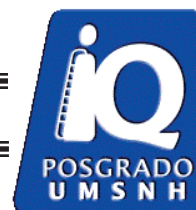


**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICOLAS DE
HIDALGO**



**DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL Ni Y MÉTODO
DE PREPARACIÓN EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS
SOPORTADOS EN UNA MEZCLA DE OXIDOS DE Al-Ti**

TESIS presentada por:

MANUEL ROBLES MELGAREJO

**A la División de Estudios de Posgrado de la
Facultad de Ingeniería Química como
requisito parcial para obtener el título de:**

**MAESTRO EN CIENCIAS
EN
INGENIERÍA QUÍMICA**

Morelia Mich.

Junio 2008

RESUMEN**INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN DEL Ni Y MÉTODO DE PREPARACIÓN
EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS SOPORTADOS EN UNA MEZCLA DE
OXIDOS DE Al-Ti**

Por:

MANUEL ROBLES MELGAREJO

Agosto de 2008

Ingeniero Químico

Dirigida por: Dr. Jaime Espino Valencia

En el presente proyecto de investigación se prepararon dos series de catalizadores trimetálicos a base de Ni-Mo-W soportados sobre una mezcla de óxidos de alúmina-titania ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$), utilizando el proceso Sol-Gel para la obtención del soporte a partir de compuestos metalorgánicos. El W y Mo son los metales activos y fueron obtenidos a partir de sus tiosales respectivas obtenidas por burbujeo de H_2S con óxidos en solución de molibdeno y tungsteno. Para el promotor níquel se utilizó nitrato de níquel hexahidratado.

La primer serie de catalizadores fue preparada adicionando las tiosales de W y Mo y el promotor Ni al soporte de Al-Ti por el método de co-impregnación, variando la composición del promotor Ni en relaciones atómicas $R = \text{Ni}/[\text{Ni}+(\text{W}+\text{Mo})]$ de 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1, manteniendo constante la relación Mo:W de 1:1. Una segunda serie de catalizadores con relación atómica $R=0.5$ fue preparada de manera *in-situ* (adición de los metales durante el proceso de gelación de la mezcla de óxidos) variando la manera de incorporar los precursores y el tiempo de envejecimiento. Todos los materiales fueron activados bajo flujo de $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (15 % v/v) y adicionalmente, el catalizador con $R=0.5$ preparado por co-impregnación fue activado bajo flujo de N_2 y de manera *in-situ* durante la reacción de HDS para estudiar su efecto.

Los catalizadores fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) del dibenzotiofeno y caracterizados por los métodos de área superficial (BET), difracción de Rayos X (DRX), Microscopia electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS).

Los resultados muestran que la conversión de DBT depende de la concentración del promotor Ni. El catalizador con $R=0.5$ presentó la mayor conversión de DBT, sin embargo, por el método de preparación *in-situ* se logró un aumento en el porcentaje de conversión debido a que puede existir mayor sinergismo, o interacción entre los metales. Los resultados muestran que el mejor método de activación para estos materiales es bajo flujo de H_2S/H_2 .

INDICE

Resumen	iii
Lista de figuras	viii
Lista de tablas	xi

CAPITULO I. INTRODUCCION

1.1 Introducción.....	01
1.2 Objetivos.....	04
1.2.1 Objetivo general.....	04
1.2.2Objetivos particulares.....	04
1.3 Hipótesis.....	05
1.4 Planteamiento del problema.....	06

CAPITULO II. MARCO TEORICO

2.1 Generalidades.....	07
2.2 Aspectos generales de la catálisis.....	09
2.2.1 Propiedades de los catalizadores.....	10
2.2.2 Constituyentes de un catalizador.....	11
2.2.3 Desactivación de catalizadores.....	12
2.3 Procesos catalíticos en la industria de refinación.....	13
2.3.1 Procesos de hidrotratamiento.....	14
2.3.2 Proceso de hidrodesulfuración	15
2.3.3. Compuestos organosulfurados y su reactividad.....	17
2.3.4. Mecanismo de reacción del dibenzotiofeno.....	18
2.4 Catalizadores para Hidrodesulfuración	19
2.4.1. Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W.....	20
2.4.2. Modelos estructurales de los catalizadores.....	22
2.4.3. Sinergismo entre los sulfuros de Mo y W.....	24
2.5. Preparación de catalizadores.....	24
2.5.1. Activación de los catalizadores.....	25

