, el Ni se sulfura muy fácil, por lo que la sulfuración ocurre antes que la sulfuración del W. Así, durante la sulfuración se forman especies de oxi-sulfuro (WO_xS_y), las cuales no son muy activas en la HDS. En este sentido, la sulfuración del W se debe mejorar, además se debe lograr buena dispersión del Ni para que sea capaz de promover las laminillas de WS₂ [25]. La calcinación es un factor que se ha estudiado, debido a las interacciones del W y Ni con el soporte. Se sabe que las altas temperaturas de calcinación conducen a la aglomeración de estos metales, resultando en interacciones metal-soporte muy fuertes. No obstante, la calcinación retarda la sulfuración de los metales, por lo cual su sulfuración es incompleta a los 400 °C [26].

I.1.4. CATALIZADORES CON BASE EN Ru

Los catalizadores con base en Mo y W en fase sulfuro promovidos por Ni o Co, son los más comunes en HDS. Sin embargo, el uso de metales nobles se propone para obtener mayor actividad en HDS. Los primeros estudios llevados a cabo se realizaron sobre metales no soportados destacando el rol del Ru. Pecoraro y Chianelli [27] determinaron la actividad en HDS de diferentes metales de transición y de acuerdo con los autores, los catalizadores de Ru y Os en fase sulfuro muestran la mayor actividad siendo el RuS_2 13 veces más activo que el MoS_2 para la HDS del DBT. Los autores aseguran que la actividad está correlacionada con la configuración electrónica de los orbitales d (porcentaje de carácter d, derivado del enlace metálico con base en la teoría del enlace valencia de Pauling), lo cual favorece la formación y reformación de vacantes de azufre durante la reacción. Al respecto, Lacroix et al. [28] propusieron que la presencia de $(\text{S})_2^{2-}$ es favorable para la actividad catalítica del RuS_2 , la cual sugirieron como la fase activa.

En general, la HYD se ve favorecida con este catalizador; el estudio muestra diferencias en actividad del RuS_2 (6 veces más activo respecto al MoS_2). Respecto al Ru soportado en $-\text{Al}_2\text{O}_3$, éste mostró una mayor actividad en HDS cuando el proceso de sulfuración se realiza en presencia de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$, debido a que se favorece la formación de la estructura tipo pirita aumentando la actividad (10 veces más) en comparación con la sulfuración en una mezcla de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$. La sulfuración en una atmosfera reductora con H_2 , forma Ru° , el cual se envenena con S proveniente del H_2S , de acuerdo con lo reportado por De Los Reyes et al. [29].

El uso de Ru/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$ usando diferentes sales precursoras fue estudiado por De los Reyes et al. [29,30], en este trabajo se determinó que la calcinación y el uso de la sal precursora influyen en la dispersión e interacción de este metal con el soporte. El uso de $-\text{Al}_2\text{O}_3$ como soporte mostró mejores resultados en reacciones de HDS con tiofeno. Los estudios demuestran que con el uso de $\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ en atmosfera de $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ se favorece la actividad y selectividad a la HYD de los catalizadores.

La actividad del Ru se ha establecido que depende fuertemente de las condiciones de sulfuración, precursor y principalmente el efecto de calcinación. La calcinación es el principal factor que se ha correlacionado con la dispersión de la fase activa (menor disposición de sitios activos) [30–32].

Los sistemas binarios muestran que el uso de Ru tiene un rol importante en la función hidrogenante. Scott et al. [33] determinaron en el sistema Ru-Mo/ -Al₂O₃, que la calcinación de este sistema forma especies Ru-O-Mo, menos activas en la HDS del DBT. En contraste con esto, Geantet et al. [30], proponen que es posible la formación de una fase RuMoS, la cual no induce un efecto sinérgico, pero el MoS₂ ayuda a la formación de los cristales de RuS₂ responsables de la actividad y selectividad hacia la HYD. Las condiciones de sulfuración muestran que la incorporación de Ru puede promover o inactivar el catalizador por lo que el tratamiento influye en la actividad del Ru, lo cual no ocurre en el sistema Ru-Mo de acuerdo con Meriño et al. [34].

I.1.4. CATALIZADORES CON ADITIVOS DE METALES NOBLES

El uso de un tercer metal a los catalizadores industriales favorece la formación de sitios activos, pero el uso de un tercer metal aumenta el costo de estos sistemas; el uso como aditivos es necesario para reducir los costos. El uso de aditivos depende principalmente de la cantidad de metal utilizado, que suele ser menor al 1 % p/p. Con la finalidad de mejorar la naturaleza dopante de aditivos la técnica de preparación es un factor clave.

La modificación de los catalizadores convencionales de Ni(Co)Mo empleando un tercer metal en busca de HDS profunda sugiere un posible efecto sinérgico entre los metales con lo cual se puede aumentar la actividad catalítica. Xiao et al. [35] encontraron que la incorporación de Ru al catalizador de CoMo/ -Al₂O₃ mostró un incremento del 20 % en la actividad de HDS del tiofeno, respecto al catalizador sin Ru.

La promoción del Ru se asigna a la transferencia electrónica del Ru al Mo y al Co, con lo cual se mejora la reducción de los sitios de Co y Mo, contribuyendo a una mejor sulfuración del catalizador para la formación de la fase activa. La presencia de Ru expone un posible efecto promotor de este metal sobre el MoS₂. La formación de laminillas del MoS₂, se ve beneficiada con la presencia del Ru (aumento en el tamaño de cristal del MoS₂), siendo la buena dispersión del Ru la clave de este fenómeno [36].

Cattenot et al. [37] ponen en manifiesto que el uso de Ru como aditivo, aumenta las propiedades del catalizador NiMo soportado en alúmina. Ya que, el catalizador con Ru mostró aumento del 20 % en la actividad, respecto al catalizador sin Ru. Con base en lo anterior, se encontró que el efecto promotor de este metal con el Ni favorece la hidrogenación, atribuido a las interacciones electrostáticas entre los metales.

La interacción del Ru y Ni con las laminillas de MoS₂ modifica la formación de la fase activa, aumentando los sitios activos, debido a la dispersión del Ru. A este fenómeno se le denominó la doble decoración. Los autores proponen que los átomos de Ru y Ni en una relación atómica Ru/Ni=8, decoran al sulfuro de molibdeno en un nuevo contacto sinérgico entre los metales, favoreciendo la hidrogenación.

Por otra parte, Pessayre et al. [38] evaluaron el uso de Pt como aditivo en catalizadores de CoMo, NiMo y NiW soportado en -Al₂O₃. La incorporación de Pt al catalizador pre-sulfurado modifica la distribución del Pt en la superficie mostrando mejora en la formación de la fase activa tipo Co(Ni)Mo(W)S, aumentando la actividad catalítica, debido a las interacciones entre los tres metales. Los autores proponen que la mejora en la actividad ocurre por la cercanía de los sitios de Pt con el Mo(W)S₂, originado mayor área de los sitios activos.

Navarro et al. [39] evaluaron el comportamiento selectivo de diferentes contenidos de Ru y Pd (0.5 y 1 % p/p, cada uno) sobre el catalizador de NiMo/Al₂O₃. Las mejoras en la selectividad hacia la ruta de HYD de este catalizador con Ru y la calcinación (con una rampa de calentamiento lenta), mostró que el Ru es 25 % más activo en la HDS del DBT, respecto al NiMo. Respecto al uso de Pd, no se observaron cambios en la actividad y selectividad en comparación con el catalizador NiMo. Al respecto, la formación de PdO podría formar especies aisladas y aglomeradas, a diferencia del Ru con tamaños de partícula menores a 4 nm. Finalmente, los autores deducen que el Ru es más efectivo como aditivo, debido a la poca presencia de especies Ru-O-Mo (derivadas de la interacción entre el Ru, Mo y el soporte), favoreciendo la formación del sulfuro de rutenio, contribuyendo a la actividad global del catalizador.

En contradicción con lo anterior, la posibilidad de aumentar el carácter hidrogenante del catalizador de NiMo/ -Al₂O₃ se evaluó por Klimova et al. [40], usando aditivos de Pt, Pd y Ru. Los resultados mostraron que la incorporación de Pt y Pd (1 % wt) presentó un cambio en la actividad del 10 al 20 %, respecto al catalizador de referencia NiMo. Los autores observaron la formación de los sulfuros de Pt, Pd y Ru (con un tamaño de 30-200 Å), aislados de la fase MoS₂, mostrando baja distribución homogénea en el soporte. Ante esto, los autores dedujeron que no existe efecto sinérgico entre los tres metales, y los cambios en la actividad se debe a que las fases aisladas contribuyen a la actividad global.

No obstante, el cambio en la actividad sugiere un aumento en los sitios activos, incrementando la selectividad hacia la ruta de HYD. Respecto al Ru, la calcinación presenta efecto negativo en la actividad catalítica, por otro lado, el uso de Ru mostró favorecer los productos de la HYD, respecto a los catalizadores con Pt y Pd.

En contraste con este estudio Muhammad et al. [41] establecieron que la incorporación de Ru aumenta la selectividad hacia la ruta de HYD en la HDS del DBT. El incremento en los sitios activos es más favorable en presencia de Ni que en Co, originado por la disposición de partículas de Ru en la superficie metálica del Ni(Co)Mo/Al₂O₃.

I.2. CONCLUSIONES DEL ANÁLISIS BIBLIOGRÁFICO

El W es selectivo a la ruta de HYD en la HDS, cuando se incorpora Ni en una relación atómica de 0.41. Por lo cual es un potencial candidato como catalizador, asegurando la eliminación de S en moléculas refractarias como el 4,6-DMDBT. En esta molécula, la ruta de DDS, se ve inhibida por el impedimento estérico de los grupos metilo. Por otro lado, el uso de metales nobles asegura una mayor actividad y selectividad hacia la ruta de HYD, pero los altos costos asociados al uso de estos metales, encarece el proceso de hidrotratamiento haciéndolo poco viable para su aplicación industrial.

El uso de metales noble como aditivos ha mostrado mejoras en la actividad de desulfuración de moléculas azufradas. En este sentido, el uso de metal noble en cantidades menores al 1 % p/p, es decir como aditivos, son la clave en el incremento de la actividad catalítica, adicionando sitios activos dispersos en la superficie del soporte. Particularmente, la incorporación del Ru como aditivo ha mostrado ser más activo, que Pt o Pd, los cuales sufren envenenamiento por S y son menos selectivos a la HYD. Al respecto, se ha encontrado que la sulfuración se favorece al incorporar Ru como aditivo en catalizadores bimetálicos. Así mismo, la HYD se ve favorecida usando Ru con porcentajes menores al 1 % p/p. Sin embargo, el uso de sistemas ternarios con Ru, no se han estudiado ampliamente en NiW, por lo cual la interacción de las especies formadas no es clara, pero se ha considerado que dependen fuertemente de los parámetros de la síntesis (contenido metálico, calcinación y sulfuración). En este sentido, las etapas previas a la activación del Ru son determinantes para la formación de la fase activa. Por lo cual, en este trabajo se busca estudiar el efecto del contenido metálico de Ru, así como el efecto del tratamiento térmico posterior a la incorporación del Ru al catalizador de NiW, en cual no se ha estudiado y no se tiene información del uso de este sistema con aditivos de Ru.

I.3. HIPÓTESIS

La incorporación de Ru al catalizador NiW/ -Al₂O₃ aumenta la actividad en la HDS del 4,6-DMDBT, debido a que forma una fase mixta (RuNi)WS, donde el Ru y Ni interactúan como promotores del WS₂, favoreciendo las propiedades hidrogenantes con respecto al catalizador comercial NiW/ -Al₂O₃.

I.4. OBJETIVOS

General

Evaluar el efecto en la actividad y selectividad al incorporar Ru como aditivo en catalizadores de NiW soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Específicos

- Determinar el efecto de incorporar diferente contenido metálico de Ru en la actividad en HDS, usando catalizadores de RuNiW.
- Analizar el efecto de la etapa de calcinación del Ru sobre las propiedades de la fase NiWS.
- Correlacionar la actividad y selectividad de los catalizadores con sus propiedades fisicoquímicas.

CAPÍTULO II

II. METODOLOGÍA

En esta sección se describen los parámetros usados y las condiciones a las cuales se realizaron los catalizadores.

II.1. SÍNTESIS DE CATALIZADORES

Para la síntesis de los catalizadores se utilizó γ - Al_2O_3 comercial (Dia Catalyst & Chemical Limited; $V_p=1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_s=216 \text{ m}^2/\text{g}$). Para evitar los efectos debidos a los fenómenos internos de transferencia de masa durante la reacción, el soporte se tamizó entre 80 y 120 mesh [17]. Una vez tamizado el soporte se impregnó empleando el método de impregnación incipiente (llenado de poro) de manera sucesiva, el contenido de W fue de $3 \text{ át W}/\text{nm}^2$ [42]. Para el Ni se usó relación atómica $\text{Ni}/[\text{Ni}+\text{W}]$ igual a 0.41 [24]. Las sales precursoras utilizadas para la impregnación de los metales fueron metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}\cdot x\text{H}_2\text{O}$, sigma Aldrich) y nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$, sigma Aldrich). Se prepararon dos catalizadores de referencia; uno con base en NiW (NiW-ref), la preparación consistió en la impregnación del W. Posteriormente la muestra se dejó reposar por 12 h a temperatura ambiente, después de que la muestra se maduró se secó a $120 \text{ }^\circ\text{C}$ por 2 h y se calcinó a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, con una rampa de calentamiento de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Para la impregnación del Ni, se realizó el mismo procedimiento; para el segundo catalizador de referencia RuNiW (RuNiW-ref) su preparación se basó en el catalizador de NiW-ref, posteriormente éste se sulfuró a $400 \text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h, con rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, en $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ 15 % vol.) y posteriormente, se impregnó con la solución de RuCl_3 , necesaria para un 0.5 % p/p de Ru.

Así mismo se prepararon dos series de catalizadores con base en el catalizador de NiW para evaluar el efecto de la variación del Ru sobre la fase NiW. La impregnación del Ru se realizó considerando la relación molar $\text{Ru}/[\text{Ru}+\text{Ni}+\text{W}]$ de 0.033 y 0.046, para un contenido de Ru de 0.5 y 0.71 % p/p, respectivamente [39]. Para la impregnación de Ru se usó cloruro de rutenio ($\text{RuCl}_3\cdot x\text{H}_2\text{O}$, sigma Aldrich) como precursor.

La primera serie de catalizadores (NiW-I) se preparó empleando la metodología descrita anteriormente para el NiW; después de obtener el catalizador se adicionó Ru con un contenido de 0.5 % p/p (Ru(.5)NiW-I) y de 0.7 % p/p (Ru(.7)NiW-I). Para esta serie se realizó un tratamiento de calcinación, el cual consistió en una rampa de calentamiento de 0.6 °C/min hasta 120 °C por 2 h, después se realizó calcinación a 400 °C (1.8 °C/min) por 4 h de acuerdo con lo reportado por Navaro et al. [39].

La segunda serie (NiW-II), se tomó como base el catalizador de NiW-ref, en esta serie los catalizadores sólo se secaron a 120 °C por 2 h, empleando la misma metodología de preparación descrita anteriormente. En la Tabla 1 se muestran los contenido metálico presente en los catalizadores y la nomenclatura asignada para cada uno.

Tabla 1. Nomenclatura y contenido nominal de metales para los catalizadores de NiW.

Muestra	W (% peso)	Ni (% peso)	Ru (% peso)
NiW	15.92	3.53	-
Ru(0.5)NiW-I	15.84	3.52	0.5
Ru(0.7)NiW-I	15.81	3.51	0.71
Ru(0.5)NiW-II	15.84	3.52	0.5
Ru(0.7)NiW-II	15.81	3.51	0.71

II.2. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

La activación de los catalizadores se realizó en reactor de vidrio pyrex, con una mezcla de H₂S/H₂ (15 % v/v), a 400 °C por 4 h, con rampa de calentamiento de 5°C/min con un flujo de H₂S/H₂ de 3.6 L/h. Después la muestra se enfrió a temperatura ambiente (con flujo de H₂S/H₂) [43]. Posteriormente se eliminó el exceso de H₂S haciendo pasar un flujo de N₂, luego el catalizador se vertió en dodecano evitando en lo posible el contacto con el aire.

II.3. EVALUACIÓN CATALÍTICA

La HDS del 4,6-DMDBT se llevó a cabo en un reactor por lotes (Parr Instrument Company), el cual se alimentó con una mezcla con 300 ppm de S (0.154 g de 4,6-DMDBT) en 100 mL de dodecano y 300 mg de catalizador. La reacción se realizó a 320 °C en H₂ a una presión de 800 psi (5.5 MPa) con agitación constante (> 1200 rpm). El reactor se calentó en atmósfera de nitrógeno hasta llegar a 320 °C. Cuando la temperatura se estabilizó se purgó el N₂ y se presurizó con hidrógeno hasta 800 psi. A partir de ese momento se consideró el inicio de la reacción (tiempo cero).

La reacción se realizó durante 5 horas. Durante la reacción se tomaron muestras cada 8 minutos la primera hora, dos de 30 minutos en la segunda hora y después cada hora.

La velocidad de reacción se calculó utilizando la ecuación 2.

$$r = \frac{\Delta x C_{4,6-DMDBT} V_{rxn}}{\Delta t * m_{cat}} \quad (2)$$

donde V_{rxn} es el volumen de reacción, $C_{4,6-DMDBT}$ es la concentración inicial del reactivo (4,6-dimetildibenzotiofeno), Δx es la conversión del 4,6-DMDBT en el tiempo (Δt) y m_{cat} es la masa del catalizador.

La deducción de la velocidad de reacción, conversión del 4,6-DMDBT, rendimiento de productos y las selectividades para la ruta de DDS e HYD, se evaluaron como se explica en el Apéndice A.

II.3.1. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

Los productos de la reacción se analizaron mediante cromatografía de gases, empleando un equipo Clarus 580, Perkin-Elmer, equipado con detector de ionización de flama (FID) y columna CPCIL-50. Para el análisis se tomaron 2 L de muestra, considerando como principales productos el 4,6-DMDBT, TH-DMDBT, 3,3'-DMBF, 3,3'-MCHT y 3,3'-DMBCH, los cálculos empleados se muestran en el Apéndice A.

II.4. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se presentan las técnicas fisicoquímicas para caracterizar las diferentes propiedades de los catalizadores.

II.4.1. POTENCIAL ELECTROKINÉTICO

El punto de carga cero (PCC) es el pH al que las cargas superficiales positivas y negativas se igualan, de forma que la densidad de carga superficial es cero. En el contexto anterior, el potencial electrocinético (o potencial zeta) que en la ausencia de adsorción específica de iones permite obtener información del punto isoeléctrico (PIE) el cual coincide con el PCC [44]. Para la determinación del PIE se preparó una suspensión acuosa (al 1 % p/p) de agua con $\text{-Al}_2\text{O}_3$ comercial ($V_p=1 \text{ cm}^3/\text{g}$, $A_s=216 \text{ m}^2/\text{g}$), en esta suspensión se realizaron medidas de potencial zeta en un equipo MALVERN ZETA SIZER NANO ZS, modificando el pH en cada corrida, dentro de valores de 6 a 10. Las modificaciones de pH se hicieron agregando soluciones de HCl (0.1 M) y NH_4OH (0.1 M) para obtener condiciones ácidas o básicas, respectivamente.

II.4.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La difracción de rayos X, es una técnica para determinar la estructura cristalina y características de los materiales catalíticos, aplicando la ley de Bragg (ver Apéndice B). La difracción de rayos X da información de una o varias fases cristalinas en un catalizador, donde la posición e intensidad de las reflexiones de los planos son comparados e identificados con los valores en una base de datos; PDF (por sus siglas en inglés, Powder Diffraction File) y JCPDS (por sus siglas en inglés, Joint Committee on Powder Diffraction Standards). Con base en la forma, tamaño e intensidad de los picos se puede estimar el tamaño de cristalito promedio), mediante la ecuación de Scherrer [45]. En el análisis de DRX se utilizó un difractómetro (Siemens Kristalloflex 500), y se empleó la radiación correspondiente a la transición $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=0.15406 \text{ nm}$) filtrada con Ni, de 5 a 70 $^\circ$. Las fichas empleadas para la caracterización de los catalizadores fueron de la base de datos PDF 00-010-0425, 00-032-1395, 00-044-1159 y 04-003-2008, para Al_2O_3 , WO_3 , NiO_2 y RuO_2 respectivamente.

II.4.3. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE Y DE REFLECTANCIA DIFUSA

Esta técnica se utiliza rutinariamente para análisis cualitativos y cuantitativos de compuestos químicos, tales como iones de metales de transición, compuestos orgánicos altamente conjugados y macromoléculas biológicas.

La espectroscopía UV-Visible en líquidos, da información de los cambios en la energía de los electrones de valencia que ocurren en la región de 200 a 800 nm del espectro electromagnético, estos cambios de energía son únicos para cada especie, lo que proporciona información específica de la entidad química en función del pH (especies que predominan en la solución) y la polaridad del disolvente empleado [46].

Para el caso de muestras sólidas se usa espectroscopía de reflectancia difusa (DRS, por sus siglas en inglés), la cual permite de forma cuantitativa determinar las bandas características del tipo de coordinación (octaédrica o tetraédrica). Con esto es posible determinar la naturaleza de las especies presentes en el catalizador. El espectro resultante se suele obtener como un porcentaje de reflectancia frente a la longitud de onda, fijando como 100 % de reflectancia la obtenida para una muestra de referencia que no absorba luz en el intervalo de longitudes de onda utilizado (MgO, en nuestro caso).

Los espectros de Uv-Visible y de DRS se obtuvieron con un espectrofotómetro Perkin-Elmer Uv-Visible, Lambda 35. Para los catalizadores sometidos a DRS se utilizó una esfera de reflectancia difusa integrada al espectrómetro, utilizando MgO como material de calibración, los datos se obtuvieron de 200-1000 nm con una velocidad de 60 nm/min.

II.4.4. ESPECTROSCOPIA RAMAN

La espectroscopía Raman, realiza mediciones del número de onda; las vibraciones que son detectadas permiten determinar los enlaces presentes en la muestra. Los espectros Raman se obtuvieron usando microscopio Raman XploraPlus de Horiba Jobin Yvon, bajo las siguientes condiciones: Longitud de onda 532.1 nm, Potencia 0.5 mW, Objetivo x100 y 20 acumulaciones de 10 s para cada espectro.

II.4. 5. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA

El comportamiento de reducción de los catalizadores de NiW-ref y los de la serie de NiW-I y NiW-II, se estudiaron usando Reducción a Temperatura Programada (TPR, por sus siglas en inglés). Esta técnica permite obtener información sobre las interacciones de los óxidos metálicos con el soporte. Las muestras se analizaron en un equipo AMI-90, Altamira. Se emplearon 50 mg de catalizador en mezcla de 10 % H₂ en Ar con un flujo de 50 cm³/min con rampa de 10 °C/min hasta 900 °C.

II.4.6. XPS

Para el análisis de Espectroscopía de Fotoelectrones por rayos X, XPS (por sus siglas en inglés) se utilizó sistema operando a ultra alto vacío (UHV = 10^{-8} Torr) de Physical Electronics, Scanning XPS microprobe PHI 5000 VersaProbe II, con detector MCD de 16 chaneltrones. Se utilizó fuente de rayos X monocromática de Al K_{α} ($h\nu = 1486.6$ eV) con $100 \mu\text{m}$ de diámetro. Para la descomposición de los espectros, se usó el programa CasaXPS versión 2.3.18. Los ajustes que se realizaron fueron Gaussiano-Lorentziano. Para la contribución de cada fase se utilizó la metodología descrita por Suárez-Toriello [47].

II.4.7. HRTEM

Las muestras se estudiaron mediante microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM, por sus siglas en inglés), las micrografías se obtuvieron en un equipo JEOL JEM-2200FS con cañón de emisión de campo tipo Schottky, operando a 200 kV. La resolución del punto fue de 0.19 nm y el límite de resolución fue mejor que 0.10 nm. Las imágenes digitales HRTEM se obtuvieron utilizando una cámara CCD y el software Digital Micrograph de GATAN. Con el fin de preparar los materiales para la observación, las muestras de polvo se dispersaron en *n*-heptano y se soportaron en rejillas de cobre recubiertas con carbón holey.

CAPITULO III

III. RESULTADOS

En esta sección se abordan los resultados de la evaluación catalítica y las de caracterización fisicoquímica que se aplicaron a los catalizadores de mayor interés.

III.1. RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN CATALÍTICA

La hidrodesulfuración del 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) de acuerdo con la literatura se lleva a cabo mediante la red reaccionante que se muestra en la Figura 2 [4]. Se observa que la formación del TH-DMDBT, producto de la hidrogenación produce 3,3'-MCHT y 3,3'-MBCH, a diferencia de la DDS que forma 3,3'-DMBF.

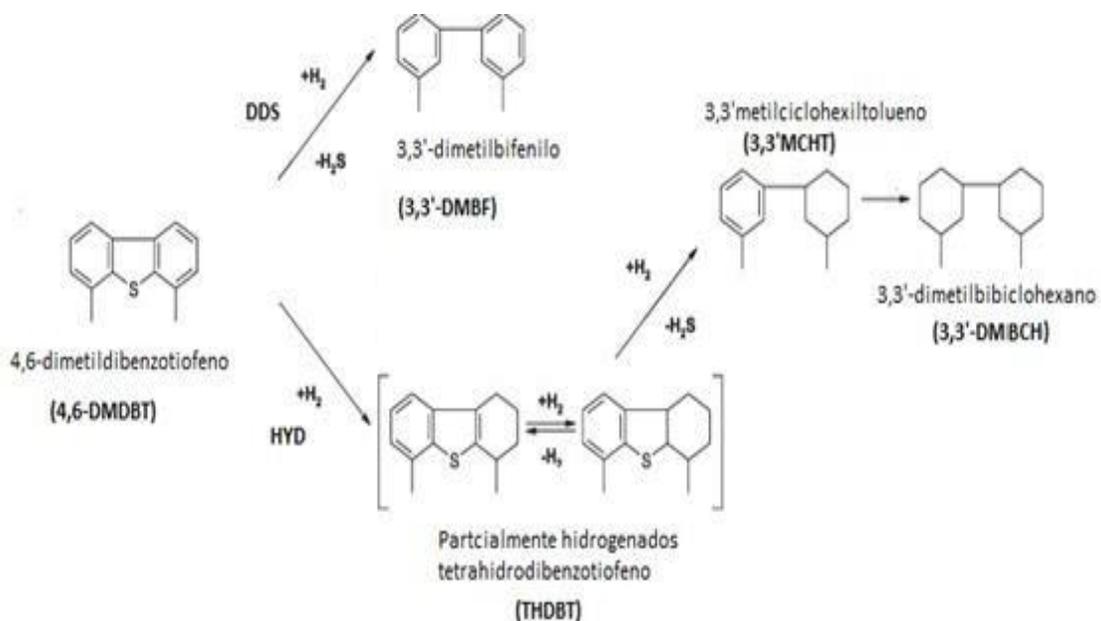


Figura 2. Red reaccionante del 4,6-DMDBT [4].

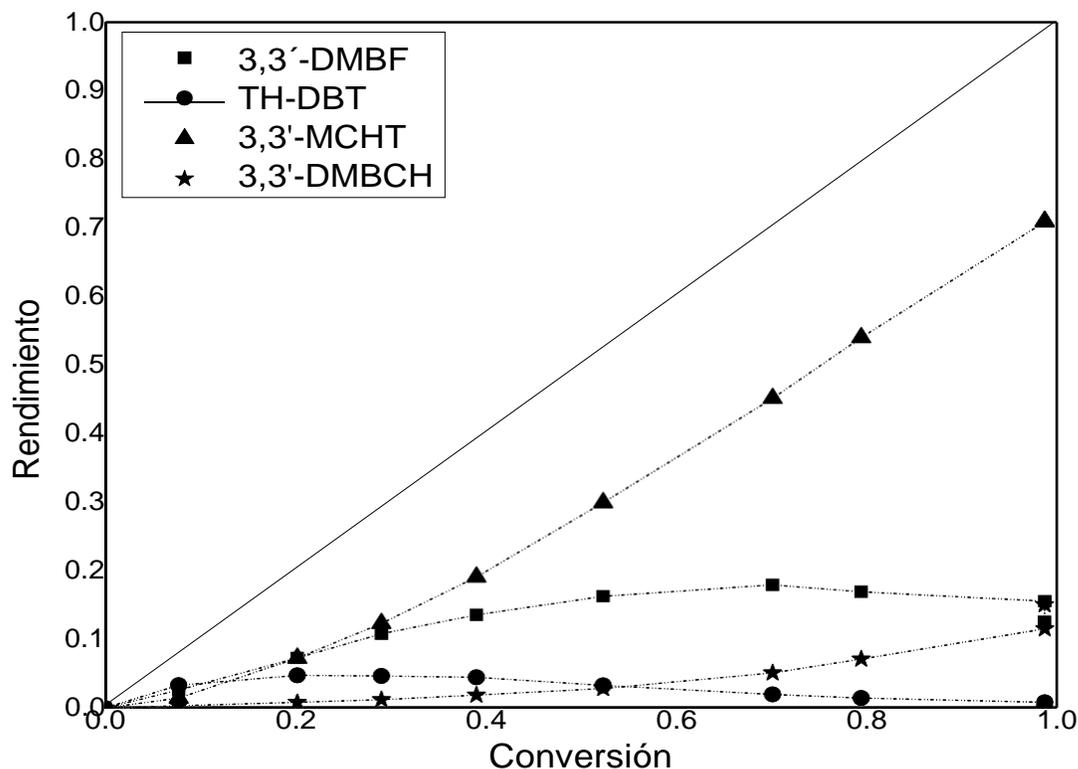


Figura 4. Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión para la reacción del 4,6-DMDBT empleando el catalizador NiW-ref.

La Figura 4 presenta la distribución de productos de la hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT con el catalizador NiW-ref. Se puede observar una trayectoria de aparición y desaparición del intermediario de la ruta de HYD. La desaparición del THDBT disminuye, en una fracción muy lenta, a medida que incrementa la producción de los productos derivados de la hidrogenólisis de este compuesto 3,3'-MCHT y 3,3'-DMBCH, lo cual es consistente con su carácter de intermediario de la reacción. La trayectoria del 3,3'-DMBF, producto principal de la ruta DDS, tiene un crecimiento intermedio entre el 3,3'-MCHT y el THDBT, compuestos de la ruta HYD, lo cual indica que el catalizador posee mayor capacidad para hidrogenar, siendo capaz de transformar más fácil el 4,6-DMDBT, en los compuestos de la ruta HYD. Al respecto, la formación de productos a conversiones menores al 50 %, son mayoritariamente el 3,3'-DMBF y el 3,3'-MCHT, indicando que tanto la ruta de DDS e HYD, están en competencia, ya que no es posible observar una preferencia, hacia alguna de las vías de reacción.

Por otra parte, la formación del 3, 3'-DMBCH no se ve favorecida, sugiriendo que la hidrogenación del 3, 3'-MCHT no ocurre. Se observó que a conversiones mayores al 50 % la reacción está orientada a la HYD. El incremento del 3, 3'-MCHT como producto principal mostrando un carácter hidrogenante, lo cual está de acuerdo con lo reportado en este grupo de investigación [48].

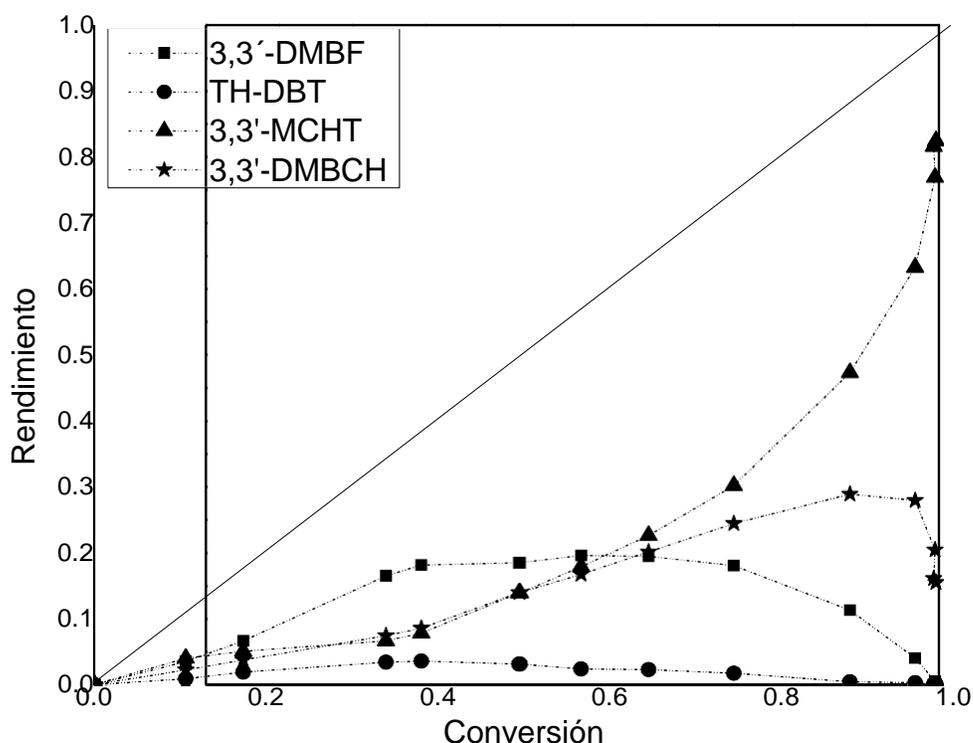


Figura 5. Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión para la reacción del 4,6-DMDBT empleando el catalizador Ru(.5)NiW-I.

El rendimiento de productos de reacción con el catalizador Ru(.5)NiW-I se muestra en la Figura 5. En dicha figura se aprecia cambio en el rendimiento de los productos con respecto al catalizador de NiW-ref.; la aparición de 3,3'-DMBF como producto principal, indica selectividad hacia la DDS. También, se puede ver que la formación del 3,3'-MCHT y 3,3'-DMBCH (productos de la HYD), aumenta a medida que desciende la formación del 3,3'-DMBF. En general, se puede ver que la formación de los productos de HYD son mayoritarios a conversiones mayores al 70 %. Con base en lo expuesto para el catalizador NiW-ref., se observó efecto selectivo hacia productos de la hidrogenación a conversiones altas teniendo como principal producto el 3,3'-MCHT seguido del 3,3'-DMBCH.

Se aprecia una contribución mínima del TH-DBT el cual al ser el intermediario se mantiene con perfil de producción bajo. No obstante, a conversión del 85 % se tiene formación de 3,3'-MCHT, 76 % mayor respecto a 3,3'-DMBF; atribuido al carácter hidrogenante del catalizador. En términos de la selectividad de productos, los derivados de la HYD están en mayor proporción que el producto derivado de la DDS lo cual va de la mano con lo reportado para este sistema [49].

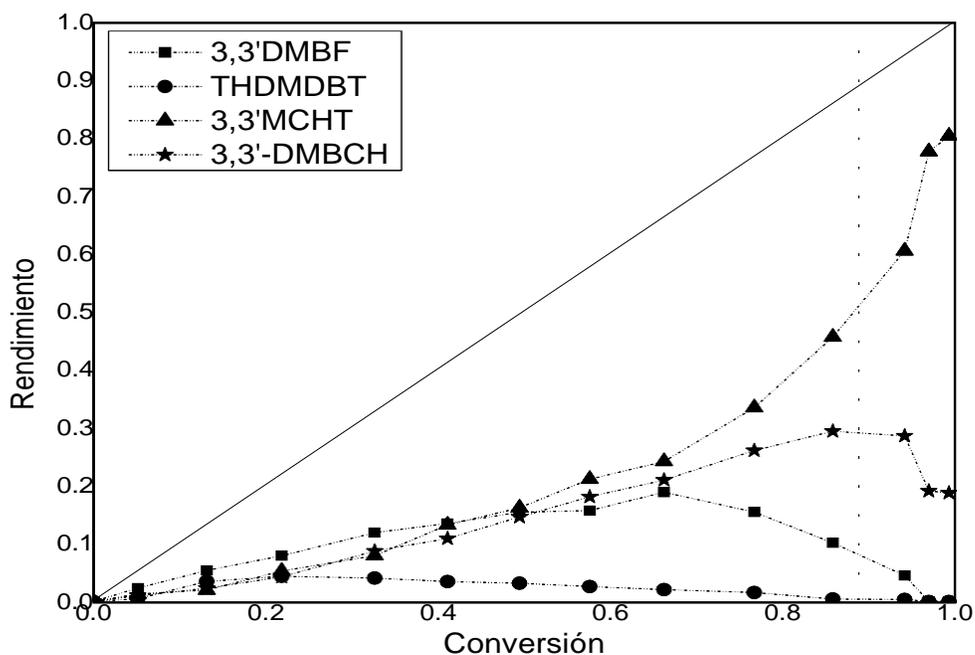


Figura 6. Distribución de rendimiento de productos en función de la conversión para la reacción del 4,6-DMDBT empleando el catalizador Ru(.7)NiW-I.

La Figura 6 presenta el rendimiento de productos de la HDS con base en el catalizador Ru(.7)NiW-I. Se puede decir que hay competencia de productos; debido a que la proporción a la cual se producen es muy similar. Por otro lado, se puede apreciar que se obtiene una máxima producción del 3,3'-DMBF en 62 % de conversión, a conversiones mayores a 80 % los productos principales son los derivados de la ruta de HYD. En general, la distribución de productos se ve muy similar a conversiones menores al 70 %, es decir que existe competencia entre la formación de productos de DDS e HYD. El hecho de que la distribución de productos de hidrogenación a conversiones bajas podría indicar un bajo efecto hidrogenante de este catalizador.

Los resultados sugieren que al aumento en la carga metálica no favorece la actividad catalítica; ya que se requiere mayor tiempo de reacción para obtener mayor cantidad de productos de HYD, lo cual concuerda con lo reportado por Navarro et al. [39].

Respecto a los catalizadores de la serie II y el catalizador de referencia, ambos muestran una disminución en la velocidad de reacción al adicionar Ru como promotor. La disminución de la actividad de estos catalizadores y el bajo rendimiento de productos, muestran que la actividad de este catalizador disminuye en un 90 % en comparación con el catalizador NiW-ref., lo cual evidencia un efecto de desactivación del catalizador.

Los resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores de la serie II y el catalizador RuNiW-ref., se reportan en el Apéndice C. Los resultados de la reacción para los catalizadores de referencia, de la serie I y II se presentan en la Tabla 2. Se muestra en negritas el catalizador que presenta mayor actividad, donde podemos ver un claro efecto promotor del Ru. Analizando la velocidad de reacción por átomo de metal es evidente que la actividad de este catalizador es 2.4 veces mayor que el catalizador NiW-ref de referencia. Cabe mencionar, que las velocidades de reacción de los catalizadores de la serie II y el RuNiWS-ref, fueron uno y dos órdenes de magnitud menores, respecto al catalizador con base en NiW. En el caso de la velocidad de reacción por molécula y por átomo de metal, se observa que la tendencia en la actividad es similar a la velocidad por mol y por gramo de catalizador. En términos del rendimiento de productos a bajas conversiones, es posible observar una competencia para ambas rutas de reacción, es decir el hecho de que se tenga una relación DDS/HYD aproximadamente del 50 %, lo cual muestra que ambas rutas se ven promovidas con la incorporación del Ru. Aun así, la selectividad a DDS a conversiones altas se ve beneficiada, exhibiendo valores < 30 % en la relación DDS/HYD. De ahí se puede observar que la ruta de HYD fue preferencial a conversiones altas.

El efecto negativo de la incorporación del Ru, en el caso de los catalizadores de la serie II, puede ser atribuido a diferentes interacciones entre especies de Ru y NiW, derivando en especies parcialmente sulfuradas que son menos activas.

Tabla 2. Resultados de la evaluación catalítica.

Catalizador	Vel. de reacción (mol/gcat.*s) *10 ⁷	Vel. de reacción (molec/at de metal*s) *10 ⁴	Selectividad DDS/HYD (20%)	Selectividad DDS/HYD (80 %)
NiW-ref	2.58	2.40	56	27
RuNiW-ref	0.24	0.21	37	-
Ru(.5)NiW-I	6.28	5.52	62	24
Ru(.7)NiW-I	4.20	3.61	57	26
Ru(.5)NiW-II	1.5	1.4	54	28
Ru(.7)NiW-II	0.56	0.48	38	-

III.2. RESULTADOS DE CARACTERIZACIÓN

En esta sección se presentan los resultados correspondientes a las caracterizaciones de los catalizadores, con la finalidad de correlacionar la actividad catalítica con los resultados de caracterización mediante técnicas fisicoquímicas, para lo cual se emplearon diferentes técnicas de caracterización que nos proveen de información valiosa para determinar la funcionalidad de los catalizadores.

III.2.1. POTENCIAL ELECTROCINÉTICO

La Figura 7 muestra la variación del potencial en función del pH para la solución acuosa con $-Al_2O_3$. Se aprecia que a valores menores al PIE se tienen valores positivos y a pH mayor que el PIE los valores son negativos. El punto de carga cero se determinó a pH de 8.4 lo cual concuerda con lo reportado en la literatura [44]. Durante la etapa de impregnación la determinación del punto de carga cero (PCC), establece las interacciones entre los iones metálicos acuosos impregnados. Los grupos superficiales son regulados por las condiciones en la interfase por lo cual es necesario determinar la carga superficial. En relación a lo anterior, el modelo de complejidad de superficie, establece que el desplazamiento a valores de pH menores al PIE conlleva a la protonación de los grupos superficiales, favoreciendo la adsorción electrostática de aniones acuosos [50].

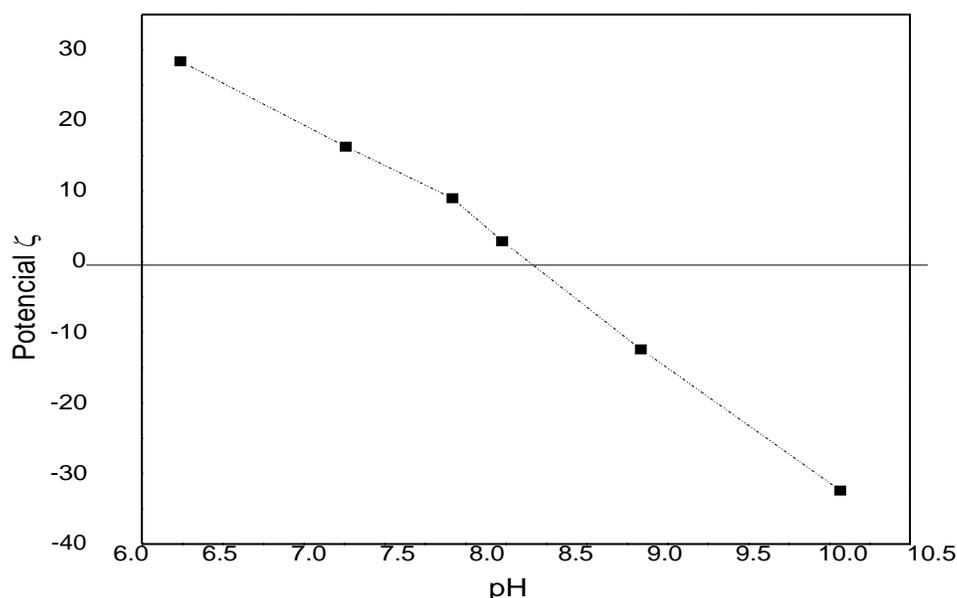


Figura 7. Determinación del potencial en función del pH.

III.2.2. ESPECTROSCOPIA UV-VISIBLE DE LAS SOLUCIONES

Para realizar el estudio de las soluciones acuosas involucradas en la impregnación, se construyó un diagrama de especiación el cual permite conocer las especies predominantes. Considerando que para conocer las especies formadas en la impregnación es necesario saber el pH en la interfase solución-soporte, la obtención de las especies en la solución al equilibrio puede permitir mejor determinación de las especies presentes en el soporte.

Como se describió en la sección II.I, la preparación de los catalizadores se realizó considerando un contenido metálico de W igual a 3 at/nm², la concentración de especies de [WO₄²⁻]_{TOT} es de 1.6 M en la solución de impregnación. El diagrama de especiación se calculó para las especies de W a las condiciones de impregnación (utilizando el programa Hydra-Medusa). En la Figura 8 se distinguen 4 especies de W a la concentración de impregnación (WO₃, HW₆O₂₁⁵⁻, W₆O₂₁⁶⁻ y WO₄²⁻), el valor de pH de la solución de metatungstato de amonio fue de 3.4; por lo que, la especie que a ese pH predomina es el HW₆O₂₁⁵⁻ (aniones de politungstato).

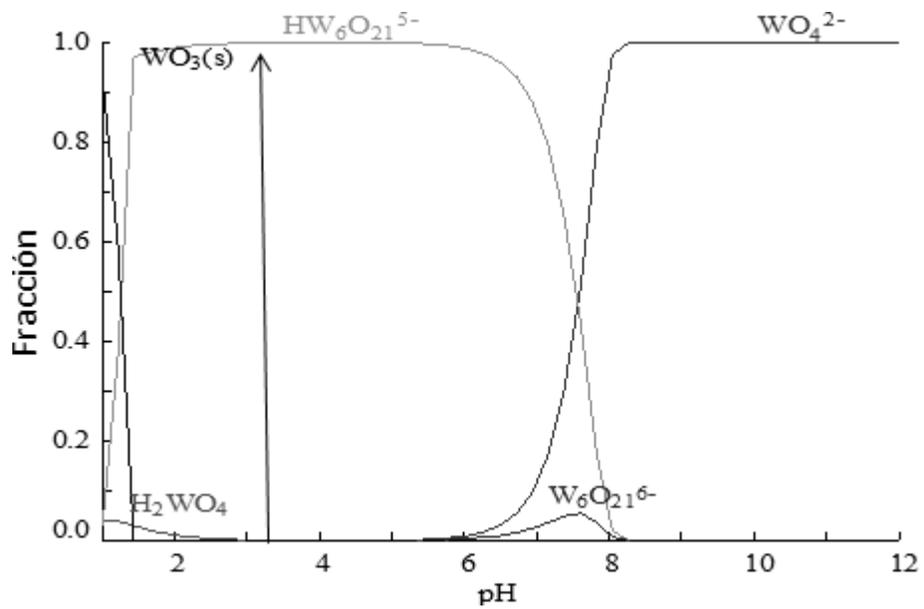


Figura 8. Diagrama de distribución de especies de W a condiciones de impregnación para especies acuosas de W.