2.6. Óxidos mixtos.....	26
2.6.1 Proceso Sol-Gel.....	26
2.7. Técnicas de caracterización.....	30
2.7.1. Difracción de rayos x.....	30
2.7.2. Microscopia electrónica.....	32
2.7.3. Determinación de área superficial.....	34
 CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	
3.1. Síntesis de los catalizadores.....	36
3.1.1. Síntesis del soporte (óxido mixto de aluminio-titanio).....	36
3.1.2. Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno.....	39
3.1.3. Preparación de catalizadores por co-impregnación.....	41
3.1.4. Síntesis de catalizadores mediante gelación <i>in-situ</i>	41
3.2. Activación de los catalizadores.....	43
3.2.1. Activación <i>in situ</i>	44
3.2.2. Activación bajo atmósfera de N ₂	44
3.3. Evaluación de la actividad catalítica.....	44
3.4. Caracterización de los materiales.....	46
3.4.1. Difracción de rayos X.....	46
3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva.....	47
3.4.3. Área superficial específica.....	47
 CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.	
4.1. Catalizadores preparados por co-impregnación.....	49
4.1.1. Difracción de rayos x.....	49
4.1.2. Microscopia electrónica de barrido.....	52
4.1.3. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva.....	54
4.1.4. Isotermas de adsorción-desorción.....	55
4.1.5. Distribución y tamaño de poro.....	57
4.1.6. Área Superficial Específica.....	59

4.1.7. Actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS del DBT.	61
4.2. Catalizadores preparados por gelación <i>in-situ</i>	66
4.2.1. Difracción de rayos X.....	66
4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido.....	68
4.2.3. Análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva.....	69
4.2.4. Isotermas de adsorción- desorción de nitrógeno.....	70
4.2.5. Área superficial específica y distribución de tamaño de poro.....	72
4.2.6. Actividad Catalítica y selectividad en la reacción HDS.....	74
4.3. Influencia del método de activación en la estructura y actividad catalítica de los materiales.....	78
4.3.1. Propiedades morfológicas y estructurales.....	78
4.3.2. Actividad Catalítica en la reacción HDS del DBT.....	85
CONCLUSIONES	86
BIBLIOGRAFÍA	89

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1. Compuestos sulfurados presentes en el petróleo.....	17
Figura 2.2. Rutas de reacción propuestas para HDS del DBT.....	18
Figura 2.3. Modelo arista-borde propuesto para un monocristal de MoS ₂	21
Figura 2.4. Modelos estructurales de los catalizadores.....	24
Figura 2.5. Difracción de rayos X por los planos de átomos.....	32
Figura 2.6. Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido.....	33
Figura 2.7. Tipos básicos de isotermas de adsorción de nitrógeno.....	35
Figura 3.1. Diagrama experimental para la síntesis del soporte Al-Ti.....	39
Figura 3.2. Diagrama de síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno.....	40
Figura 3.3. Diagrama experimental para la síntesis de los catalizadores por co-impregnación.....	41
Figura 3.4. Diagrama experimental para la activación de los catalizadores.....	43
Figura 3.5. Reactor PARR 4842 para Hidrodesulfuración.....	45
Figura 3.6. Equipo de difracción de rayos X, Siemens D5000.....	46
Figura 3.7. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	47
Figura 3.8. Equipo Autosorb para determinar el área superficial.....	48
Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X para el soporte (óxido mixto Al-Ti).....	50
Figura 4.2. Patrones DRX de los catalizadores preparados por coimpregnación, antes de reacción HDS.....	51
Figura 4.3. Patrones DRX de los catalizadores preparados por coimpregnación, después de reacción HDS.....	52
Figura 4.4. Micrografías MEB de los catalizadores preparados por co-impregnación antes de reacción de HDS.....	53
Figura 4.5. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores, antes de reacción HDS.....	56.
Figura 4.6. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores, después de reacción HDS.....	57