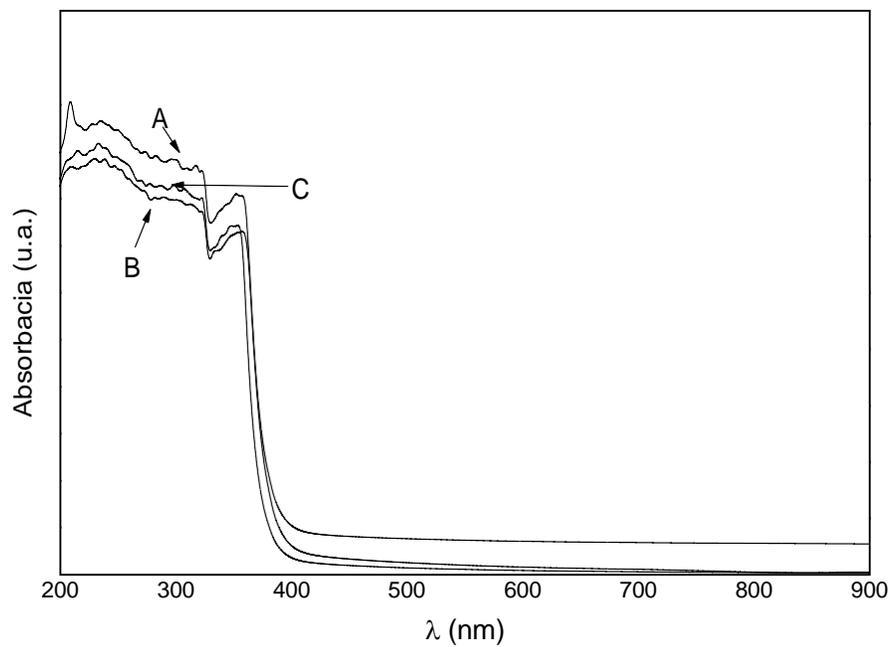


Figura 9. Espectro UV-Visible de soluciones acuosas de $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$ considerando A) pH a condiciones de impregnación, B) pH de 1.5 y C) pH de 9.2.

El espectro UV-Visible de la solución de MTA (ver Figura 9) a las condiciones de impregnación ayuda a estimar que especie está presente a las condiciones de impregnación de la solución de MTA. Sin embargo, el espectro no muestra bandas de transición en la región del espectro visible. Debido a la alta concentración de la solución, no se pudo observar la banda correspondiente a la presencia del ion metatungstato $[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}]^{6-}$ en $\approx 257 \text{ nm}$ [51]. En la Figura 9 se puede observar un hombro a $\approx 350 \text{ nm}$ para las tres soluciones, lo cual podría deberse a la presencia de W. Sin embargo, no es posible determinar la especie correspondiente para cada solución.

Para la solución de nitrato de níquel el diagrama de especiación se obtuvo considerando $[\text{Ni}^{2+}] = 0.72 \text{ M}$, correspondiente a las condiciones en las que se lleva a cabo la impregnación (ver Figura 10). El pH experimental de la solución fue de 3.2 (a las condiciones en las que se realizó la impregnación). Bajo estas condiciones la única especie que se puede apreciar en el diagrama de especiación de la Figura 10 es Ni^{2+} . Suárez-Toriello et al. [52] reportan que las soluciones de nitrato de Ni están compuestas solo por compuestos hexahidratados de Ni $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ a pH de 3.7. Lo anterior concuerda con lo observado en el diagrama de especies en función del pH. Para nuestro caso al pH de 3.2 la especie de Ni^{2+} es la que se encuentra principalmente al realizar la impregnación.

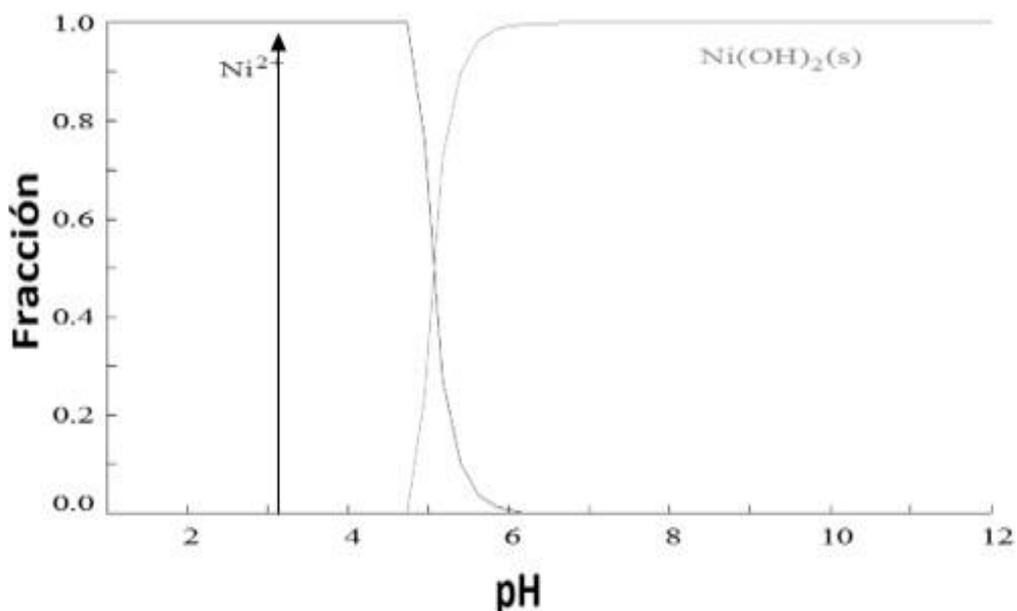


Figura 10. Diagrama de especies en función del pH para la solución acuosa de Ni con $[\text{Ni}^{2+}]$.

La presencia de Ni^{2+} se confirmó por espectroscopía UV-Visible, considerando pH de 3.2 (Figura 11 A) y 1.1 (Figura 11 B). En general, se observan tres transiciones que se le atribuyen al Ni^{2+} . En la Figura 11, se observa que ambas tienen las mismas transiciones propias del Ni^{2+} . Al respecto, las transiciones características partiendo del estado basal del Ni^{2+} en configuración octaédrica (${}^3\text{A}_2$), son las transiciones de ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}[\text{F}]$ y ${}^3\text{A}_{2g} \rightarrow {}^3\text{T}_{1g}[\text{P}]$, con bandas de adsorción en 730 nm y 398 nm, respectivamente [53]. Finalmente, se con las bandas de adsorción en 630 nm y en 398, que son características de la especie octaédrica $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Se sabe qué especies de Ni^{2+} es la presente en solución de impregnación, lo cual concuerda con lo reportado por Suárez-Toriello et al. [52].

Para el caso de soluciones de pH mayores a 5 se observó la formación de precipitado, como se puede ver en la Figura 10, este fenómeno es debido a la aparición de la especie de $\text{Ni}(\text{OH})_{2(\text{s})}$. La caracterización por espectroscopía UV-Visible no se realizó debido a la turbidez de la solución y no brindaría información precisa de las especies de Ni.

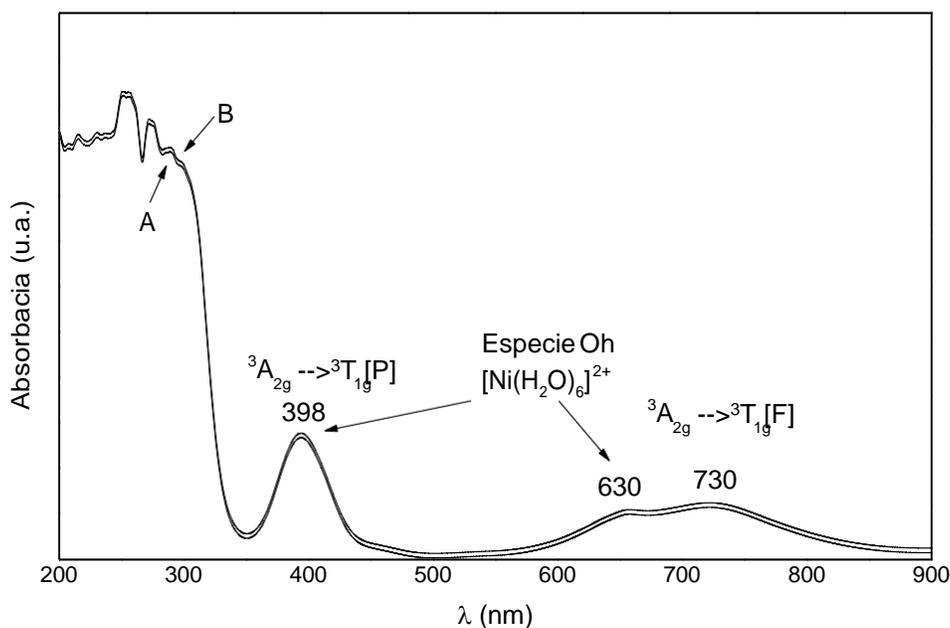


Figura 11. Espectros UV-Visible de soluciones de nitrato de níquel preparadas A) condiciones de impregnación (pH=3.2) y B) a pH de 1.1.

En general, al impregnar $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al pH de la solución (3.4 para la solución de W y 3.7 para la de Ni), se forman las especies de $\text{HW}_6\text{O}_{21}^{5-}$ para W y Ni^{2+} para Ni. En tanto, el PCC del soporte se encuentra a un pH mayor que el pH de la solución de impregnación, y por lo tanto la impregnación a un pH ácido (menor al PCC) favorecerá que las especies de politungstatos se anclen adecuadamente al soporte (debido a que la carga superficial del soporte es positiva). Por ende, estas especies podrán depositarse por interacción de cargas con el soporte. No obstante, para las especies de Ni^{2+} continuarán en solución hasta el proceso de secado.

III.2.3. DIFRACCIÓN DE RAYOS-X (DRX)

La Figura 12 muestra el difractograma de rayos X, para el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Se pueden observar tres reflexiones distintas en $2\theta = 37^\circ$ (311), 47° (400) y 68° (440). Al respecto, la intensidad de las reflexiones, podrían indicar una baja cristalinidad del soporte. En particular, las reflexiones observadas son asignadas a la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha PDF 00-010-0425). Los valores de la intensidad de los picos determinan que el soporte tiene la fase γ , donde dos picos de igual intensidad y uno de menor intensidad, con reflexiones 311, 400 y 440.

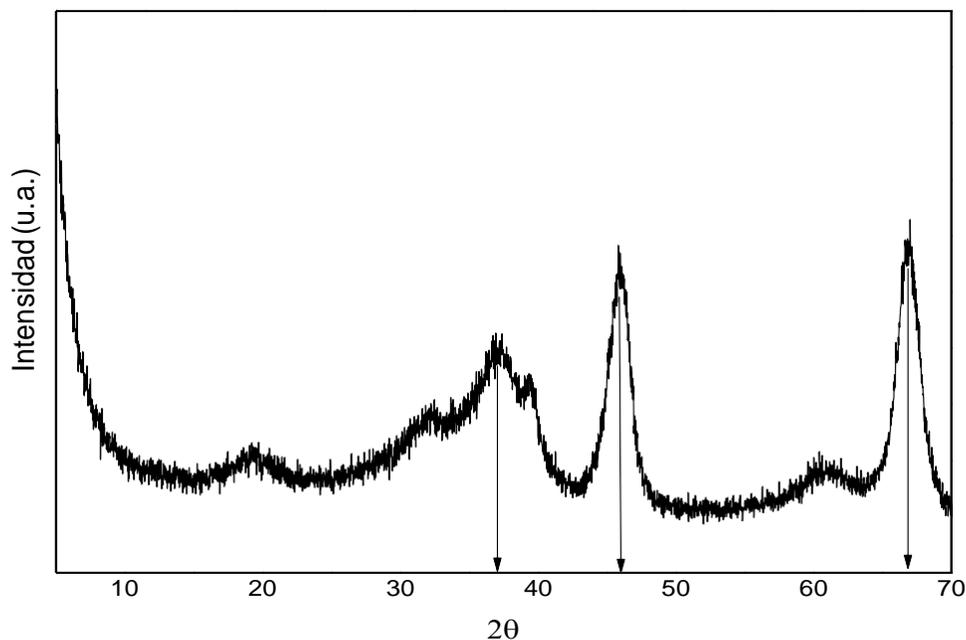


Figura 12. Difractograma de rayos X de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La anchura a la altura media del pico más intenso permite calcular el tamaño promedio del cristalito, usando la ecuación de Scherrer (ver Apéndice B). Los análisis muestran que el tamaño del cristal para la reflexión en $2\theta = 68^\circ$ es la más adecuada para determinar el tamaño promedio del cristalito. El resultado de aplicar la ecuación de Scherrer da un tamaño promedio de cristalito de 11.37 nm. Este valor está dentro de los valores observados para la fase gama de la alúmina, con tamaños menores a 13 nm característico de γ - Al_2O_3 [54].

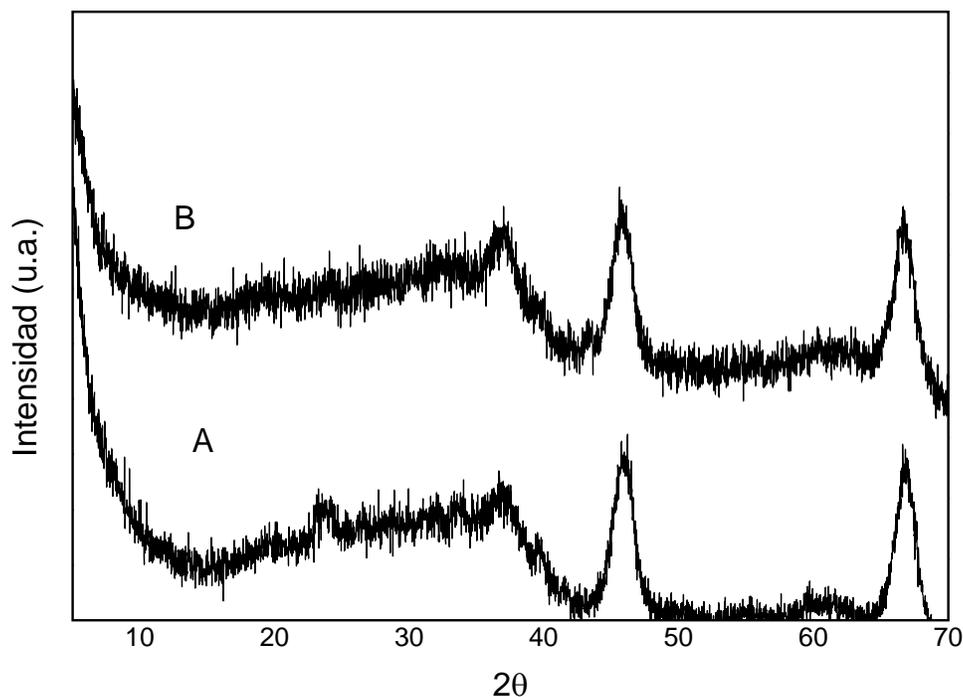


Figura 13. Difractogramas de rayos de: A) W/ γ - Al_2O_3 y B) NiW/ γ - Al_2O_3 .

La Figura 13 presenta los difractogramas de rayos X, para los catalizadores W/ γ - Al_2O_3 y NiW/ γ - Al_2O_3 calcinados a 400 °C. Se puede observar en los difractogramas que las intensidades son las correspondientes a la γ - Al_2O_3 . Al respecto, el W/ γ - Al_2O_3 (Figura 13 A) presenta un pico en $2\theta = 28^\circ$ que se puede deber a la presencia de WO_3 , el resto del espectro no presenta picos definidos lo cual indica una buena dispersión del W (o un material amorfo) sobre el soporte. La ausencia de señales en el difractograma de la Figura 13 B, indican que el Ni forma fases micro-cristalinas (< 5 nm) o amorfas.

La Figura 14 presenta los difractogramas de rayos X de los catalizadores de la serie I y II, sin sulfurar. No se presentan reflexiones atribuibles al Ru, por lo que es posible asumir buena dispersión. La Figura 14 A, presenta el pico en $2\theta = 28^\circ$, esta reflexión puede ser atribuida a especies de WO_x y NiO con reflexiones por debajo de $2\theta = 30^\circ$. La Figura 14 B, muestra cuatro reflexiones en $2\theta = 28^\circ$, 36° , 55° y 62° , las cuales no corresponden a especies de óxido de Ni o Ru, como lo indican las fichas PDF 00-032-1395, 00-044-1159 y 04-003-2008, para WO_3 , NiO_2 y RuO_2 respectivamente. De manera que es posible que la incorporación de Ru, re-disperse el WO_x que se encuentra en la superficie. No obstante, aunque estas señales son débiles no es posible descartar o asegurar la formación de otras estructuras cristalinas del W.

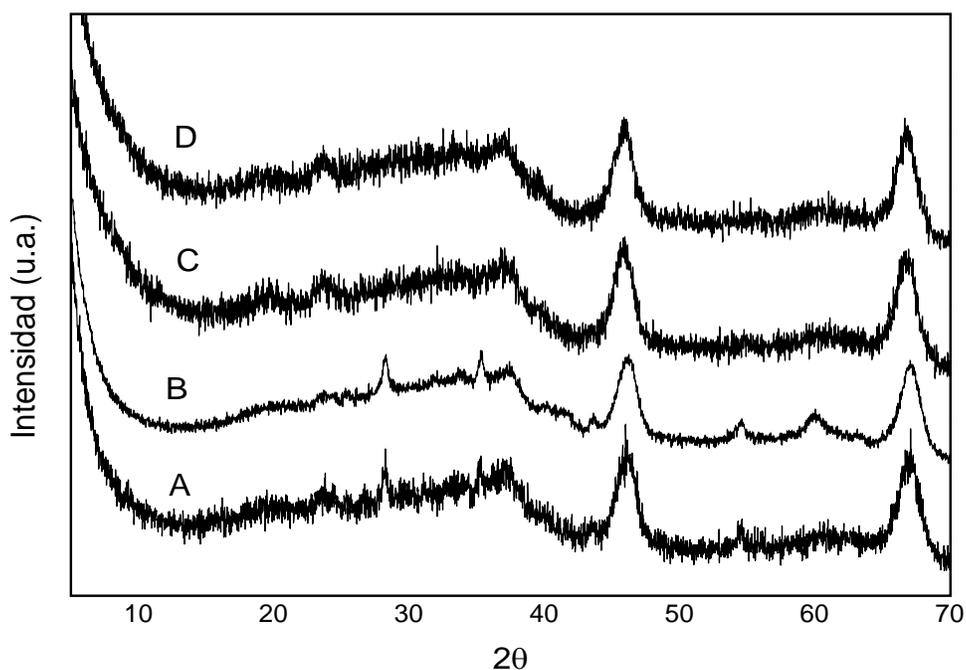


Figura 14. Difractogramas de rayos X de los catalizadores, sin sulfurar de: A) Ru(.5)NiW-I, B) Ru(.7)NiW-I, C) Ru(.5)NiW-II y D) Ru(.7)NiW-II.

III.2.4. ESPECTROSCOPIA DE REFLECTANCIA DIFUSA (DRS)

En esta sección se muestran los espectros de reflectancia difusa de las especies de W. Para este análisis se consideraron muestras patrón de W de coordinación conocida. Los compuestos analizados fueron tungstato de sodio (Na_2WO_4) de simetría tetraédrica, trióxido de tungsteno (WO_3) de simetría octaédrica y MTA ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) con simetría mixta.

El análisis de las muestras patrón permiten identificar el intervalo en el que aparece la coordinación de W impregnado en el soporte y así determinar el tipo de especie presente en mayor proporción. Los espectros de reflectancia difusa se muestran en la Figura 15. Se puede observar que el Na_2WO_4 presenta especies tetraédricas entre 200 y 300 nm, con máximo de reflectancia en 225 nm aproximadamente. Para el WO_3 con simetría octaédrica se puede distinguir máximo en 400 nm donde la banda de absorción para estas especies va de 300 a 480 nm. Por otro lado, en la muestra de MTA se presentan ambas coordinaciones, el máximo de adsorción en 350 nm indica que la mayor cantidad de especies se encuentran con simetría octaédrica; también, se puede observar una intensidad en 280 nm aproximadamente, correspondiente a especies tetraédricas [42].

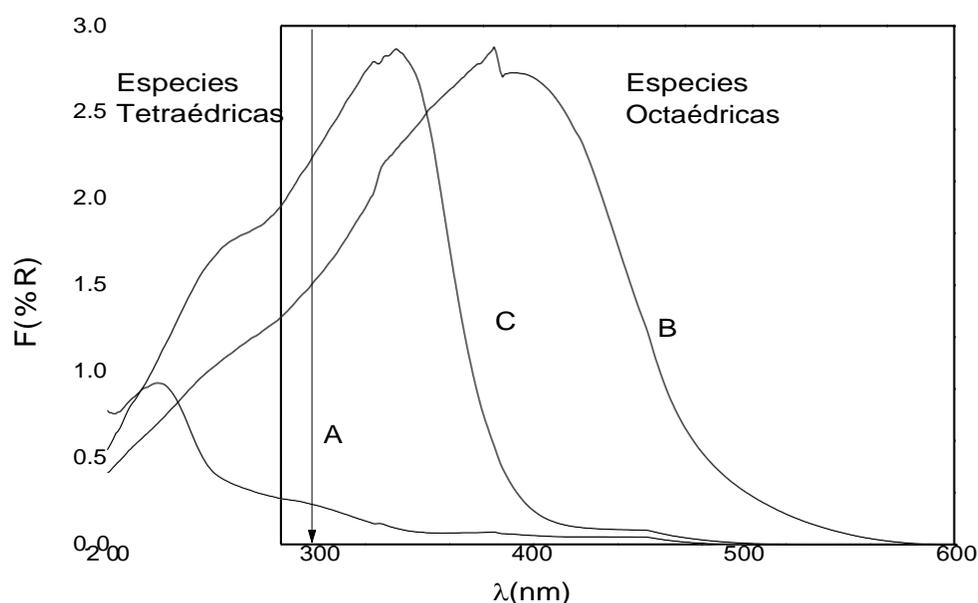


Figura 15. Espectros de reflectancia difusa para los patrones de: A) Na_2WO_4 , B) WO_3 y C) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.