Figura 4.7. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores, antes de reacción HDS.....	58
Figura 4.8. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores después de reacción HDS.....	59
Figura 4.9. Conversión de DBT de los catalizadores preparados por co-impregnación a 5 hrs de reacción.....	61
Figura 4.10. Efecto de la relación atómica $R = \text{Ni} / [\text{Ni} + (\text{Mo} + \text{W})]$ en la actividad catalítica de HDS.....	62
Figura 4.11. Comportamiento de selectividad de los catalizadores durante la reacción de HDS.....	63
Figura 4.12. Patrones DRX de los catalizadores preparados de manera <i>in-situ</i> , antes de reacción HDS.....	67
Figura 4.13. Patrones DRX de los catalizadores preparados de manera <i>in-situ</i> , después de reacción HDS.....	67
Figura 4.14. Micrografías MEB de los catalizadores preparados por gelación <i>in-situ</i> , antes de reacción HDS.....	68
Figura 4.15. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores <i>in-situ</i> , antes de reacción HDS.....	71
Figura 4.16. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores <i>in-situ</i> , después de reacción HDS.....	71
Figura 4.17. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores <i>in-situ</i> , antes de reacción HDS.....	72
Figura 4.18. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores <i>in-situ</i> , después de reacción de HDS.....	73
Figura 4.19 Conversión de DBT con los catalizadores preparados por gelación <i>in-situ</i> a 5 horas de reacción.....	75
Figura 4.20. Comportamiento de la selectividad durante la reacción de HDS.....	76
Figura 4.21. Patrones DRX de los catalizadores activados bajo flujo de nitrógeno, $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ y de manera <i>in-situ</i>	79
Figura 4.22. Micrografías MEB para los catalizadores activados bajo flujo de nitrógeno y de manera <i>in situ</i> durante la reacción de HDS.....	79

Figura 4.23. Isotermas de adsorción para los catalizadores activados bajo diferentes atmósferas.....	81
Figura 4.24. Influencia del método de activación en la Distribución de tamaño de poro.....	82
Figura 4.25. Influencia del método de activación en la reacción de HDS.....	83

LISTA DE TABLAS

Tabla 4.1. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por EDS.....	55
Tabla 4.2. Resultados de área superficial, volumen de poro, antes y despues de reacción para los catalizadores sintetizados por co-impregnación.....	60
Tabla 4.3. Productos de reacción HDS con los diferentes catalizadores.....	64
Tabla 4.4 Coeficientes de velocidad de reacción de los catalizadores a 5 hrs de reacción HDS.....	65
Tabla 4.5. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por EDS.....	70
Tabla 4.6. Área superficial específica y volumen de poro de los catalizadores <i>in-situ</i>	74
Tabla 4.7. Productos de reacción de los catalizadores <i>in-situ</i>	77
Tabla 4.8. Coeficientes de velocidad de reacción de los catalizadores <i>in-situ</i> en la reacción de HDS del DBT.....	77
Tabla 4.9. Resultados de análisis EDS para los catalizadores con diferente método de activación.....	80
Tabla 4.10. Constantes de velocidad de reacción de los catalizadores influenciados por el método de activación.....	83

CAPITULO I

1.1. INTRODUCCIÓN

Históricamente las legislaciones ambientales iniciaron con las regulaciones sobre la calidad del agua para consumo humano y su nivel de tratamiento. Se continuó con la regulación sobre desechos de residuos sólidos y peligrosos y sobre el nivel de tratamiento de las aguas residuales industriales. La regulación sobre la emisión de gases de combustión de fuentes fijas y móviles, constituye una de las últimas fronteras a nivel mundial y ha sido adoptada con el propósito de forzar el desarrollo de procesos y nuevas tecnologías que sean capaces de cumplir con los límites de emisión establecidos, los cuales son cada vez más estrictas debido a que la calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados, principalmente en las grandes ciudades. Las normas sobre calidad del aire se refieren principalmente a las concentraciones máximas de óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), monóxido de carbono (CO), partículas sólidas y otros. [1].