Con los resultados de DRS, se calculó la energía de borde (E_b) considerando el método reportado por Barton et al. [42]. Empleando la metodología descrita por los autores se obtuvo la gráfica que se muestra en la Figura 16, con la cual podemos determinar la E_b .

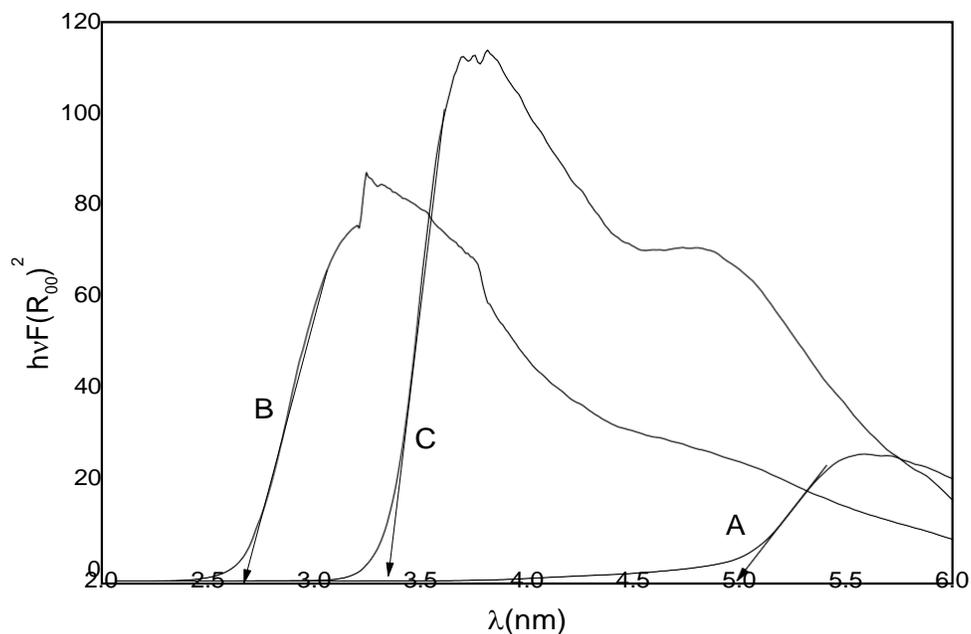


Figura 16. Energía de borde de los patrones de: A) Na_2WO_4 , B) WO_3 y C) $(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$.

La energía de borde (E_b) para los patrones de Na_2WO_4 , WO_3 y MTA es de 5 eV, 2.6 eV y 3.4 eV respectivamente. Al respecto, las energías de borde son comparables con lo reportado en la literatura [55]. El Na_2WO_4 , consiste en cuatro centros de W^{6+} tetraédricos coordinados al oxígeno, por lo que su energía de borde se estima en 4.9 eV, el WO_3 presenta especies monoclinicas con E_b de 2.59 eV y el MTA presenta clusters de W_{12} con una E_b de 3.54 eV [42].

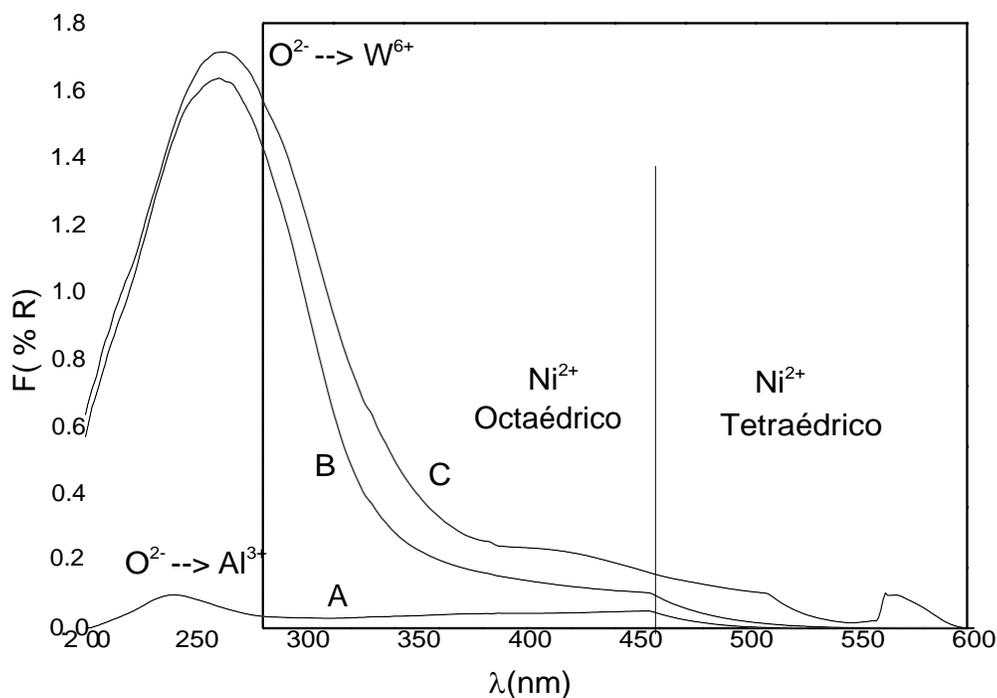


Figura 17. Espectros de DRS del soporte y los catalizadores de: A) $-\text{Al}_2\text{O}_3$, B) $\text{W}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ y C) $\text{NiW}/-\text{Al}_2\text{O}_3$.

La Figura 17 muestra los espectros de reflectancia difusa de $-\text{Al}_2\text{O}_3$ y el catalizador de $\text{W}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/-\text{Al}_2\text{O}_3$. Al respecto, el espectro de la Figura 17 A, correspondiente a $-\text{Al}_2\text{O}_3$, presenta una banda de absorción en 250 nm, correspondiente a la transferencia de carga entre $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Al}^{3+}$; esto corresponde a la excitación de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción [56]. La Figura 17 B presenta el espectro del catalizador $\text{W}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 400 °C. En dicha Figura, se observa incremento en la intensidad respecto al soporte debido a la presencia del W. En relación con lo anterior la banda de adsorción cercana a 270 nm es correspondiente a especies de W con configuración tetraédrica. Esta posición también se asocia a la transferencia de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$. La Figura 17 C corresponde al espectro del catalizador de $\text{NiW}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 400 °C. Este espectro presenta ligero desplazamiento en la zona de longitud de onda correspondiente a la región UV y la aparición de bandas en la región visible. Al respecto, las bandas en la región Visible, corresponden a la zona de transiciones del Ni^{2+} con configuración octaédrica y tetraédrica [56,57].

En el espectro del catalizador de NiW/ γ - Al_2O_3 se distinguen tres regiones, la primera región correspondiente a especies de W y las otras dos asignadas a especies de Ni. La región I que va de 200 a 350 nm, presenta la banda de transferencia de carga $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$ en el puente O-W-O, lo cual indica estructuras poliméricas. En esta región se observa banda intensa entre 240 y 320 nm, esta banda es causada por el óxido de W y especies octaédricas del mismo. Como se sabe estas especies son de gran importancia debido a que favorecen la formación de vacantes coordinadamente insaturadas de azufre de tal forma que la reacción de HDS se ve favorecida [58]. En la región II, que comprende de 350 a 480 nm, se puede observar ligero incremento en el porcentaje de reflectancia que se atribuye a especies de Ni^{2+} en configuración octaédrica. Se puede ver un hombro en 430 nm típico de la configuración del Ni^{2+} [17]. En el espectro de DRS del NiW/ γ - Al_2O_3 en la región III que va de 490 a 600 nm, se distingue una banda de adsorción correspondiente a la transición de Ni^{2+} en configuración octaédrica.

La Figura 18 muestra los resultados derivados del tratamiento para obtener las energías de borde del soporte (Figura 18 A) y de los catalizadores de W/ γ - Al_2O_3 (Figura 18 B) y NiW/ γ - Al_2O_3 (Figura 18 C). En ellas se puede observar que el γ - Al_2O_3 tiene E_b de 4.5 eV, para el W/ γ - Al_2O_3 de 4 eV y para el NiW/ γ - Al_2O_3 de 3.7 eV. En la Figura 18 se muestra la transformación realizada. La disminución de la E_b sugiere la presencia de especies de mayor tamaño. En este sentido la adición de W y Ni a la superficie del soporte (γ - Al_2O_3) favorece la formación de especies más grandes siendo en NiW/ γ - Al_2O_3 mayores que W/ γ - Al_2O_3 .

Por otra parte, se calculó el número de próximos vecinos empleando el método reportado por Weber et al. [58], el número de próximos vecinos nos da información sobre el tamaño de las especies, así como la dispersión de la fase activa sobre la superficie.

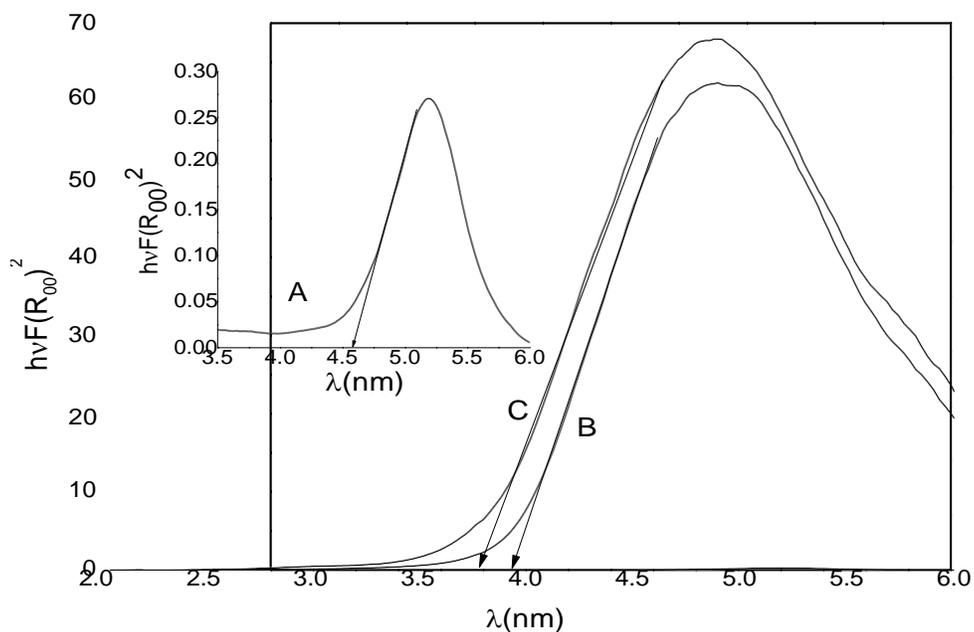


Figura 18. Determinación de la energía de borde para: A) $-\text{Al}_2\text{O}_3$, B) $\text{W}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ y C) $\text{NiW}/-\text{Al}_2\text{O}_3$.

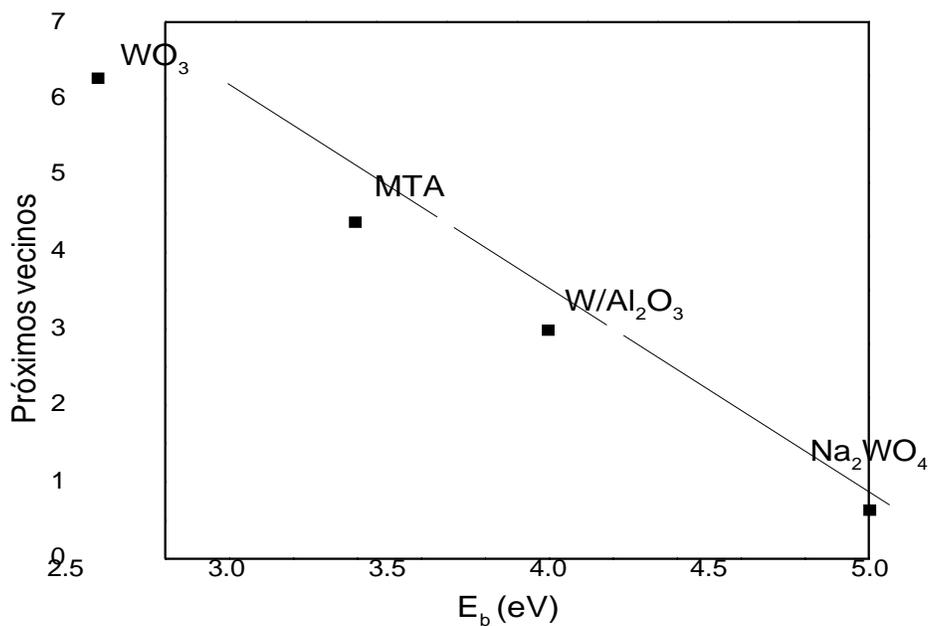


Figura 19. Distribución de los próximos vecinos, para los patrones de W y el catalizador de $\text{W}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 19 presenta el estudio de próximos vecinos. De acuerdo con la literatura, el estudio de los próximos vecinos nos da indicios de la presencia de aglomerados en la superficie del catalizador. Al respecto, entre menos próximos vecinos más disperso está el material sobre la superficie. Para el catalizador de W/ γ - Al_2O_3 , se tiene que la ecuación que relaciona la cantidad de próximos vecinos es $N_w = 12.372 - 2.348 * E_b$ [17], su número de vecinos más próximos es de 2.98. Lo anterior sugiere una baja dispersión del W en el soporte, como se sabe el tungstato sódico presenta mayor cantidad de especies tetraédricas, enlazadas más fuertemente al soporte. Por lo tanto, el catalizador de W tiene una mayor presencia de especies en configuración tetraédrica (de menor tamaño que las octaédricas).

III.2. 5. ESPECTROSCOPIA RAMAN

El análisis de la espectroscopía Raman se realizó para los catalizadores de W y NiW sin sulfurar. Los catalizadores trimetálicos presentaron problemas de fluorescencia, por lo cual no se realizó el análisis en estos catalizadores. La finalidad de la espectroscopía Raman es determinar la presencia de las especies de WO_x como mono-oxo o bi-oxo y la coordinación de los sitios metal-oxido presentes en el catalizador.

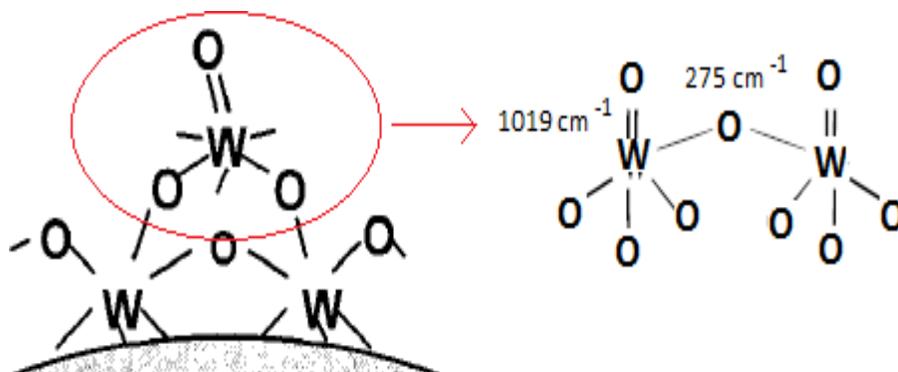


Figura 20. Esquema de la estructura molecular del WO_3 soportado, incluyendo su frecuencia vibracional reportada por Weckhuysen [59].

En general, se sabe que las vibraciones WO_x provenientes de metatungstos y politungstos presentan banda amplia de 920 a 1019 cm^{-1} . Esta banda es derivada de la contribución de monotungstos con modo vibracional de estiramiento simétrico del tipo $\text{W}=\text{O}$ entre 950 y 970 cm^{-1} . Por un lado, los politungstos tienen modo vibracional de estiramiento simétrico de tipo $\text{O}=\text{W}=\text{O}$ (entre 980-919 cm^{-1})[59,60].

Vaudagna et al. [61] reportan que las especies de politungstato octaédrico presentan estructuras tipo mono-oxo y las especies monotungstato estructuras bi-oxo, como se puede observar en la Figura 20.

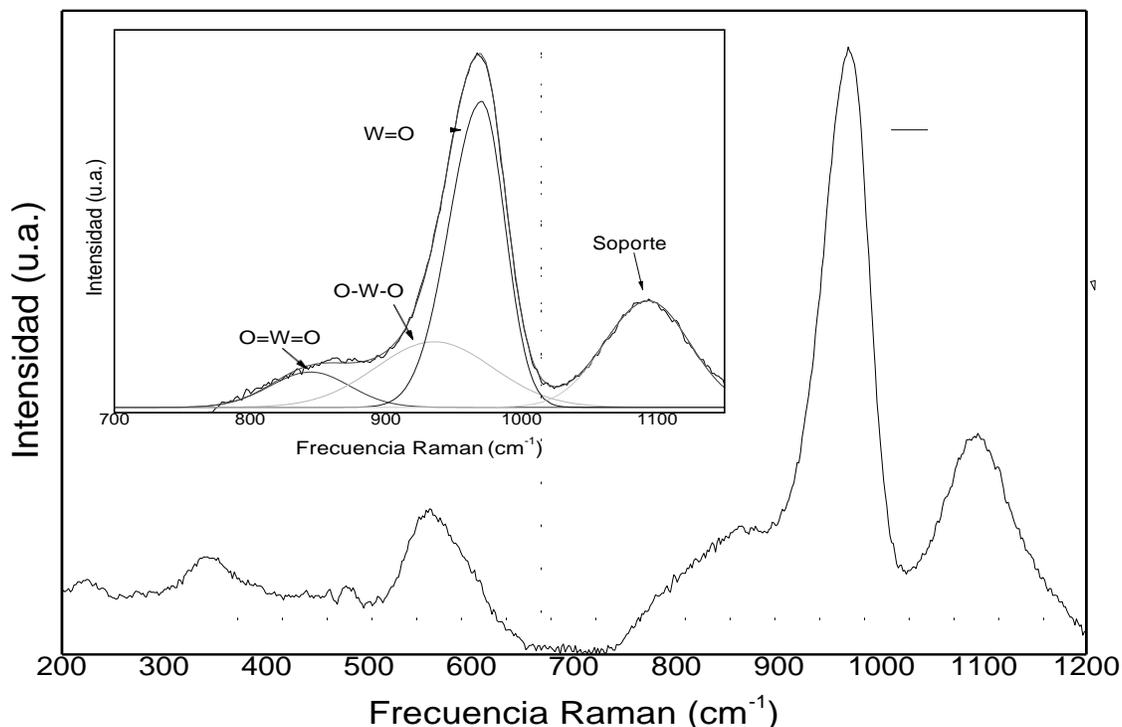


Figura 21. Espectro Raman del catalizador de W soportado en Al_2O_3 y calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 21 muestra los espectros de espectroscopía Raman del catalizador $\text{W}/\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sin sulfurar. En esta Figura se observa banda de gran intensidad de 900 a 1100 cm^{-1} , con un máximo cercano a 985 cm^{-1} y hombro en 840 cm^{-1} . La banda en 900 cm^{-1} se asocia a la presencia de estructuras mono-oxo y combinación de WO_3 con WO_x (proveniente de monotungstatos y politungstatos) [42]. Se realizó una descomposición Gaussiana de estas bandas (en el intervalo de 700 a 1100 cm^{-1} para identificar las señales asociadas a especies de W) y así poder asignar las vibraciones W-O.

Con base en la descomposición Gaussiana, se detectó una señal muy intensa en 990 cm^{-1} . Esta intensidad correspondiente al modo vibracional del enlace terminal $\text{W}=\text{O}$, asociado con presencia de estructuras de monotungstatos octaédricos [62]. Esta banda es de mayor intensidad que la relacionada a $\text{O}-\text{W}-\text{O}$ para WO_x cristalino (tetraédrico), con modo vibracional de alargamiento situado en $808\text{-}820\text{ cm}^{-1}$.

Por otra parte, el pico en 950 cm^{-1} es atribuido a especies de monotungstato en coordinación tetraédrica, con modo vibracional simétrico. Al respecto, estas especies exhiben estructuras bi-oxo ($\text{O}=\text{W}=\text{O}$), provenientes de especies de $[\text{W}_{12}\text{O}_{39}]^{6-}$ [63], como se determinó en la sección III.2.2. El pico en 850 cm^{-1} es atribuido a las vibraciones de alargamiento tetraédrico del W-O, el cual está presente en WO_3 cristalino [55].

Respecto a la intensidad de las especies derivadas de politungstatos y monotungstatos y considerando la relación de las especies de enlace terminal respecto al enlace interno ($[\text{O}=\text{W}+\text{O}=\text{W}=\text{O}]/[\text{W}-\text{O}-\text{W}]$), se obtuvo un valor de 0.875. Se puede inferir que hay una mayor cantidad de especies tetraédricas, con estructura mono-oxo respecto a las octaédricas. La ausencia de la vibración en 716 cm^{-1} indica la ausencia de monocapa de WO_3 [62].

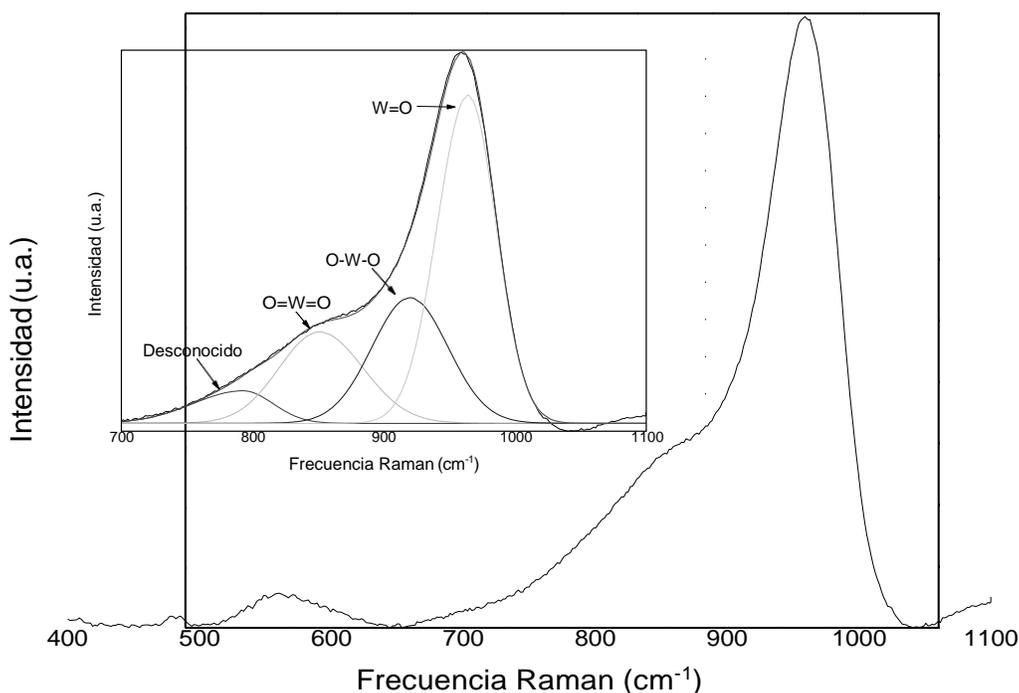


Figura 22. Espectro Raman del catalizador de NiW soportado en Al_2O_3 , calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, sin sulfurar.