Se ha comprobado que en cualquier proceso de combustión donde se utilicen combustibles con azufre, éste se transforma en aproximadamente 95 % en SO_2 y el resto en SO_3 . En nuestro país la cantidad de azufre presente en el diesel es de 300 ppm y se pretende reducir hasta 15 ppm para el 2010 [1,2]. Ante tal exigencia, la industria petrolera ha incrementado el interés por reducir el contenido de azufre en los combustibles producidos, así como tratar de procesar de manera más eficiente las fracciones de petróleo pesado, esto mediante el uso de procesos de hidrotratamiento (HDT) y la selección de catalizadores que reúnan las características necesarias como: actividad, estabilidad térmica, estabilidad mecánica, área superficial alta y selectividad. Debido a su actividad y su frecuencia de uso, los catalizadores de sulfuros de metales de transición, como los del grupo VIB (Mo y W) y del grupo VIIIB (Co o Ni) son de gran interés en los procesos de HDT. Entre los catalizadores industriales más utilizados se encuentran los sulfuros de molibdeno y

tungsteno promovidos por níquel o cobalto. El soporte más empleado para estos catalizadores es la γ -alúmina, por poseer gran área superficial, útil para dispersión de fases activas y promotores [3,4]. En la actualidad, muchos grupos de investigación están tratando de mejorar los catalizadores usados actualmente en los procesos de hidrotreatmento, para ello se han estudiado diferentes soportes como Titania, Sílice, Zeolitas, Zirconia, o combinaciones de soportes óxidos mixtos de alúmina-sílice, titania-zirconia y alúmina-titania [5,6].

En los últimos años, el uso del dióxido de titanio (TiO_2) ha cobrado gran importancia, debido a que posee propiedades catalíticas interesantes comparadas con los soportes de alúmina (Al_2O_3). Sin embargo, este tipo de material presenta la desventaja de exhibir área superficial baja y poca estabilidad térmica. Por otro lado, la mezcla de óxidos compuesta por TiO_2 - Al_2O_3 ha sido utilizada como soporte y como catalizador para reacciones tales como la hidrodeshidrosulfuración, la isomerización de 1- butano, la deshidratación de 2 – butanol, la hidrogenación fotocatalítica de propeno, etc., ya que poseen área superficial alta, estabilidad térmica y resistencia mecánica deseables, permitiendo que exista buena dispersión de la fase activa y del promotor utilizado [7].

Soled y colaboradores [8], sintetizaron precursores trimetálicos de Ni-Mo-W utilizando diferentes métodos de preparación como precipitación directa, precipitación con control de pH, entre otros, encontrando que la sustitución parcial del Mo por el W produce fases amorfas, las cuales al reducirse y sulfurarse generan catalizadores con actividades catalíticas altas. De este trabajo surgió el primer catalizador trimetálico no soportado llamado NEBULA, el cual presenta tres veces más actividad que los tradicionalmente utilizados en la industria.

A pesar de los grandes avances obtenidos con las modificaciones realizadas a los catalizadores convencionales, estos no han sido lo suficientemente activos y selectivos para enfrentar las exigencias futuras que se imponen a los combustibles en cuanto al contenido de aromáticos y azufre.

Por lo citado anteriormente y en base a los resultados reportados por diferentes grupos de investigación sobre el uso de los soportes de Al_2O_3 y TiO_2 ; así como sus óxidos mixtos en catalizadores para HDS, en el presente trabajo de investigación se plantea la síntesis de catalizadores trimetálicos, similares al catalizador NEBULA sintetizado por Soled y col [8], soportado en un óxido mixto de Al-Ti, estudiando la influencia que produce la concentración de promotor (Ni) en su estructura, así como el método de síntesis.

1.2. OBJETIVOS

1.2.1. Objetivo general

Estudiar el efecto que produce la concentración del promotor (Ni) en la actividad catalítica de catalizadores trimetálicos soportados en un óxido mixto de aluminio titanio, además de la influencia del método de síntesis.

1.2.2. Objetivos particulares

- Estudiar el efecto que produce la composición del Ni en catalizadores trimetálicos soportados de Ni, Mo y W a partir de sus tiosales (tiomolibdato de amonio y tiotungstato de amonio), variando la relación atómica $R = \text{Ni}/[\text{Ni} + (\text{Ni} + \text{Mo} + \text{W})]$.
- Estudiar la influencia del método de incorporación de los metales Mo, W y Ni, utilizando el método de co-impregnación sobre el óxido mixto y mediante la técnica gelación *in situ*.
- Analizar el efecto que produce el método de activación de los materiales, para lo cual se utilizaran tres métodos: reducción con $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$, con flujo de N_2 y activación *in-situ* durante la reacción de Hidrodesulfuración (HDS).
- Evaluar la actividad catalítica de los materiales en la reacción de hidrodesulfuración utilizando como molécula modelo al dibenzotiofeno (DBT).
- Determinar las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores por medio de las técnicas de caracterización de difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), Análisis Químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva o EDS por sus siglas en inglés y determinación de área superficial por el método BET.

1.3. Hipótesis

De acuerdo a lo reportado en la literatura por diferentes grupos de investigación para catalizadores destinados a hidrotratamiento, las propiedades dependen de la composición, el método de síntesis y tratamientos térmicos involucrados. De tal forma, es posible creer que si se encuentran las relaciones óptimas de concentración entre metales activos y promotor pueden obtenerse materiales con mayor sinergismo, lo cual permitiría mayor remoción de azufre de las fracciones del petróleo, por lo cual se pretende realizar un estudio de la influencia que provoca el promotor en la estructura del catalizador, el método de preparación y la forma de activación, tomando como referencia la relación atómica del catalizador.

1.4. Planteamiento del problema

En la actualidad, los catalizadores empleados en los procesos de hidrotratamiento para la refinación de las fracciones de petróleo no cumplen con los requerimientos que la industria petrolera necesita para obtener combustibles libres de contaminantes como el azufre. Debido a esto y con el objetivo de crear nuevos materiales catalíticos con una mayor efectividad y un periodo de vida más largo, se plantea la síntesis de materiales trimetálicos de Ni, Mo y W soportados sobre un óxido de aluminio-titanio.

Se tienen pocos reportes de este tipo de materiales, sin embargo, desde hace tiempo se han desarrollado catalizadores bimetálicos Ni-Mo y Co-Mo soportados en alúmina que son de gran interés para uso industrial. Por otra parte, el uso de TiO_2 incorporado a la Al_2O_3 , recientemente ha atraído la atención, no solo en reacciones fotocatalíticas, también se ha comprobado que la mezcla de estos dos óxidos dan como resultado un soporte muy prometedor para la incorporación de especies activas y promotores, ya que incrementa la actividad catalítica y el grado de sulfuración de las especies de tungsteno y molibdeno, en este caso. Aunado a esto, con la síntesis de materiales trimetálicos propuesta, se busca obtener catalizadores con especies activas homogéneamente distribuidas sobre la mezcla de óxidos, que exhiban un incremento en la actividad catalítica y sean competitivos con el catalizador másico NEBULA.

Se propuso el proceso sol-gel para la síntesis del soporte por ser un método sencillo, práctico, económico y que no requiere de equipo muy sofisticado, y lo más importante es que se logra obtener materiales con alto grado de homogeneidad. Para la incorporación de los metales se propuso el método de co-impregnación y el método de gelación *in-situ*.

CAPITULO II

MARCO TEÓRICO

2.1. GENERALIDADES

El petróleo ("aceite de piedra") es y ha sido desde su descubrimiento, el energético más importante en la historia de la humanidad. Desde la antigüedad el petróleo aparecía de forma natural en ciertas regiones terrestres, por ejemplo en los países de Medio Oriente. Hace aproximadamente 6,000 años, los asirios y babilonios lo usaban para pegar ladrillos y piedras; los egipcios, para engrasar pieles; y las tribus precolombinas de México pintaron esculturas con él. El petróleo es una mezcla compleja no homogénea de hidrocarburos. Puede presentar gran variación en diversos parámetros como: color, densidad, gravedad, viscosidad, capacidad calórica, etc. (desde amarillentos y líquidos a negros y viscosos). Es un recurso natural no renovable, y actualmente también es la principal fuente de energía en los países desarrollados y en vías de desarrollo. El petróleo puede presentarse asociado con gas natural, en yacimientos que han estado enterrados durante millones de años, cubiertos por estratos superiores de la corteza terrestre.