La Figura 22 muestra el espectro Raman del catalizador de NiW/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$. Se puede apreciar que el espectro presenta banda en 990 cm^{-1} y un hombro en $700\text{ a }800\text{ cm}^{-1}$. La incorporación del Ni puede estar relacionada a esta ampliación de esta banda.

La deconvolución del espectro en el intervalo de 700 a 110 cm^{-1} da como resultado la formación de 4 bandas. Con base en el catalizador W/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$, tres bandas son correspondientes a los enlaces de W (interno y terminal). Sin embargo, la cuarta banda no es posible asociarla a especies de NiO_x , WO_x o una combinación de ambos. En general, el NiO presenta bandas en 460 y 500 cm^{-1} , y las posibles interacciones de WO_6 octaédrico en 860 cm^{-1} también son factibles [64], por lo que no es posible asignar esta banda.

III.2.6. REDUCCIÓN A TEMPERATURA PROGRAMADA (TPR)

III.2.6.1. TPR DE SISTEMAS MONOMETÁLICOS Y BIMETÁLICOS

En esta sección se presentan los perfiles de TPR de los catalizadores con base en W, Ru-W, Ni y Ru-Ni. Las posibles interacciones entre estos metales no se han establecido en la literatura de ahí su importancia para determinar las diferencias entre cada sistema.

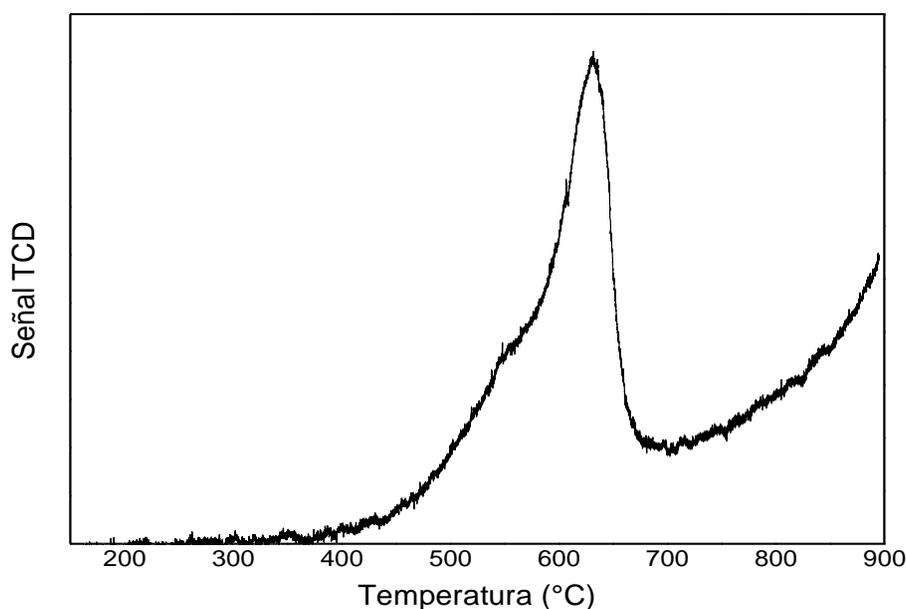


Figura 23. Patrón de TPR del W/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinado a 400 °C.

La Figura 23 muestra el patrón de TPR del catalizador W/ $\text{-Al}_2\text{O}_3$, calcinado a 400 °C. En el perfil de TPR se observa el inicio de la reducción cercano a los 300 °C, un hombro en 560 °C, un máximo en 640 °C y una reducción que comienza en 700 °C (la cual es incompleta, por las limitaciones del equipo). Al respecto, la reducción del WO_x de 300 a 700 °C (asociada a la reducción de especies WO_x tetraédricas, probablemente de politungstatos) se realiza en un solo paso $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^{4+}$ [62].

La reducción de especies WO_3 (en coordinación tetraédrica), se ha reportado a temperaturas mayores a los $700\text{ }^\circ\text{C}$. Esta reducción se atribuye a una fuerte interacción con el soporte, dicha reducción ocurre en un solo paso del tipo $W^{6+} \rightarrow W^0$ [62,65].

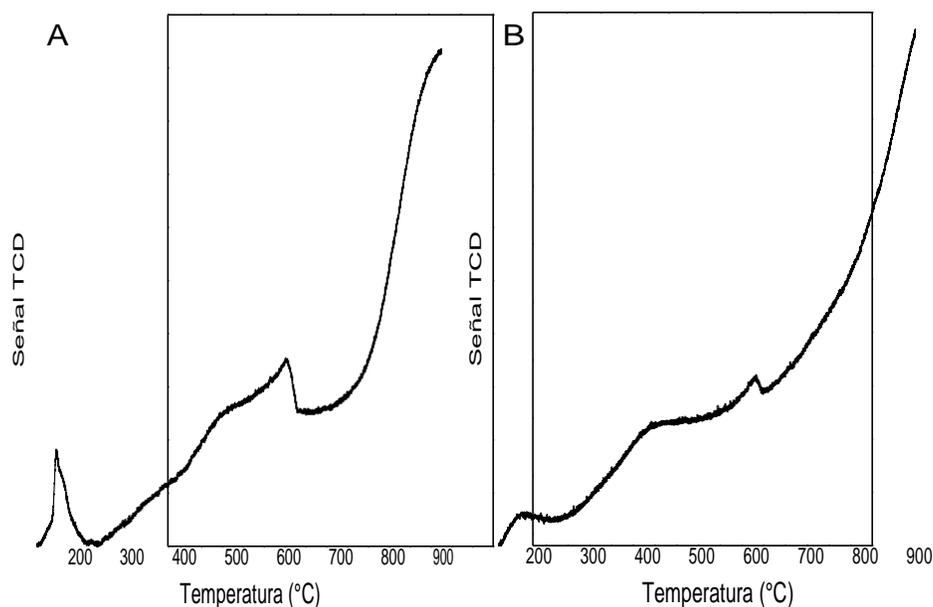


Figura 24. Perfiles de TPR de los catalizadores A) Ru(.5)W/ -Al₂O₃ calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ y B) Ru(.5)W/ -Al₂O₃ sin calcinar.

La Figura 24 muestra los perfiles de TPR del catalizador Ru(.5)W/ -Al₂O₃, calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$ (A) y seco (B). Se aprecia un desplazamiento en la temperatura de reducción originado por la adición del Ru. Este cambio se puede atribuir a una interacción entre ambos metales. En la Figura 24 A se observan cambios en la forma de reducción del W, principalmente el cambio en el inicio de la reducción en $250\text{ }^\circ\text{C}$. De acuerdo con esto, podemos suponer que el Ru favorece la reducción de las especies WO_x . La aparición del hombro en $500\text{ }^\circ\text{C}$ (posiblemente de especies WO_x en coordinación octaédrica) supone que la reducción de especies de WO_x se ve favorecida al incorporar el Ru.

Por otra parte, el pico en $180\text{ }^\circ\text{C}$ relacionado a la reducción del Ru muestra que la reducción del RuO_2 se lleva a cabo en una sola etapa de $RuO_2 \rightarrow Ru^0$ [31]. En contraste con lo anterior, en la Figura 24 B se pueden apreciar cambios en los perfiles de TPR del catalizador seco con respecto al calcinado. No obstante, se puede suponer que estos cambios son atribuidos a interacciones de especies de Ru derivados de la sal precursora.

Es importante tomar en cuenta que la sal de Ru(III), se ha definido como una mezcla de complejos oxocloro e hidroclore (con varios estados de oxidación) por Fletcher et al. [66]. En otros términos, esta mezcla heterogénea de complejos de Ru, se ha establecido como oxocloros tipo $\text{Ru}_2\text{OCl}_{n=4,5,6}$ por Seddon y Seddon [67]. Con base en lo anterior, la reducción del Ru y W pueden estar relacionadas por la presencia de los complejos de Ru (antes mencionados). A partir de la comparación de los perfiles de TPR, se puede suponer que los cambios en las temperaturas de reducción son debidos a diversas interacciones metal-complejo. Posiblemente, las interacciones modifican la fijación del Ru sobre el soporte, modificando el grado de reducción del W. En lo que respecta al catalizador sin calcinar, se aprecia que la reducción de las especies de Ru ocurre desde $50\text{ }^\circ\text{C}$ hasta aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$, al mismo tiempo que empieza la reducción de las especies de W. Con base en lo anterior, es notorio un aumento en la temperatura de reducción posiblemente por fuerte interacción entre especies de $\text{Ru}_2\text{OCl}_{n=4,5,6}$, RuO_x y WO_x .

Finalmente, se ha reportado en la literatura que el aumento de la señal TCD de Ru en el consumo de H_2 (mayor señal de TCD), son asociados a el efecto “Spillover” [39]. Sin embargo, en este caso las partículas de Ru^0 no muestran cambios en la señal TCD, ya que no se modifica el contenido metálico. Respecto a la reducción de especies de Ru, la diferencia en la temperatura de reducción puede deberse al estado de oxidación del metal. No obstante, en la muestra sin calcinar este efecto posiblemente es poco favorable, probablemente por la presencia de especies mixtas de Ru y W.

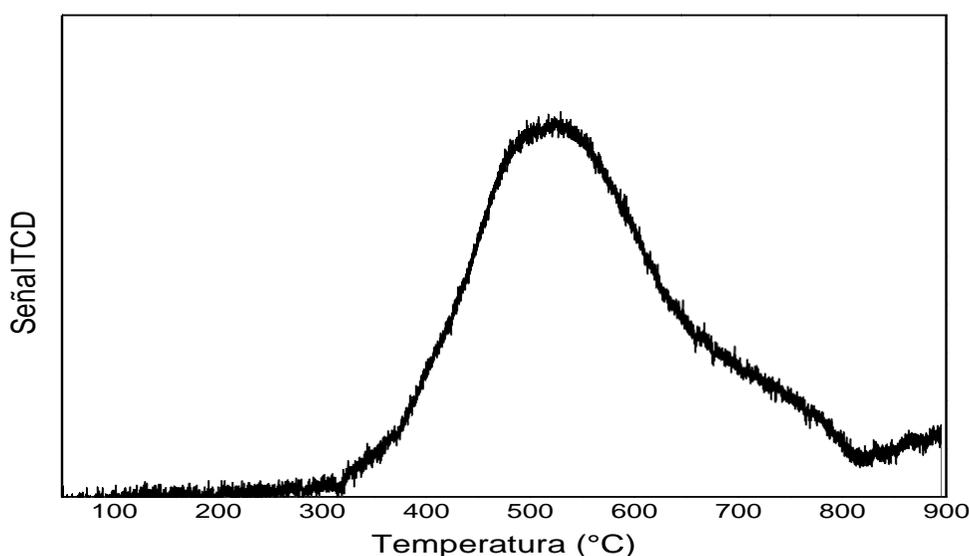


Figura 25. Perfil de TPR del catalizador Ni/ - Al_2O_3 calcinado a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

El perfil de TPR del catalizador con base en Ni se muestra en la Figura 25. El perfil muestra un pico con un máximo en 550 °C y un hombro muy ligero en aproximadamente 700 °C, se aprecia el inicio de la reducción en 300 °C. A saber, la literatura atribuye estas reducciones a especies de Ni^{2+} en coordinación octaédrica y Ni en contacto con Al^{3+} . Por otra parte, la reducción en 460-790 °C se atribuye a especies NiAl_2O_3 . En específico, la reducción de $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$ ocurre en 363 °C y la de especies Ni^{2+} en coordinación tetraédrica en 620 °C [68]. Con lo que respecta a este catalizador, se aprecia un máximo en 550 °C, posiblemente de especies octaédricas. Por otro lado, se aprecia un ligero hombro en 700 °C, que pudiera asociarse a especies en coordinación tetraédrica.

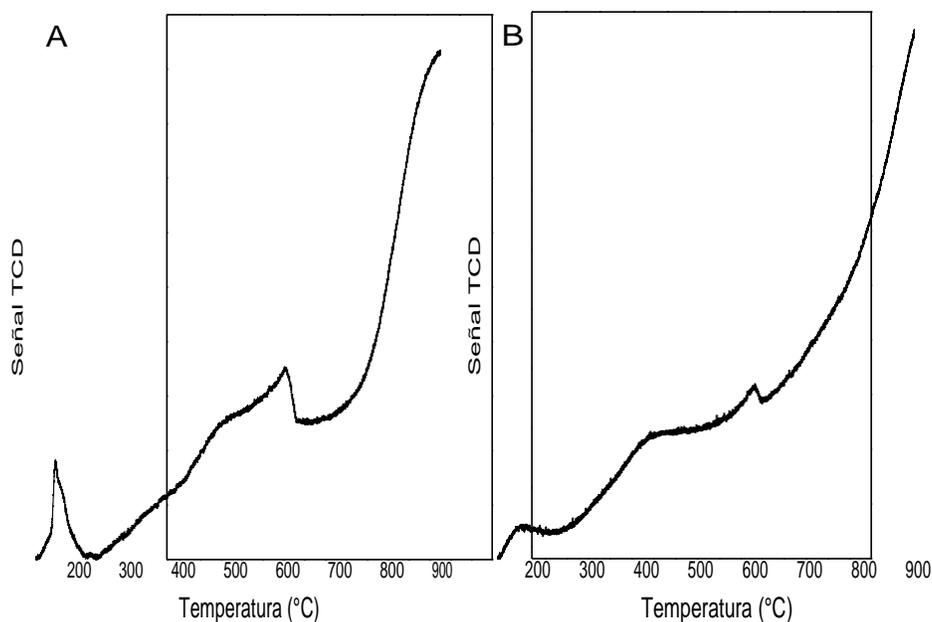


Figura 26. Perfiles de TPR de los catalizadores A) $\text{Ru}(.5)\text{Ni}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ calcinado a 400 °C y B) $\text{Ru}(.5)\text{Ni}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ sin calcinar.

La Figura 26 muestra los perfiles de reducción de los catalizadores de $\text{Ni}/-\text{Al}_2\text{O}_3$ con 0.5 %wt de Ru, calcinado a 400 °C (Figura 26 A) y sin calcinar (Figura 26 B). En la Figura 26 A, se aprecia el comienzo de la reducción de las especies Ni^{2+} a 250 °C, mostrando un hombro más amplio de 500 °C a 600 °C; la reducción a temperaturas menores a 300 °C se asocia la reducción de Ru, donde se puede ver claramente que la reducción del RuO_x ocurre aproximadamente a 180 °C. Sin embargo, en la Figura 26 B se muestra que la reducción de Ru es incompleta por debajo de los 300 °C, misma temperatura a la cual se comienza a reducir el Ni.

Los desplazamientos de temperatura sugieren que la reducción de especies metálicas es más difícil en el catalizador sin calcinar. Con base en lo anterior, se puede decir que la reducción y en consecuencia la sulfuración, de este sistema se ve retardada [39].

En general, los catalizadores sometidos a calcinación tienen diferente interacción con el Ru respecto a los no calcinados. En suma, el Ru mejora la reducción de especies de W y Ni (posiblemente redispersando las especies). No obstante, la aparición del pico atribuido a la dispersión del Ru es notorio en el catalizador con Ni. En contraste con lo anterior, los catalizadores sin calcinar muestran un cambio en la temperatura de reducción. Por lo cual, la reducción de $\text{Ru}_2\text{OCl}_{n=4,5,6}$ y RuO_x no es completa, sugiriendo que un aumento en la temperatura de reducción (sulfuración) favorecería la formación de especies reducidas (sulfuradas).

III.2.6.2. TPR DEL SISTEMA Ru-NiW

III.2.6.2.1. TPR DEL SISTEMA NiW

El perfil de TPR del catalizador NiW/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$, se muestra en la Figura 27. En general se puede apreciar el comienzo de la reducción a 280 °C, que como se describió en la sección anterior, es atribuido a la reducción de especies de Ni. La siguiente intensidad en 630 °C se asocia a Ni-W [65] y la última a WO_x en coordinación tetraédrica. La elevada temperatura de reducción del WO_x , se atribuye a la fuerte interacción metal-soporte, donde la reducción que se lleva a cabo es de $\text{W}^{6+} \rightarrow \text{W}^0$ [62].

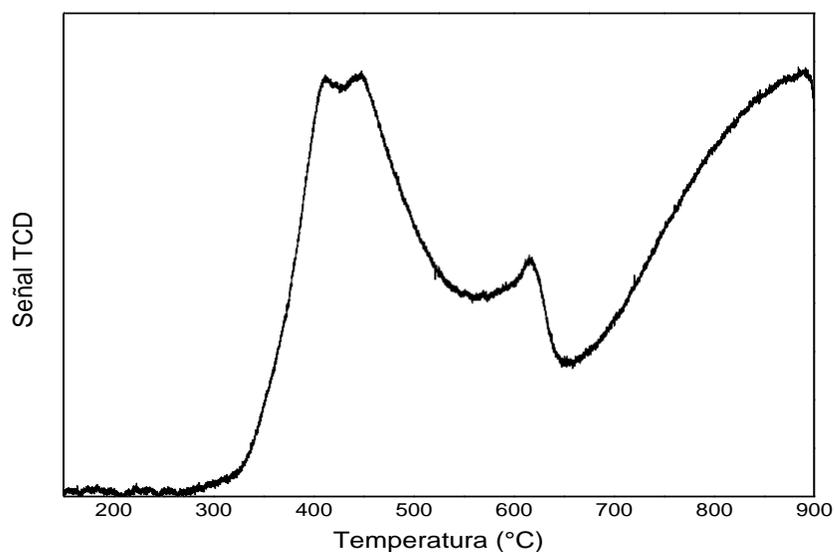


Figura 27. Patrones de TPR del catalizador de NiW/ $-\text{Al}_2\text{O}_3$, sin sulfurar.

En específico, las especies de WO_x octaédrico consisten en varias bandas sobre las cuales no es posible asignar su contribución a las especies de W octaédricas y tetraédricas, debido a que su reducción ocurre de manera simultánea con las de Ni [65]. Al respecto, la superposición de estas señales con las atribuidas a especies de Ni, no permiten distinguir entre ambas especies. Sin embargo, las bandas son asociadas a diferentes especies depositadas en el soporte, producto del método de preparación. Por un lado, el WO_x (en coordinación octaédrica) bien disperso en el soporte se reduce de 300 a 700 °C y 700 a 950 °C, posiblemente en fase politungstato octaédrico y tetraédrico, respectivamente. La reducción de estas especies no está completa debido a las limitaciones del equipo, probablemente primero ocurre la reducción de especies de politungstato en coordinación octaédrica y luego las especies de coordinación tetraédrica [65,69].

III.2.6.2.2. TPR DEL SISTEMA RuNiW CON DIFERENTE CONTENIDO METÁLICO

La reducción de las especies de RuO_x , NiO_x y WO_x en los catalizadores de la serie I se muestran en la Figura 28. Los perfiles de reducción se clasificaron en cuatro zonas; la primera zona a temperaturas menores a 300 °C, donde ocurre la reducción de especie de Ru [31,39]; la segunda situada entre 530 y 300 °C, donde se reporta la reducción de especies de NiO_x y WO_x [65]; la tercera que va de 530 a 680 °C, donde ocurre la reducción de especies de Ni-politungstatos [52]; y la cuarta, que comprende temperaturas mayores a 680 °C donde ocurre la reducción de especies de WO_x en coordinación tetraédrica [62].

Respecto a la primera zona, se observan dos señales de reducción, de acuerdo a Betancourt et al. [31], la reducción por debajo de 200 °C se debe a la reducción de Ru bien disperso en el soporte, y la señal a 250 °C se debe a la reducción del RuO_2 . Por otro parte, en la reducción de Ni y W se presentan entre 330-340 °C. Por un lado, se ha relacionado a especies de Ni en contacto con Al^{3+} , reducción de $Ni:Al_2O_3$ con estructura tipo espinela [65] y WO_x en coordinación octaédrica [62]. No obstante, se observa otro pico de gran intensidad en aproximadamente 610 °C (tercera zona), asignado a la reducción de especies de Ni-politungstatos ($NiWO_4$), especies que se reportan como la precursora de la fase mixta NiWS [65].

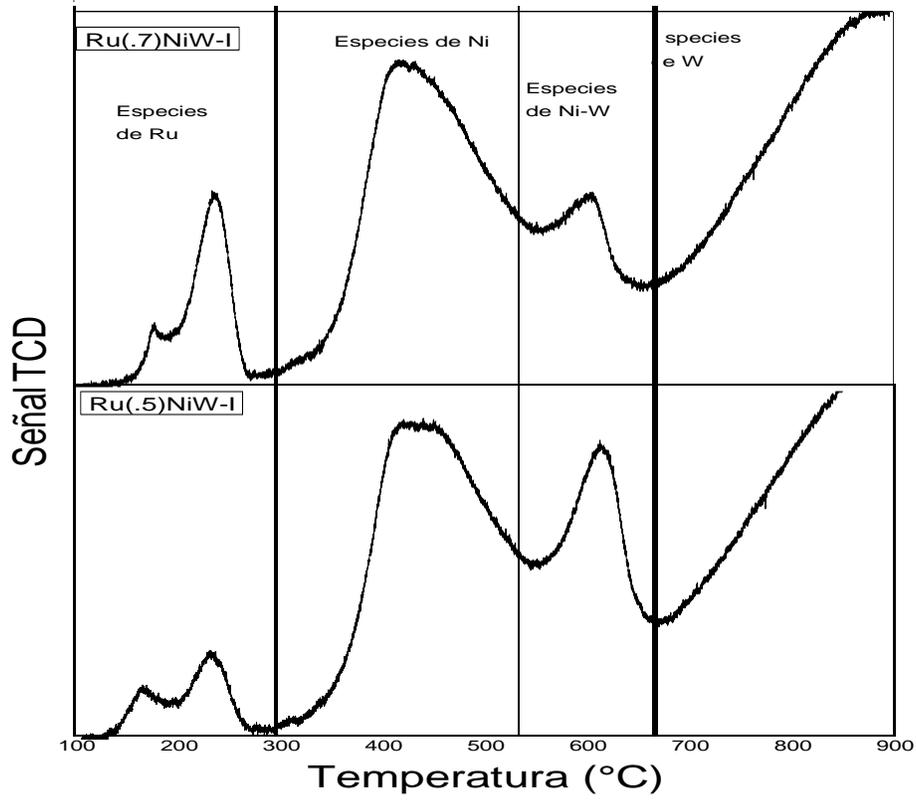


Figura 28. Patrones de TPR de los catalizadores de Ru(.5)NiW-I y Ru(.7)NiW-I, sin sulfurar.