Los hidrocarburos presentes en el petróleo, son compuestos de hidrógeno y carbono, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, y pueden contener cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno, así como cantidades variables de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos. También puede contener sales y agua en emulsión o libre y sus componentes útiles se obtienen por procesos de refinación. Los componentes no deseados son el azufre, oxígeno, nitrógeno, metales, agua y sales, compuestos que pueden eliminarse mediante procesos físico-químicos. De acuerdo con su densidad, el petróleo puede ser clasificado en liviano, medio, pesado y extra pesado. Cuanto más ligero es un crudo, mayor es su grado API. Los valores del peso específico relativo en grados API para los crudos normales oscilan de 5 a 60 API. En

general, los crudos ligeros poseen un peso específico elevado en grados API [9], baja viscosidad, escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse, éstas características son de manera inversa en los crudos pesados.

La formula usada para calcular la densidad en grados API es la siguiente:

$$^{\circ} \text{API} = (141.5/\text{GE a } 60^{\circ} \text{ F}) - 131.5 \quad (2.1)$$

Donde GE es la gravedad específica de la muestra y se expresa como:

$$\text{GE} = \rho_{\text{muestra}} / \rho_{\text{agua}} \quad (2.2)$$

60° F (15.5° C) es el valor estándar de temperatura a la cual se mide densidad del agua pura.

La combustión de los productos derivados del petróleo produce residuos como; partículas, CO₂, SO_x (óxidos de azufre), NO_x (óxidos de nitrógeno), etc. Los cuales son causantes de la contaminación atmosférica, que es uno de los principales factores de riesgo a los que se enfrentan los habitantes de grandes ciudades. Y si bien se han emprendido acciones para controlar y reducir las emisiones de algunas fuentes, aún persisten en el aire altas concentraciones de contaminantes. De acuerdo a estudios realizados, los vehículos automotores contribuyen con más del 90% de las emisiones, en su gran mayoría son provenientes de los automotores de diesel, motivo por el cual las estrategias ambientales están dirigidas en su mayoría a ese sector.

La Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales (Semarnat) ha dado a conocer las modificaciones a la Norma Oficial Mexicana NOM-086, con la finalidad de disminuir la cantidad de azufre en los hidrocarburos a niveles similares propuestos en países desarrollados y alcanzar el rango de los que se producen en el mundo [1]. Es aquí donde la industria petrolera centra su interés para desarrollar tecnologías nuevas y mejores, que permitan obtener combustibles más limpios, con ayuda de los procesos de hidrotreatmento (HDT) y los materiales catalíticos.

2.2. ASPECTOS GENERALES DE LA CATÁLISIS

La humanidad ha usado catalizadores desde hace más de 2,000 años. Los primeros catalizadores de que se tiene conocimiento se usaron en la elaboración de vino, queso y pan. Se observó que era necesario añadir pequeñas cantidades del lote anterior para elaborar un nuevo lote. Sin embargo, no fue sino hasta 1835 que Berzelius sugirió que pequeñas cantidades de una sustancia ajena podían afectar considerablemente el curso de las reacciones químicas. Esta misteriosa fuerza atribuida a la sustancia se llamo "catalítica". En 1884, Ostwald expandió la explicación de Berzelius diciendo que los catalizadores eran sustancias que modifican la velocidad de las reacciones químicas sin consumirse. En los más de 150 años transcurridos desde los trabajos de Berzelius, los catalizadores han llegado a desempeñar un papel económico muy importante en el mercado mundial con aplicaciones principalmente en la refinación del petróleo y la producción de sustancias químicas.

Cuando hablamos de catálisis, nos referimos al proceso a través del cual se modifica la velocidad de una reacción química, a causa de la presencia de catalizadores, los cuales se convierten en parte del sistema de reacción. En función de la naturaleza química del medio reaccionante, el número de fases presentes y de la química implicada, la catálisis se puede clasificar en catálisis homogénea, catálisis heterogénea y catálisis enzimática. La *catálisis homogénea* se refiere a procesos en los que el catalizador está en solución por lo menos con uno de los reactivos, mientras que en un proceso *catalítico heterogéneo* intervienen mas de una fase; por lo regular el catalizador es un sólido y los reactivos y productos están en forma líquida o gaseosa, ocurriendo la reacción catalítica heterogénea en la interfase fluido-sólido [10].

El desarrollo y uso de catalizadores es una parte importante de la búsqueda constante de nuevas formas de incrementar el rendimiento de un producto y la selectividad de las reacciones químicas.

De manera empírica se ha definido a un *catalizador* como aquella especie que no participa en la reacción y que adicionada al sistema en cantidades muy pequeñas cambia la velocidad de ésta, sin embargo, esta definición no es del todo correcta ya que existen procesos de interacción entre el catalizador y los reactivos los cuales pueden modificar las propiedades del catalizador [10,11]. Las características generales de los catalizadores pueden resumirse como sigue:

- 1.- Un catalizador acelera algunas reacciones al proporcionar otros mecanismos para la formación de productos, siendo la energía de activación de cada etapa catalítica, inferior a la de la reacción homogénea.
- 2.- En el ciclo de la reacción, los sitios activos son ocupados por lo menos con uno de los reactivos para llevar a cabo la reacción y formar productos, posteriormente este sitio es liberado pudiéndose incorporar otro reactivo para volver a llevar a cabo la reacción.
- 3.- Por lo general, se requieren pequeñas cantidades de un catalizador para formar grandes cantidades del producto.
- 4.- La conversión de equilibrio no es alterada por la presencia del catalizador.
- 5.- El catalizador afecta radicalmente la selectividad.

2.2.1. Propiedades de los catalizadores

Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, el área de interfase es una de las características más importantes para alcanzar la velocidad de reacción deseada. En el caso de muchos catalizadores, esta área se debe a su estructura porosa; el sólido contiene muchos poros finos, y la superficie de esos poros proporciona el área que se necesita para observar una velocidad de reacción elevada. Un catalizador que tiene área extensa gracias a sus poros se denomina catalizador poroso. A veces los poros son tan pequeños que dejan entrar moléculas pequeñas, pero bloquean el paso a las grandes. Este tipo de materiales porosos se denominan tamices moleculares y se pueden derivar de sustancias naturales como

ciertas arcillas y zeolitas, estas mallas pueden ser la base de catalizadores muy selectivos. Sin embargo, no todos los catalizadores necesitan la superficie extensa que ofrece una estructura porosa, algunos son tan activos que no se justifica el esfuerzo necesario para crear un catalizador poroso.

En algunos casos, un catalizador consiste de diminutas partículas de un material activo disperso en una sustancia menos activa, llamada soporte; el material activo suele ser un metal puro o una aleación. Estos catalizadores se denominan **catalizadores soportados** para distinguirlos de los no soportados o másicos y suelen contener sustancias llamadas promotores, que incrementan la actividad catalítica.

2.2.2. Constituyentes de un catalizador

AGENTE ACTIVO

El agente activo del catalizador es el constituyente primario de la función catalítica y este incluye metales, semiconductores y aislantes. El tipo de conductividad eléctrica clasifica los componentes activos. Ambas propiedades: conductividad eléctrica y catalítica, dependen de las configuraciones atómicas y electrónicas, aunque no exista relación entre ellas.

SOPORTE

En el caso de catalizadores soportados esta parte es esencial ya que es aquí donde estará depositado tanto el agente activo como el promotor. El soporte o también llamado Carrier es un sólido poroso con área superficial total alta (externa e interna), que proporciona una alta área superficial para el componente activo. El soporte también proporciona al catalizador el cuerpo, la resistencia mecánica y en algunas instancias éste participa en la actividad catalítica. Los soportes más ampliamente usados incluyen: Alúmina, sílica gel, carbón activado, zeolitas, carburo de silicio, titanía magnesia y varios silicatos.