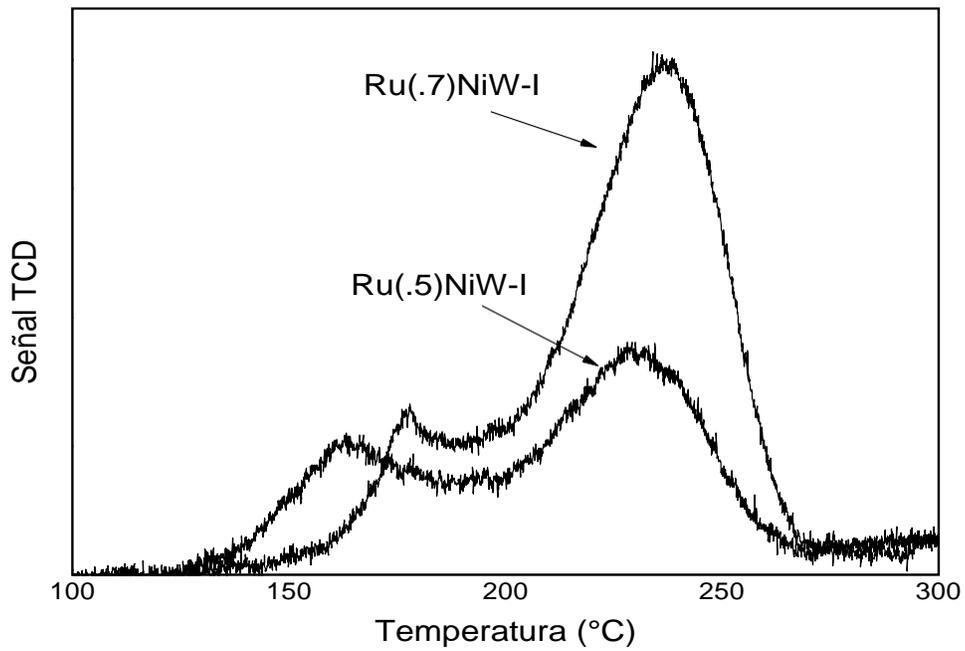


Figura 29. Influencia de la formación de especies de Ru después de la calcinación.

Respecto al contenido metálico, en la Figura 28 se muestra que la intensidad de la señal atribuida al RuO_2 incrementa, lo cual sugiere que al incorporar mayor cantidad de Ru, se favorece la oxidación del Ru que es la fase más estable del Ru [33]. Además, se observa un desplazamiento en el inicio de la temperatura de reducción, cuando se tiene un contenido de Ru igual 0.7 % p/p. Así, el efecto de aumentar la carga metálica retarda la reducción (sulfuración) del Ru, lo cual explicaría porque el catalizador Ru(.7)NiW-I es 1.3 veces menos activo que el Ru(.5)NiW-I.

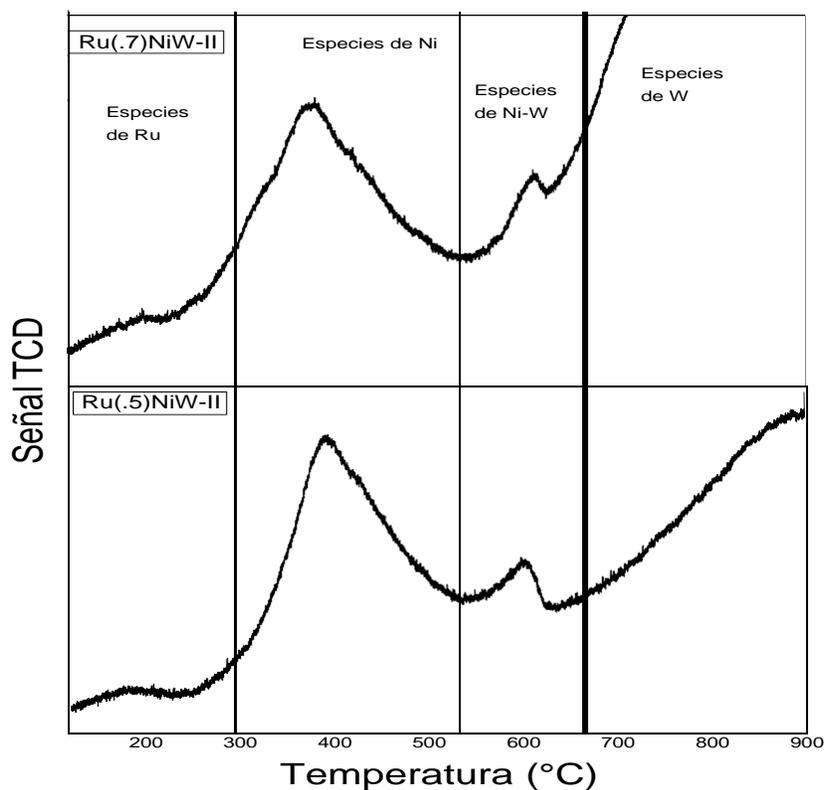


Figura 29. Patrones de TPR de los catalizadores Ru(.5)NiW-II y Ru(.7)NiW-II, sin sulfurar.

La Figura 29 muestra los perfiles de TPR obtenidos para los catalizadores de la serie II, sin sulfurar. Al respecto, la reducción en la primera zona correspondiente al Ru, muestra una señal amplia que empieza en 100 °C y continua hasta 300 °C, misma temperatura a la cual las especies de Ni y W empiezan a reducirse. Como se describió en la sección anterior, la reducción de las especies de Ru puede deberse a la presencia de especies hidroxocloradas de Ru [70].

Sin embargo, las reducciones de especies de Ru no se han asignado para estos sistemas. No obstante, es notorio el cambio en los perfiles de TPR de ambas series de catalizadores, los estudios relacionados al uso de Ru reportan que las diferencias son debidas a la formación de especies diferentes, cuya interacción con el soporte y los otros metales son diferentes [31,37].

La reducción del NiO muestra máximos de reducción en 380 °C con respecto a los catalizadores de la serie I que ocurre en 420 °C. Estos fenómenos indican un cambio de la formación de las especies presentes en el catalizador, es decir, estas especies pueden estar presentes en menor cantidad posiblemente por re-dispersión de los metales ocasionado por la incorporación del Ru, lo cual reduce más fácilmente al Ni, lo que sugiere que el Ni se sulfura antes que el W. Para el caso de la reducción de las especies de Ni-politungstos, se observa que la reducción inicia aproximadamente a 630 °C. El catalizador de Ru(.7)NiW-II presenta un hombro en 730 °C, atribuido a la reducción de WO_x dispersas en el soporte en forma de micro-cristales de WO_3 [65]. Por otro lado, se observa la posible reducción de $W^{6+} \rightarrow W^0$, la cual ocurre en 900 °C, para ambos catalizadores.

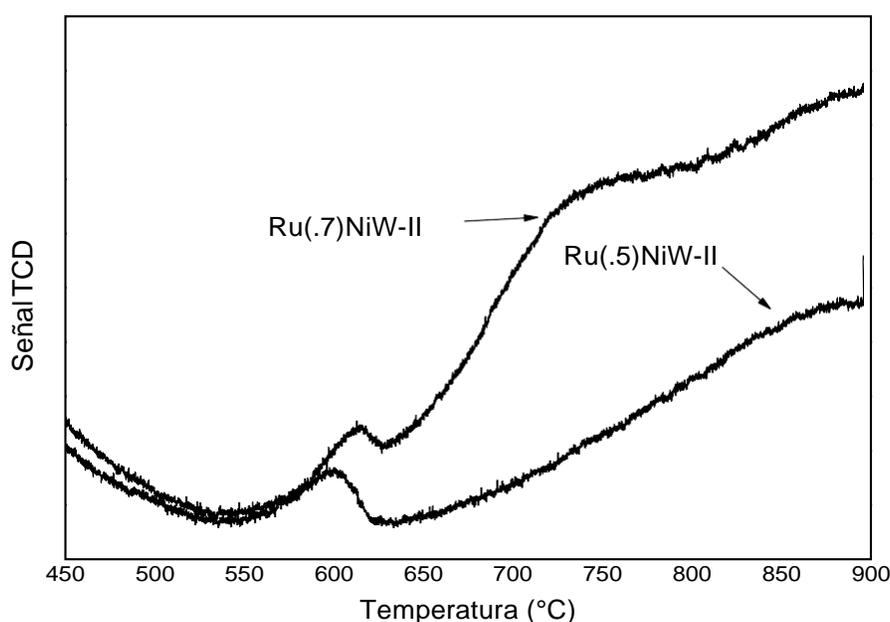


Figura 30. Influencia del contenido metálico de Ru en los catalizadores: Ru(.5)NiW-II y Ru(.7)NiW-II, sin sulfurar.

Respecto al contenido de Ru, este caso no se aprecian cambios en la reducción del Ru, debido a que esta presenta una amplia señal, donde no se distinguen cambios de desplazamiento en la temperatura. No obstante, en la Figura 30 se observa desplazamiento en la temperatura de reducción de las especies de Ni-politungstato, los cambios en las temperaturas de reducción indican que la temperatura de reducción aumenta con la cantidad de Ru, fenómeno que puede deberse a una mayor formación interacción metal-soporte, desfavoreciendo la reducción del W.

III.2.7. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS X (XPS)

Las dos muestras que presentaron mayores diferencias en actividad, Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II, se analizaron por XPS. Las señales de interés fueron W4f, Ni2p, S2p, Ru 3d y Ru 3p.

En la región W4f del espectro se pueden distinguir dos señales de alta intensidad y un hombro de baja intensidad, situados en 32, 35 y 38 eV (aproximadamente). En la literatura se ha reportado en esta zona del espectro, las posibles especies presentes son W⁶⁺, W⁵⁺ y W⁴⁺ [49,71]. A saber, el W⁶⁺ corresponde a trióxido de tungsteno (WO₃); W⁵⁺, asignado a oxisulfuros (WO_xS_y); por último, W⁴⁺ correspondiente al sulfuro de tungsteno WS₂.

La señal de Ni 2p se ha reportado de diferentes maneras, lo anterior debido a la interacción electrónica entre los diferentes niveles de energía. Estas interacciones son un conjunto de electrones de tipo “shake-up”, típicos de metales de transición como el Co y Ni [71]. Para fines prácticos, se consideraron los parámetros establecidos por el grupo de investigación [47]. De acuerdo a estos, se sabe que el Ni consta de Ni en una fase mixta (NiWS), sulfuro de Ni NiS_x y óxido de Ni (NiO). En la literatura existen estudios de estas fases de Ni donde se encontró que la energía de ligadura (EB), son de 583.6 eV (NiWS), 853.4 eV (NiS_x) y 854.8 eV (NiO) [49,52]. Respecto a las regiones de S, éste puede estar formando especies unidas al W (WS₂), especies superficiales o de borde ([S₂]²⁻) o sulfatos (SO₄). A saber, las energías de enlace para estas especies se han encontrado en 161.8 eV, 163.3 eV y 168.3 eV, respectivamente [17].

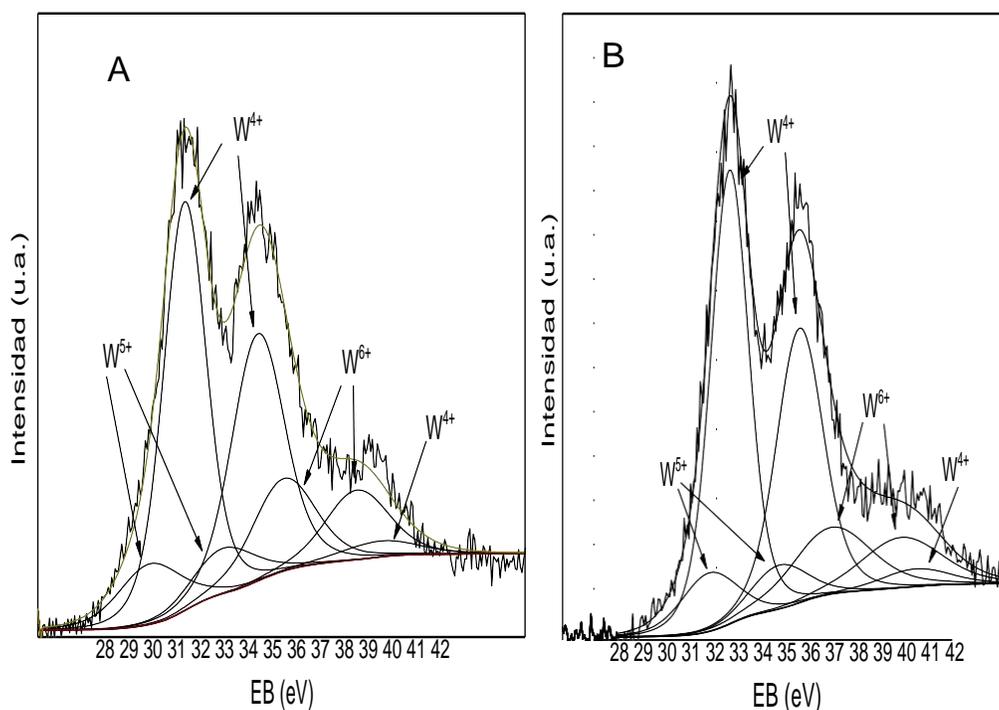


Figura 31. Espectro XPS W 4f de los catalizadores: A) Ru(.5)NiW-I y B) Ru(.5)NiW-II, sulfurados.

Los espectros XPS de la región W 4f y Ni 2P, para los catalizadores Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II sulfurados se muestran en las Figuras 31 y 32, respectivamente. Adicionalmente, la Tabla 3 resume los valores de porcentaje de abundancia de los compuestos de W, Ni y Ru, así como las relaciones atómicas superficiales. En general, en la Figura 31 A se aprecia incremento en intensidad del pico principal de W⁴⁺, con respecto al catalizador de Ru(.5)NiW-II (Figura 31 B). Lo anterior podría indicar una disminución significativa en la sulfuración del W. En específico, el catalizador Ru(.5)NiW-II presentó aproximadamente 5 % más cantidad de especies WS₂ y 4 % menos especies WO_xS_y. Con base en lo anterior, se puede suponer mayor sulfuración de especies de WS₂ en el catalizador Ru(.5)NiW-II, respecto al catalizador Ru(.5)NiW-I. Sin embargo, esta diferencia del 1 % no muestra que existan efectos en la sulfuración del W.

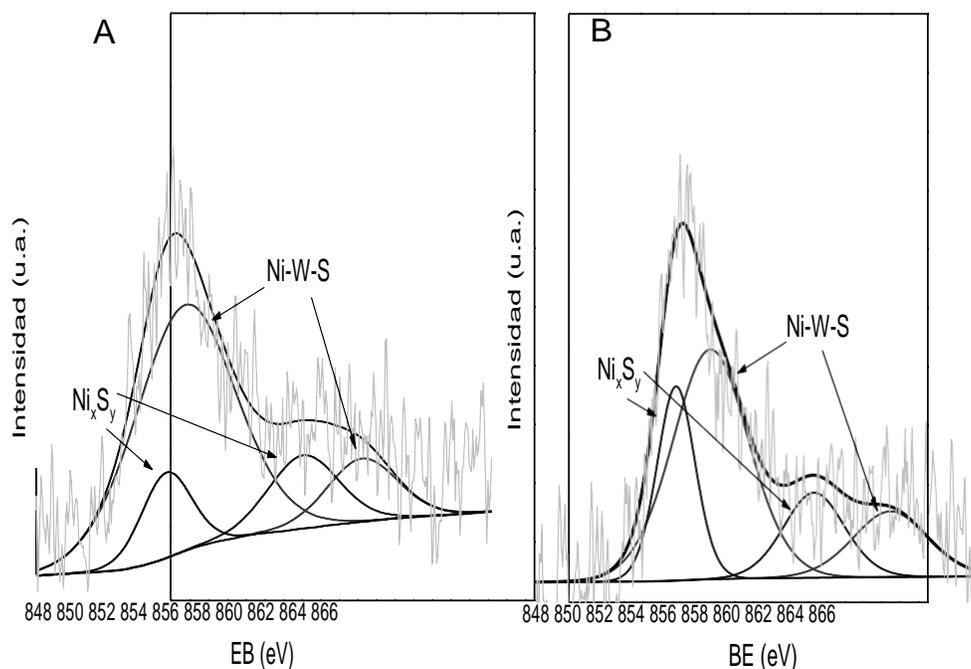


Figura 32. Espectro XPS Ni 2p de los catalizadores: A) Ru(0.5)NiW-I y B) Ru(.5)NiW-II, sulfurados.

En los espectros XPS del Ni 2p (Figura 32), puede notarse un efecto significativo en la composición superficial de especies de Ni. Al respecto, se observa la disminución de especies de Ni presentes en la fase NiWS. Particularmente, se observó que el catalizador Ru(.5)NiW-I presentó una contribución mayoritaria de especies NiWS (76 %), con respecto a especies Ni_xS_y . No obstante, esta distribución cambió en el catalizador Ru(.5)NiW-II. A saber, este catalizador presentó 64 % y 36 % de especies NiWS y Ni_xS_y , respectivamente. Esta distribución podría estar relacionada al efecto del Ru sobre el catalizador NiW, como se evidenció en la sección de TPR. En este sentido, se puede asegurar que la incorporación de Ru al catalizador NiW, favorece la formación de la fase activa NiWS cuando se realiza la calcinación. Por lo cual, es muy probable que los catalizadores de la serie II, requieran mayor temperatura de sulfuración (como se discutió en la sección III.2.6.1), para favorecer la formación de la fase activa NiWS.

Adicionalmente, las relaciones atómicas superficiales W/Al, Ni/Al mostraron ligero aumento no significativo (6 %), en el catalizador Ru(.5)NiW-I respecto al Ru(.5)NiW-II. Esto sugeriría que la calcinación, favorecería la dispersión de W y Ni, dado que la relación Ru/Al se mantuvo constante. En general en la Tabla 3, se muestran las relaciones atómicas superficiales de W, Ni y Ru obtenidas por XPS. La información de la dispersión de cada especie se calculó en términos de las relaciones de W, Ni y Ru en Al.

Tabla 3. Composición y relación de especies de W y Ni en catalizadores sulfurados Ru(.5)NiW-I y RuNiWS-ref, obtenidos a partir de los espectros XPS de W 4f y Ni 2p.

Catalizador	Composición superficial					Relaciones atómicas			
	W ⁴⁺	W ⁵⁺	W ⁶⁺	NiWS	Ni _x S _y	W/Al	Ni/Al	Ru/Al	Ni/(Ni+W)
Ru(.5)NiW-I	65	14	21	76	24	0.034	0.023	0.003	0.41
Ru(.5)NiW-II	68	12	20	64	36	0.032	0.022	0.003	0.41

Respecto al espectro XPS del Ru, se ha reportado en la literatura que el Ru 3d_{3/2} esta sobrepuesto con el pico correspondiente al C 1s, por lo cual la cuantificación del Ru se realizó con base en el Ru 3d_{5/2} y la posición del Ru 3p_{3/2}, con base en lo reportado por Mitchell et al. [33]. Por otro lado, se sabe que la cantidad de S²⁻ está relacionada con la formación de especies Ru-S [72].

Tabla 4. Datos de las energías de ligadura (EB) y especie de Ru.

	Ru 3d_{5/2} BE (eV) 0.2	Ru 3p_{3/2} BE (eV) 0.2	% (S²⁻)	Especie
Ru(.5)NiW-I	279.64	462.61	85.76	RuS ₂
Ru(.5)NiW-II	281.15	462.76	81.96	Ru-S

En general, los cambios en la EB del Ru sugieren dos especies diferentes de Ru. En la Tabla 4, se muestran las EB del Ru para los catalizadores Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II, sulfurados. Al respecto, con estos valores, puede concluir que el RuS₂ no está presente en fase pirita, lo cual pudiera sugerir especies RuS_x. Se ha reportado por Mitchell et al. [33], que la disminución en la EB del Ru en catalizadores Ru-Mo, se debe a una interacción entre ambos metales o bien a un cambio en el tamaño de partícula.

No obstante, los resultados de TPR muestran que las fases de Ru, Ni y W se encuentran segregadas. Además, el aumento en el porcentaje de S²⁻ sugiere mayor tamaño de partícula de Ru, esto en el catalizador Ru(.5)NiW-I [72]. En este sentido, para el catalizador Ru(.5)NiW-I, se puede decir que no hay una interacción entre el Ru y la fase activa NiWS.

III.2.8. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN DE ALTA RESOLUCIÓN (HRTEM)

La interpretación de micrografías de alta resolución de los materiales sulfurados Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II se presentan en esta sección. Las figuras aquí presentadas son típicas para los sistemas con base en NiW [49,52], en los que destacan conjuntos de líneas ordenadas de alto contraste que corresponden a la estructura del WS₂ [49,55]. La determinación del número de apilamiento y la longitud promedio de las laminillas se determinó, para cada catalizador; a partir de la medición de 300-400 laminillas provenientes de 15 imágenes de alta resolución. La Figura 33 muestra microscopías de alta resolución del catalizador Ru(.5)NiW-I sulfurado. En las imágenes se distinguen las laminillas de sulfuro de tungsteno, las cuales están bien dispersas en el soporte.

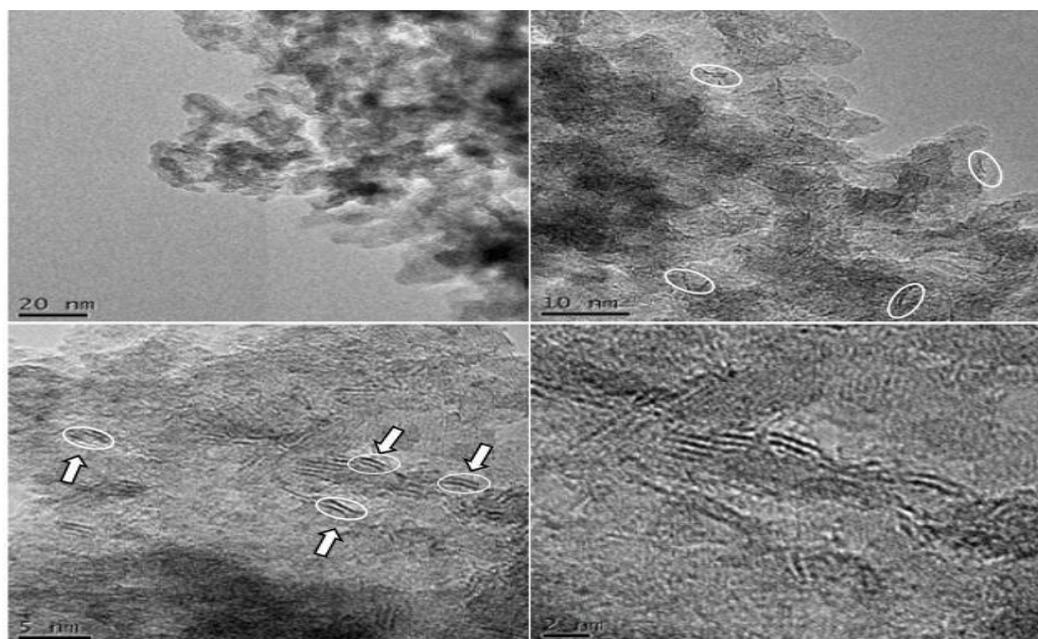


Figura 33. Micrografías HRTEM típicas de la muestra Ru(.5)NiW-I.

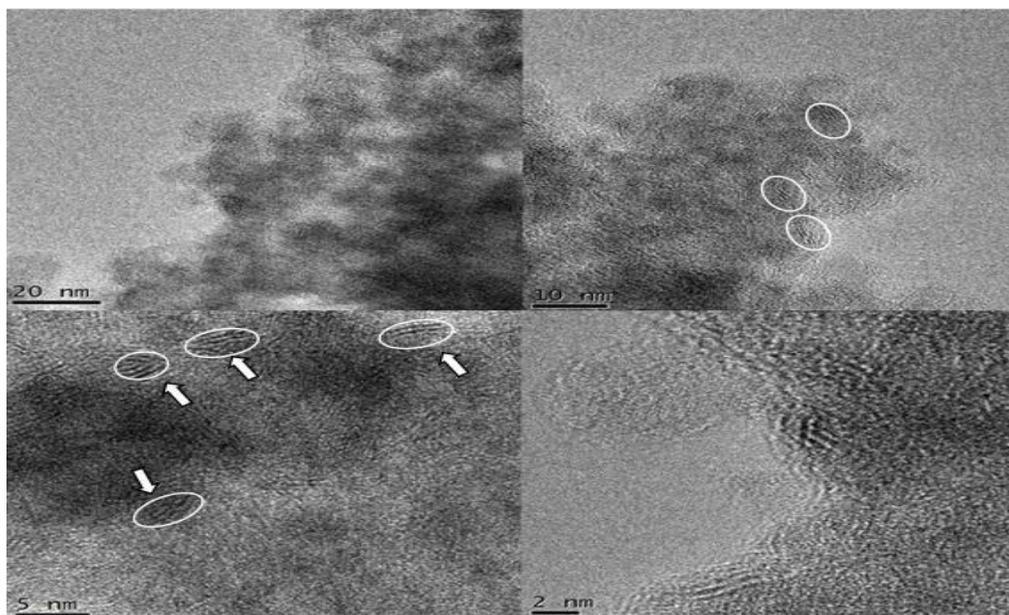


Figura 34. Micrografías HRTEM típicas de la muestra Ru(.5)NiW-II.

Por otro lado, las microscopías de la muestra Ru(.5)NiW-II (ver Figura 34), muestra que las laminillas del WS₂, tiene mayor apilamiento comparado con la muestra Ru(.5)NiW-I. Como se estableció en la sección anterior, no hay cambios significativos en el porcentaje de sulfuración de especies WS₂. La información obtenida en HRTEM muestra efecto del Ru sobre las laminillas de WS₂. Al respecto, la muestra sin calcinar mostró mayoritariamente apilamiento doble. Además, los cristales de WS₂ mostraron ser 17 % más largos, con respecto a la muestra calcinada, como se muestra en la Figura 35 para los dos catalizadores.

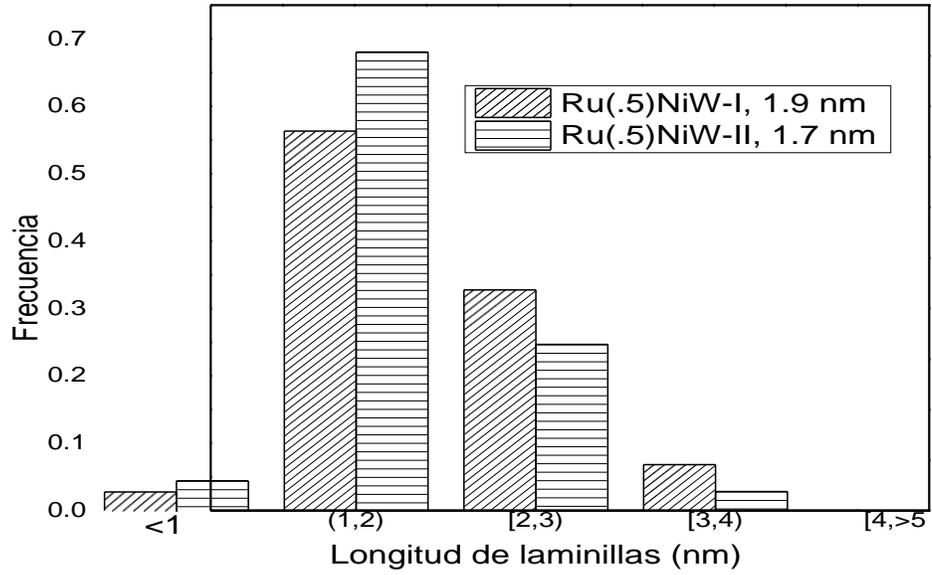


Figura 35. Distribución estadística de la longitud de laminillas para catalizadores sulfurados.

Se observa en la Figura 35, baja longitud de láminas de WS_2 , lo cual podría estar relacionado a la distribución del W en el soporte. Por otro lado, se observó una mayor cantidad de cristales de WS_2 bilaminares como se ve en la Figura 36.

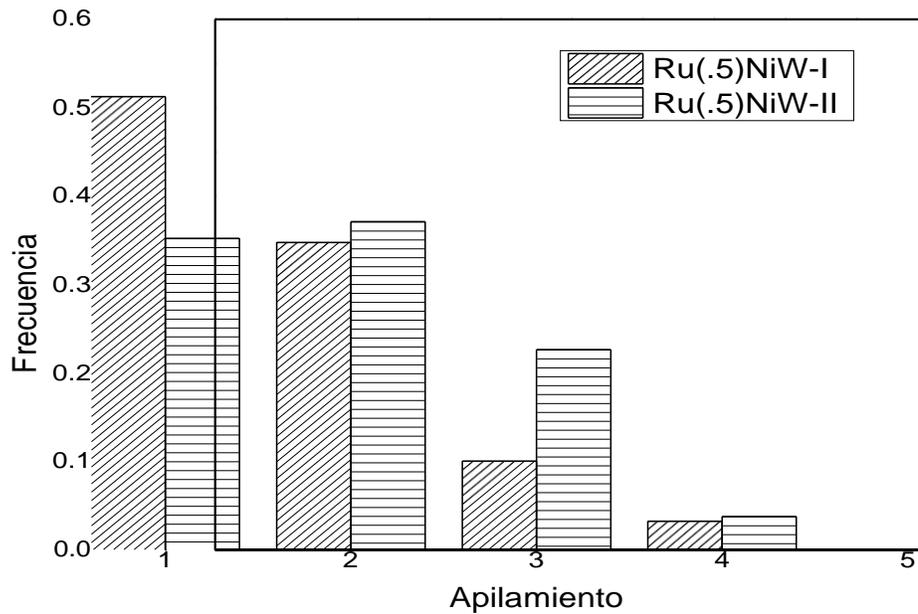


Figura 36. Distribución estadística del apilamiento de laminillas para catalizadores sulfurados.

Para determinar el grado de promoción del sulfuro de tungsteno se usó como modelo una forma hexagonal del WS_2 . Así, usando el modelo de Kasztelan [73,74] se determinó el número de átomos de W totales y de borde. Considerando los siguientes parámetros del modelo de Kasztelan:

$$W_{tot} = 3n^2 + 3n + 1 \quad (3)$$

$$W_{edge} = 6n \quad (4)$$

$$L = 2nd_{w-w} \text{ \AA} \quad (5)$$

donde: W_{tot} , es la cantidad total de átomos de W; W_{edg} , representan la cantidad de átomos de W en el borde; n representa el número de enlaces W-W, L es la longitud promedio y d_{w-w} es la distancia interatómica entre centros metálicos.

Los valores de L y d_{w-w} que se obtuvieron fueron $L=1.98$ nm, $d=3.38$ Å, para el catalizador Ru(.5)NiW-I y $L=1.77$ nm, $d=3.92$ Å, para el catalizador Ru(.5)NiW-II. El número de átomos de W totales y de borde, así como la longitud promedio de las láminas de cada catalizador se muestran en la Figura 37. Los resultados se obtuvieron del conteo estadístico de las laminillas de WS_2 . Con respecto al grado de promoción se obtuvo la relación $W_{edg}/W_{tot} = 0.51$ y 0.59 , para el catalizador Ru(.5)NiW-I y Ru(.5)NiW-II respectivamente. En general, se puede decir que hay más cantidad de W que se puede promover para el catalizador de la serie II, por lo que se requiere más cantidad de Ni en esta muestra para ser promovida.

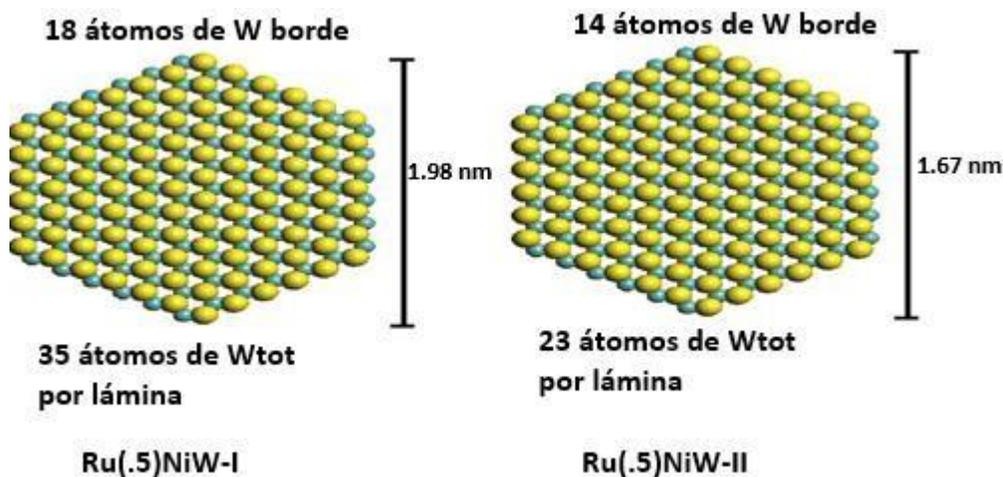


Figura 37. Representación de la distribución de átomos de W usando el modelo de Kasztelan [73].

Estos resultados sugieren que la presencia de Ru favorece la promoción del W. Sin embargo, debido a la baja cantidad de Ru y a la buena dispersión, no es posible distinguir su presencia en ambos sistemas. En resumen, las caracterizaciones sugieren que el catalizador con base en NiW se ve favorecido al incorporar bajo contenido de Ru (0.5 % p/p) y calcinado con rampa de calcinación lenta. Lo anterior es debido a un mayor tamaño en los cristales de WS_2 que estarían más promovido. Es decir, la presencia de cristales de mayor tamaño se ven favorecidos cuando el catalizador es calcinado. No obstante, el número promedio de apilamiento de 1 y 2, fue muy similar para ambos catalizadores. Sin embargo, se puede ver que los apilamientos mayores a 3, fueron mayoritarios en el catalizador de la serie II. El catalizador de la serie II presentó mayor distribución de apilamientos entre y 4 pero posiblemente el tamaño de los cristales no favorezcan su promoción, respecto al catalizador Ru(.5)NiW-II.

DISCUSIÓN

En este trabajo se investigó el efecto del Ru como aditivo en el catalizador con base en NiW soportado en gamma alúmina en HDS del 4,6-DMDBT. Los resultados de reacción mostraron que los catalizadores presentaron similitudes en la selectividad a hidrogenar. No obstante, al incorporar Ru se obtuvieron cambios en la actividad. Por un lado, el aumento en el contenido metálico resulta en una disminución en la actividad. En específico, cuando se realizó la calcinación la actividad disminuyó aproximadamente 1.4 veces al aumentar el contenido metálico de 0.5 a 0.7 % p/p. En comparación con los catalizadores sin calcinar, el catalizador con 0.7 % p/p de Ru fue 2.6 veces menos activo que su homólogo con 0.5 % p/p. Esto indica que la incorporación de bajos contenidos de Ru al sistema NiW modifica sus propiedades en la HDS. Por un lado, cuando se realiza una calcinación la actividad del catalizador con 0.5 % p/p de Ru es aproximadamente 2.5 veces mayor comparada con la actividad del catalizador NiW/Al₂O₃. Sin embargo, cuando no se realizó calcinación se encontró que la actividad catalítica fue un orden de magnitud menor respecto al catalizador NiW/ Al₂O₃. En general, se observó que la incorporación de Ru tiene cambios en la actividad, pero no en la selectividad, esto puede deberse a que la cantidad de Ru utilizada es baja comparada con el contenido metálico de Ni y W.

El análisis del punto de carga cero permitió obtener información sobre la carga superficial del soporte -Al₂O₃, con lo cual se determinó la posible distribución de los grupos funcionales de W y Ni dispersos en las soluciones de impregnación. El análisis de espectroscopía UV-Visible ayudó a relacionar las características de los complejos en las soluciones de impregnación de las sales precursoras. Los resultados de esta técnica ayudaron a describir que la distribución de los complejos superficiales en términos de los sitios cargados positiva y negativamente se debe principalmente por interacciones electrostáticas.

Para determinar cómo afecta el Ru en la formación de especies de Ni y W se caracterizó por difracción de rayos X los catalizadores en fase óxido. Los resultados de esta técnica no mostraron la presencia de estructuras cristalinas, lo cual indica la presencia de especies micro-cristalinas o amorfas menores a 3 nm. Por otra parte, la espectroscopía DRS, mostró la presencia de especies octaédricas y tetraédricas de Ni y W.

Con base en el estudio de próximos vecinos se determinó que las especies de W son principalmente tetraédricas, lo cual se comprobó con espectroscopía Raman donde se determinó que la cantidad de especies tetraédricas fue 15 % mayor con respecto a las octaédricas.

Los perfiles de TPR se realizaron para los catalizadores en su forma oxidada de ellos se obtuvo información sobre la naturaleza y tipo interacción del metal con el soporte. Por un lado, la reducción del W se ve favorecida cuando se agrega Ru. La disminución de la temperatura de reducción del W se observa cuando el catalizador se calcinó. No obstante, cuando no se realizó calcinación, se puede observar que la reducción del Ru no es completa y la reducción de Ni y W ocurre a temperaturas mayores a las obtenidas en el catalizador NiW. Este efecto puede ser debido a diferentes interacciones de los complejos de la sal de precursora de Ru, los cuales probablemente retardan la reducción del Ni y W, formando especies fuertemente unidas al soporte, lo cual disminuiría la sulfuración, formando fases menos activas en HDS.

Con respecto al efecto del Ru sobre la fase óxido de NiW, se puede apreciar una mejor reducción de especies NiWO_4 (especies precursoras de la fase mixta NiWS) en los catalizadores calcinados después de la impregnación de Ru, con respecto a los no calcinados. En otras palabras, se encontró mayor formación de especies precursoras de la fase activa en la HDS lo cual puede deberse a un efecto del Ru sobre la formación de estas especies.

Los estudios de XPS y HRTEM en fase sulfuro se observó por XPS que la formación de la fase NiWS se ve más favorecida en el catalizador calcinado después de incorporar el Ru. Por un lado, el W se encuentra sulfurado y no hay cambios significativos en el porcentaje de sulfuración de ambos catalizadores, pero la presencia de Ni en la fase NiWS disminuyó en un 10 % cuando no se realiza la calcinación. Por otra parte, el Ru se observó estar presente como especies RuS_2 para el catalizador calcinado y Ru-S para el catalizador no calcinado, la presencia de estos dos tipos de especies de Ru se asocia a la formación de diferentes tamaños de partícula. Sin embargo, es difícil disociar el efecto del tamaño de partícula debido a que los estudios de HRTEM no mostraron evidencia de la dispersión y tamaño de partícula del Ru.

Así como se espéculo en DRX esto puede ser debido a tamaños de partícula menores a 3 nm. No obstante, en el sulfuro de W se determinó la longitud promedio de las laminillas de WS_2 1.77 nm y 1.98 nm. Este ligero cambio puede ser debido a un mayor grado de W expuesto en la superficie del soporte, que estaría promovido por Ni. No obstante, la función del Ru en el catalizador no fue del todo clara, debido a que no se encontró suficiente evidencia de una posible modificación o promoción de la fase NiWS. Pero, el tamaño promedio de las partículas de WS_2 indica que estas son más grandes en el catalizador Ru(.5)NiW-I/ $-Al_2O_3$, que implicaría que estas partículas son más grandes y podrían estar mayormente promovidas por el Ni.

CONCLUSIÓN

El uso de Ru como aditivo en los catalizadores con base en NiW modifico la actividad en la HDS pero no se mostraron cambios en la selectividad. La presencia de diferentes especies de Ru derivadas de la sal precursora, parecen influir en el proceso de sulfuración de tal manera que la preparación del catalizador se ve comprometida. Probablemente la formación de especies fuertemente unidas al soporte modifican el grado de sulfuración y promoción del Ni a la fase WS_2 . Los resultados de TPR muestran que se obtiene mejor reducción (sulfuración) cuando se procede a calcinar el catalizador después de incorporar Ru. Aunado a lo anterior, los cambios en la temperatura de reducción sugieren diferentes grados de sulfuración, que desfavorecen la formación de la fase mixta NiWS. Tal modificación conlleva a la formación de especies más activas o menos activas, las cuales serían las responsables del cambio en la actividad en HDS del 4,6-DMDBT.

Respecto a los objetivos planteados, la influencia del Ru mostró cambios en la formación de la fase NiWS y la disposición de Ni en esta fase. Por otro lado, calcinar los catalizadores aumento la actividad en HDS, mostrando la mejor actividad cuando se tiene un contenido metálico de 0.5 % p/p. La calcinación favoreció la formación de la fase NiWS debido ya que el Ru mejoró la sulfuración de las especies de Ni y W. Asimismo, cuando las muestras no se calcinaron mostraron ser menos activas, debido a una retardación en la sulfuración de las especies, lo cual sugiere que un aumento en la temperatura de sulfuración mejoraría la actividad en estos sistema.

PERSPECTIVAS

En este trabajo se estudió la influencia que tenía aumentar la carga de aditivo sobre el catalizador NiW/ γ - Al_2O_3 , así como el tratamiento térmico posterior a la incorporación del Ru. Los resultados muestran una nueva propuesta relacionada a evaluar el comportamiento del Ru, para que esté modifique las interacciones de Ni con el WS_2 .

Entre las variables que no se consideraron en este proyecto y resultan de interés es evaluar la formación de especies sulfuros modificando la temperatura de sulfuración, lo cual podría mejorar la formación de la fase mixta usando temperaturas mayores a 400 °C. Por otra parte, el estudio del grado de dispersión ayudara a entender mejor como afecta el Ru la formación de especies a nivel de interacciones metal-metal. Finalmente, otra variable que resulta de gran interés es evaluar el comportamiento de una co-impregnación de Ru y Ni, con la finalidad de explorar las interacciones con el W lo cual puede aumentar la promoción y dispersión de la fase NiWS. Por consiguiente, estos materiales son potenciales catalizadores para reacciones de hidrotratamiento como hidrogenación e hidrogenación, debido a que el uso de energías renovables es considerado como sustitutos potenciales de los combustibles fósiles.

REFERENCIAS

- [1] M. Fingas, Handbook of Oil Spill Science and Technology-Wiley (2015), 2015.
- [2] A.C. Lloyd, T.A. Cackette, J. Air Waste Manage. Assoc. 51 (2001) 809–847.
- [3] Organisation for Economic Co-operation and Development., Evaluacion Del Desempeno Ambiental: Mexico, OECD Publishing, 2004.
- [4] A. Stanislaus, A. Marafi, M.S. Rana, Catal. Today 153 (2010) 1–68.
- [5] Secretaría de Gobernación, DOF - Diario Oficial de La Federación, 2017.
- [6] G. del Distrito Federal, Ley de Residuos Sólidos Del Distrito Federal. Gaceta Oficial Del Distrito Federal, 22, México, 2003.
- [7] E. Nacional, E.U. Mexicanos, DOF • Diario Oficial de La Federación, 2017.
- [8] N. Islam, I. Martínez, I. Mgbeoji, W. Xi, Environmental Law in Developing Countries: Selected Issues, 2nd ed., 2001.
- [9] K.O. Blumberg, M.P. Walsh, P. Charlotte, Gasolina Y Diésel de Bajo Azufre: La Clave Para Disminuir Las Emisiones Vehiculares, 2003.
- [10] G. Ruiz, DOF - Diario Oficial de La Federación, 2009.
- [11] M. Alamoudi, Hydrodesulphurization of Dibenzothiophene Using Carbon Supported NiMoS Catalysts, University of British Columbia, 2016.
- [12] R. Sánchez-Delgado, Organometallic Modeling of the Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Reactions, Kluwer Academic Publishers, 2002.
- [13] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Catalysis (1996) 1–269.
- [14] T.A. Zepeda, B. Pawelec, J.L.G. Fierro, T. Halachev, J. Catal. 242 (2006) 254–269.
- [15] K.G. Knudsen, B.H. Cooper, H. Topsøe, Appl. Catal. A Gen. 189 (1999) 205–215.
- [16] H. Qabazard, F. Abu-Seedo, A. Stanislaus, M. Andari, M. Absi-Halabi, Fuel Sci. Technol. Int. 13 (1995) 1135–1151.

- [17] J.N. Díaz de León, *Análisis de Los Efectos Producidos Por La Variación de Soporte En El Sistema NiW Usado En La HDS de DBT*, Tesis de maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, 2007.
- [18] F. Delannay, *Bull. Des Sociétés Chim. Belges* 93 (2010) 619–619.
- [19] M. Daage, *J. Catal.* 149 (1994) 414–427.
- [20] K.T. Ng, D.M. Hercules, *Catal. Letters* 80 (1976) 2094–2102.
- [21] L. Salvati, L.E. Makovski, J.M. Stencel, F.R. Brown, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 85 (1981) 3700–3707.
- [22] M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, C. Gachet, M. Lacroix, C. Leclercq, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, M. Houari, J. Grimblot, S. Kasztelan, J.P. Bonnelle, S. Housni, J. Bachelier, J.C. Duchet, *Catal. Today* 4 (1988) 39–55.
- [23] A.J. van der Vlies, G. Kishan, J.W. Niemantsverdriet, R. Prins, Th. Weber, *J. Phys. Chem.* 106 (2002) 3449–3457.
- [24] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Catal. Today* 93–95 (2004) 751–760.
- [25] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal.* 322 (2007) 16–32.
- [26] E. Kural, N.W. Cant, D.L. Trimm, C. Mauchausse, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 50 (1991) 493–506.
- [27] T.A. Pecoraro, R.R. Chianelli, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 7 (1981) 1426–1427.
- [28] M. Lacroix, N. Boutarfa, C. Guillard, M. Vrinat, M. Breyse, *J. Catal.* 120 (1989) 473–477.
- [29] J.A. De los Reyes, S. Göbölös, M. Vrinat, M. Breyse, *Catal. Letters* 5 (1990) 17–24.
- [30] C. Geantet, S. Go, J.A. De Los Reyes, M. Cattenot, M. Vrinat, M. Breyse, *Catal. Today* 10 (1991) 665–680.
- [31] P. Betancourt, A. Rives, R. Hubaut, C.. Scott, J. Goldwasser, *Appl. Catal. A, Gen.* 170 (1998) 307–314.
- [32] C. Dumonteil, M. Lacroix, C. Geantet, H. Jobic, M. Breyse, *J. Catal.* 187 (1999) 464–473.
- [33] P.C.H. Mitchell, C.E. Scott, A.G. Grimblot, *J. Catal.* 489 (1987) 482–489.

- [34] L.I. Meriño, A. Centeno, S.A. Giraldo, *Appl. Catal. A Gen.* 197 (2000) 61–68.
- [35] F.S. Xiao, Q. Xin, X.X. Guo, *Appl. Catal. A, Gen.* 95 (1993) 21–34.
- [36] T. Isoda, S. Nagao, X. Ma, Y. Korai, I. Mochida, *Energy & Fuels* 10 (1996) 487–492.
- [37] M. Cattenot, C. Geantet, C. Glasson, M. Breyse, *Appl. Catal. A Gen.* 213 (2001) 217–224.
- [38] S. Pessayre, C. Geantet, R. Bacaud, M. Vrinat, T.S. N’Guyen, Y. Soldo, J.L. Hazemann, M. Breyse, *Ind. Eng. Chem. Res.* 46 (2007) 3877–3883.
- [39] R.M. Navarro, P. Castaño, M.C. Álvarez-Galván, B. Pawelec, *Catal. Today* 143 (2009) 108–114.
- [40] T. Klimova, P.M. Vara, I.P. Lee, *Catal. Today* 150 (2010) 171–178.
- [41] Y. Muhammad, Y. Lu, C. Shen, C. Li, *Energy Convers. Manag.* 52 (2011) 1364–1370.
- [42] D.G. Barton, M. Shtein, R.D. Wilson, S.L. Soled, E. Iglesia, (1999) 630–640.
- [43] H. Topsøe, B.J.S. Clausen, Y. Nan-Topsøe, E. Pedersen, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 25 (1986) 25–36.
- [44] J. Requena, R. Moreno, J.S. Moya, D. Ceramica, A. Rey, *J. Am. Cerum. SOC* 13 (1989) 1511–1513.
- [45] L. Ramón, Determinación Del Tamaño de Cristal Utilizando El Software Jade 6.5. Tesis doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, 2007.
- [46] F. Rouessac, F. Rouessac, G. Ourisson, L. Cuadros Rodri gue , na lisis Qui mico Me todos Y Te cnicas Instrumentales Modernas, McGraw-Hill, 2003.
- [47] A. Suárez-Toriello, Influencia Del Soporte Y La Incorporación de Ácido Cítrico En Catalizadores NiWS Para La Hidrodesulfuración Profunda, Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana, 2015.
- [48] L. Woolfolk Frías, Efecto Del Solvente En La Síntesis de Catalizadores NiWS Soportados, a Partir de Acetilacetato de Níquel, Tesis doctoral, Universidad Autónoma Metropolitana, 2016.
- [49] L.G. Woolfolk, C. Geantet, L. Massin, D. Laurenti, J.A. De los Reyes, *Appl. Catal. B Environ.* 201 (2017) 331–338.

- [50] T. Preocanin, N. Kallay, *Croat. Chem. Acta* 79 (2006) 95–106.
- [51] L.R. Pizzio, C. V. Cáceres, M.N. Blanco, *Catal. Letters* 33 (1995) 175–192.
- [52] V.A. Suárez-toriello, C.E. Santolalla-vargas, J.A. De los Reyes, A. Vázquez-zavala, *J. Mol. Catal.* 404 (2015) 36–46.
- [53] T.E. Klimova, D. Valencia, J.A. Mendoza-Nieto, P. Hernández-Hipólito, *J. Catal.* 304 (2013) 29–46.
- [54] Y. Rozita, R. Brydson, A.J. Scott, *J. Phys. Conf. Ser.* 241 (2010) 12096.
- [55] J.N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F.J. Gil Llambias, F. Murrieta, J.A. de los Reyes, *J. Mol. Catal. A Chem.* 323 (2010) 1–6.
- [56] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 243–249.
- [57] B. Scheffer, J.J. Heijeinga, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4752–4759.
- [58] R. Weber, *J. Catal.* 151 (1995) 470–474.
- [59] B.M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 7382–7387.
- [60] D. Ouafil, F. Mauge, J.-C. Lavalley, E. Payen, S. Kasztelan, M. Houari, J. Grimblot, J.-P. Bonnelle, *Catal. Today* 4 (1988) 23–37.
- [61] S.. Vaudagna, S.. Canavese, R.. Comelli, N.. Fígoli, *Appl. Catal. A Gen.* 168 (1998) 93–111.
- [62] D. Vermaire, *J. Catal.* 116 (1989) 309–317.
- [63] E.I. Ross-Medgaarden, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15089–15099.
- [64] I.E. Wachs, *Catal. Today* 27 (1996) 437–455.
- [65] A. Spojakina, R. Palcheva, K. Jiratova, G. Tyuliev, L. Petrov, *Catal. Letters* 104 (2005) 45–52.
- [66] J.M. Fletcher, W.E. Gardner, E.W. Hooper, K.R. Hyde, F.H. Moore, J.L. Woodhead, *Nature* 199 (1963) 1089.
- [67] E.A. Seddon, K.R. Seddon, *The Chemistry of Ruthenium*, 2nd ed., Elsevier, Amsterdam, 1984.

- [68] R. Burch, A. Collins, *Appl. Catal. A, Gen.* 18 (1985) 373–387.
- [69] R. Thomas, E.M. van Oers, V.H.J. de Beer, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 84 (1983) 275–287.
- [70] P. Antonucci, N. van Truong, N. Giordano, R. Maggiore, *J. Catal.* 75 (1982) 140–150.
- [71] L. Qiu, G. Xu, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 3413–3417.
- [72] M. Nagai, K. Koizumi, S. Omi, *Catal. Today* 35 (1997) 393–405.
- [73] S. Kasztelan, H. Toulhoat, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Appl. Catal. A, Gen.* 13 (1984) 127–159.
- [74] T.K.T. Ninh, D. Laurenti, E. Leclerc, M. Vrinat, *Appl. Catal. A Gen.* 487 (2014) 210–218.

APÉNDICE A

Balance de materia en un reactor por lotes

Supóngase que se tiene cierta reacción química en la que dos sustancias A y B (reactivos) reaccionan para dar ciertos productos R y S:



La ecuación estequiométrica dice que un mol de A reacciona con b moles de B para producir r moles de R y s moles de S. Para definir la velocidad de reacción debemos precisar primero respecto a cuál de todas las sustancias se refiere, por ejemplo respecto al reactivo A. La velocidad de reacción se define entonces como la variación de moles de A en el tiempo. Como conviene definir la velocidad de reacción de manera intensiva se refiere esa variación al volumen de reacción:

$$-(\frac{dA}{dt}) \quad A.2$$

De acuerdo con esta definición, la velocidad de reacción de un reactivo sería negativa (velocidad de desaparición) y es positiva si r_A se definiera respecto a un producto (velocidad de formación).

Si consideramos que el volumen es constante y calculamos la velocidad de reacción en incrementos diferenciales en el tiempo, tenemos:

$$(\frac{dA}{dt}) \quad A.3$$

Con base en lo anterior podemos calcular la velocidad de reacción en términos de mol por gramo de catalizador por segundo de la siguiente manera:

$$(\frac{dA}{dt}) \quad A.4$$

Evaluación catalítica

El cambio en el número de moles debido a una reacción debe ser considerado explícitamente para la concentración de los diversos compuestos que constituyen la mezcla de reactivos involucrados. Esto no solo es importante para evaluar balances de materia y energía, sino para poder evaluar la velocidad de reacción o los parámetros de esta.

En la literatura la expresión de la conversión en función del reactivo limitante requiere información de los moles iniciales del reactivo y su cambio en el tiempo. Si consideramos la expresión de conversión del reactivo limitante basándose en el grado de avance molar tenemos:

$$\sum_{i=1}^c \nu_i X_i \quad \text{A.5}$$

donde: c = número de compuestos presentes durante la reacción, N_i corresponde al número de moles del compuesto "i" y representa el coeficiente estequiométrico.

Considerando el cambio de la composición en cualquier momento tenemos que para tiempos diferenciales el grado de avance se expresa:

$$\frac{dX_i}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_i}{dt} \quad \text{A.6}$$

Como el cambio en el número de moles está determinado por los moles iniciales del reactivo limitante menos los moles de este en un instante diferente de cero, tenemos:

$$\text{A.7}$$

Considerando la definición de conversión como el cambio relativo en el número de moles con respecto a los moles iniciales, la conversión puede expresarse de la siguiente manera:

$$X_i = \frac{N_i - N_{i0}}{N_{i0}} \quad \text{A.8}$$

Como el grado de avance molar corresponde a los moles de productos formados, tenemos que la ecuación A.8 se puede expresar como sigue:

$$X_i = \frac{N_p - N_{p0}}{N_{p0}} \quad \text{A.9}$$

donde NL representa el reactivo limitante e “i +t” los moles de reactivos en el tiempo t>0.

Como en t= 0 los moles del reactivo limitante son iguales tenemos que la ecuación A.9 se simplifica a la A.10.

$$\text{-----} \tag{A.10}$$

Los cromatogramas obtenidos en la evaluación catalítica sirven para calcular la cantidad de productos y reactivos en la reacción, considerando que el área bajo la curva es proporcional a los moles de la especie “i” y sabiendo que el coeficiente de respuesta es igual a uno, podemos relacionar la ecuación A.10 a la A.11.

$$\frac{\Sigma}{\Sigma} \tag{A.11}$$

donde: representa el área bajo la curva de los productos “B” y representa el área bajo la curva del reactivo limitante.

De la misma manera se calculó el rendimiento de productos con la siguiente ecuación:

$$\Sigma \tag{A.12}$$

donde: representa el rendimiento del producto “i”, representa el área del producto “i” y representa el área bajo la curva de los productos

La selectividad se definió de la siguiente manera:

$$\text{-----} \tag{A.12}$$

APÉNDICE B

Difracción de Rayos X de polvos

Los rayos X son radiación electromagnética con longitudes de onda que van de 0.1 a 5 Å y se localizan en el espectro electromagnético entre los rayos y los rayos ultravioleta. Los rayos X se pueden difractar en los cristales porque estos actúan como redes de difracción, ya que las distancias interatómicas observadas en los materiales son del mismo orden de magnitud que la longitud de los rayos X, como se explica en la Ley de Bragg.

Para que se difracten los rayos X se debe cumplir la Ley de Bragg, la cual establece que el ángulo de incidencia es igual al ángulo de difracción y que la diferencia de camino óptico recorrido por el haz incidente y el haz difractado es igual a un número entero de longitud de onda, que es expresada por la ecuación B.1.

(B.1)

Donde, n es un número entero, λ es la longitud de onda del rayo incidente, d_{hkl} es la distancia interplanar y θ es el ángulo de incidencia.

La Figura A1 muestra un corte de un cristal que tiene planos atómicos con una distancia interplanar siendo hkl los índices de Miller del plano cristalino. El ángulo de incidencia es θ y el ángulo de reflexión es θ' y cuando se cumple la Ley de Bragg, condición necesaria para tener una difracción.

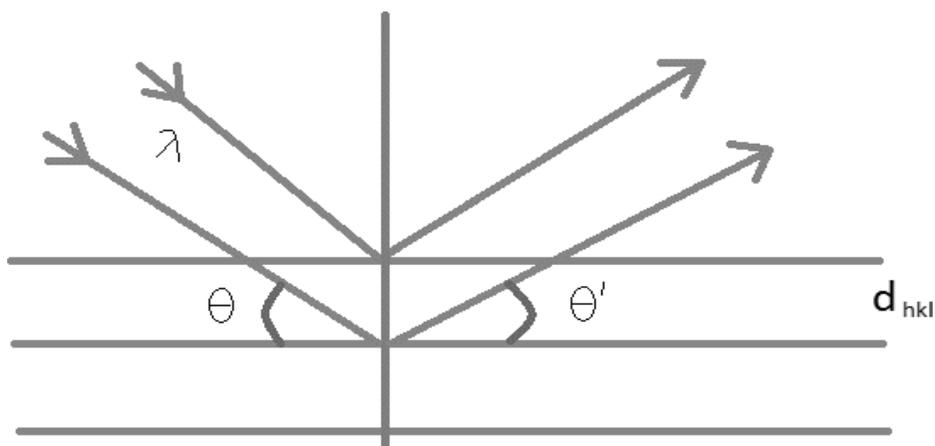


Figura B.1. Esquema de difracción de un haz de rayos X incidiendo en un arreglo cristalino con distancia interplanar .

Otra aplicación de la difracción de rayos X, es estimar un tamaño de cristalito promedio. Al respecto, es necesario considerar la anchura a la altura media del pico (generalmente el más intenso) del patrón de DRX, con lo cual es posible usar la ecuación de Scherrer:

$$t = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (\text{B.2})$$

donde: t es el tamaño de cristalito promedio, k es una constante que depende de la forma del pico, y su valor oscila entre 0.8 y 0.9, pero generalmente se usa 0.9, λ es la longitud de onda del rayo x (1.54056 Å, para Cu K), β es el ancho a la altura media del pico de difracción y θ es el ángulo característico del pico en el patrón de DRX.

Para calcular el tamaño de cristalito se debe seleccionar un pico de difracción resuelto y se mide la longitud de la intensidad y se divide entre 2, a esa altura se mide el ancho del pico y es el valor de ancho a media altura.

APÉNDICE C

Discusión de resultados de la evaluación catalítica de los catalizadores de la serie II.

La Figura C.1 se muestra el rendimiento de productos del catalizador de Ru(.5)NiW-II. Los resultados muestran un bajo rendimiento de productos para ambas rutas de reacción; sin embargo, ambas rutas están en competencia, se aprecia que a una conversión del 4 % la relación de selectividad (DDS/HYD) es de 44 % y a una conversión cercana al 40 % la relación de selectividad es de 55 %, por esto no es posible determinar que ruta de reacción es la que se ve más favorecida. Por otra parte, la formación del 3,3'-DMBF está en menor proporción que el producto derivado de la HYD, es posible ver que la baja disposición del 3,3'MCHT y 3,3'-DMDCH están limitados por la baja reactividad del THDMDBT. En este catalizador no es posible ver un efecto promotor del Ru sobre el catalizador de NiW, posiblemente las especies de Ru que favorecen la actividad se favorecen por medio de la calcinación, la cual se lleva a cabo de una manera muy lenta.

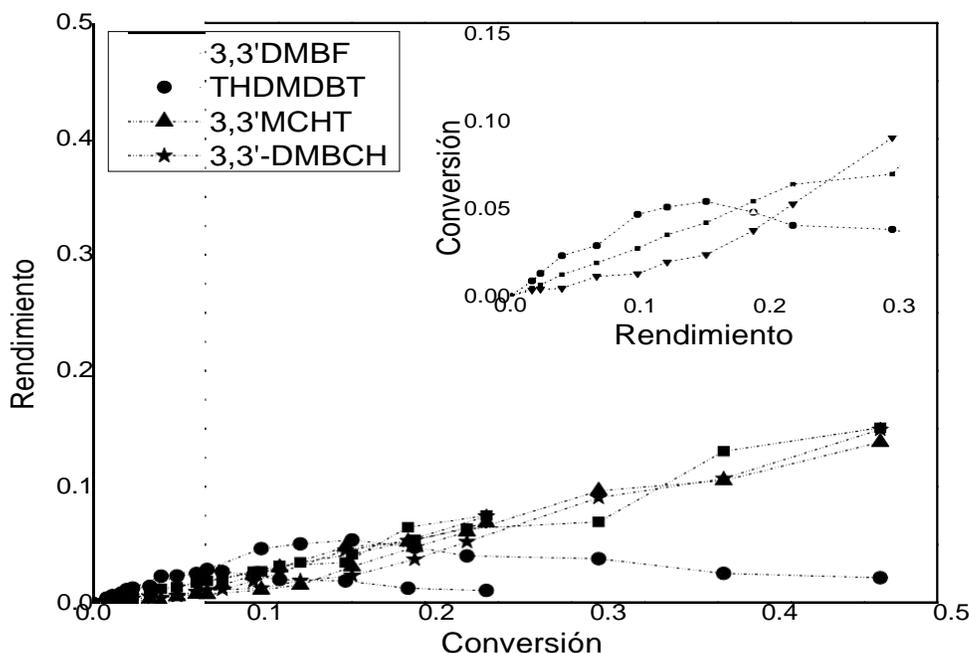


Figura C.1. Resultados de la HDS del 4,6-DMDDBT empleando Ru(.5)NiW-II.

Los resultados de la evaluación catalítica respecto al catalizador Ru(.7)NiW-II (Figura C.2), muestran un aumento en la actividad respecto al de Ru(.5)NiW-II. En este catalizador al igual que el anterior, presenta una competencia en ambas rutas de reacción, pero se puede ver una mayor producción de productos derivados de la HYD. La producción de productos derivados de la HYD presenta un porcentaje similar a la formación del 3,3'-DMBF, es decir a conversiones menores al 20 % la selectividad hacia productos de HYD es del 64.6 % a diferencia de la selectividad de DDS con un 35.4 %, lo mismo que en una conversión del 67 % donde la selectividad de HYD es de 74.4 % y la de DDS es de 25.6 %, esto ejemplifica el carácter d hidrogenación de este catalizador.

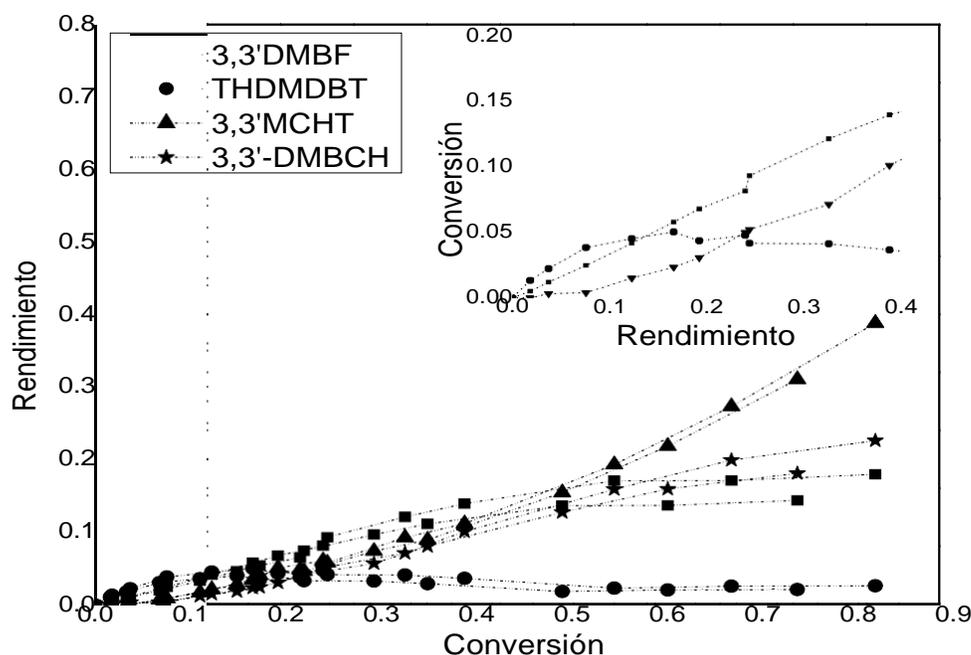


Figura C.2. Resultados de la HDS del 4,6-DMDBT empleando Ru(.7)NiW-II.

La Figura C.3 muestra el rendimiento de productos del catalizador de referencia RuNiW-ref, se nota un cambio en el rendimiento de productos, los resultados muestran un aumento en la actividad respecto al de NiW. En este catalizador al igual que los anteriores, presenta una competencia en ambas rutas de reacción, pero se puede ver una mayor producción de productos derivados de la HYD. La producción de productos derivados de la HYD presenta un porcentaje similar a la formación del 3,3'-DMBF, es decir a conversiones menores al 20 % la selectividad hacia productos de HYD es del 45.6 % a diferencia de la selectividad de DDS con un 54.4 %, esto ejemplifica el carácter de hidrogenación de este catalizador.

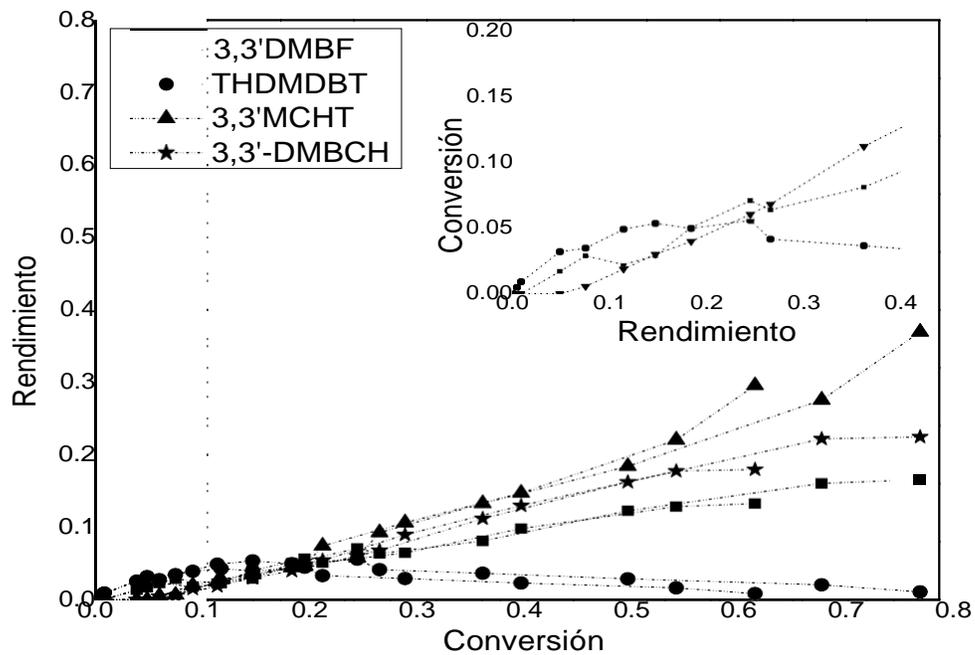


Figura C.3. Resultados de la HDS del 4,6-DMDBT empleando RuNiW-ref.



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00029

Matrícula: 2161801754

Estudio del efecto del Ru como aditivo en catalizadores de NiW/ γ -Al₂O₃ en la hidrodesulfuración del 4,6-dimetilbenciotiopheno

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 20 del mes de marzo del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR
DR. JESUS ANDRES TAVIZON POZOS
DRA. NANCY COROMOTO MARTIN GUAREGUA

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

MAESTRO EN CIENCIAS (ENERGIA Y MEDIO AMBIENTE)

DE: MARIO GONZALEZ ILDELFONSO

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

A P R O B A R

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



MARIO GONZALEZ ILDELFONSO
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISSASI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE ESCOBAR AGUILAR

VOCAL

DR. JESUS ANDRES TAVIZON POZOS

SECRETARIA

DRA. NANCY COROMOTO MARTIN
GUAREGUA