PROMOTOR

Los promotores son sustancias adicionadas para incrementar las funciones físicas y químicas del catalizador. Aunque los promotores son adicionados en cantidades muy pequeñas, su elección en ocasiones es decisiva para las propiedades de un catalizador. Los promotores pueden ser incorporados en el catalizador en alguna etapa del procesamiento químico de los constituyentes del catalizador. En algunos casos los promotores son adicionados durante el curso de la reacción.

2.2.3. Desactivación de catalizadores

La desactivación de un catalizador se nota cuando la velocidad de reacción disminuye considerablemente o pierde selectividad. La actividad catalítica de un material cambia en función del tiempo que ha estado expuesto a los reactivos. La pérdida de actividad o desactivación puede ser rápida o lenta, reversible o irreversible, sin embargo, no es fácil clasificar la desactivación de catalizadores, ya que un mismo catalizador puede exhibir varios tipos de desactivación. En 1986 Smith propuso una clasificación para la desactivación catalítica [10,11]:

- *Quimisorción de venenos.* Se presenta cuando hay moléculas que se adsorben fuertemente a los sitios activos, impidiendo que sean utilizados para la reacción deseada. Esta desactivación puede alcanzar el equilibrio, como en el caso de adsorción de S durante reacciones de hidrodesulfuración.
- *Depósito de otros elementos catalíticos.* Este tipo de pérdida en la actividad se presenta cuando otros materiales, por ejemplo metales, se depositan en la superficie del soporte del catalizador y comienzan a cambiar la selectividad del sistema reaccionante. Por ejemplo, el caso del Ni en el proceso de desintegración catalítica (FCC), el cual favorece las reacciones de deshidrogenación.

- *Desestabilización.* En algunos sistemas catalíticos, la presencia de sustancias altamente reactivas puede hacer que la estructura sólida del catalizador cambie.
- *Obstrucción.* Cuando se forma un compuesto que bloquea el acceso a los poros del soporte del catalizador, se observa una pérdida de actividad. Este es el caso de la formación de coque durante las reacciones de desintegración catalítica (FCC).
- *Desnaturalización.* Es el proceso que afecta a las enzimas, catalizadores biológicos, cuando se les expone a medios agresivos, ya sea por temperatura, concentración de compuestos tóxicos, etc.
- *Sinterización.* También llamada envejecimiento, es la pérdida de la actividad catalítica debido a la pérdida de área superficial activa como resultado de la exposición prolongada a temperaturas elevadas en fases gaseosas. Cabe mencionar que la pérdida de área superficial activa podría suceder también por aglomeración de cristales y crecimiento de los metales depositados en el soporte, o por la obstrucción de los poros del catalizador.

2.3. PROCESOS CATALÍTICOS EN LA INDUSTRIA DE REFINACIÓN

El objetivo de los procesos catalíticos es modificar las fracciones de petróleo para la obtención de productos acordes en cantidad y calidad con los requisitos del mercado. Dichos procesos catalíticos se clasifican de la siguiente manera:

- *Desintegración,* este proceso permite la transformación de las moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica.
- *Reformación catalítica,* a través de la cual se logra la deshidrogenación y deshidroisomerización de naftenos, el hidrocraqueo y la deshidrogenación de

las parafinas, así como la hidrogenación de olefinas y la hidrosulfuración. El resultado es un hidrocarburo muy rico en aromáticos y por lo tanto, con un alto octanaje.

- *Hidrotratamientos*, tienen como finalidad la eliminación de las impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a moléculas del petróleo. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel soportados en alúmina de transición.
- *Hidrogenación-deshidrogenación*, estos se utilizan generalmente para la obtención de olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.
- *Oxidación*, se utiliza principalmente para transformar las olefinas y aromáticos en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos, óxidos con gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tienen la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente.
- *Alquilación*, se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. Los catalizadores más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico.

2.3.1. Procesos de hidrotratamiento

La protección ambiental contra las emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso como combustibles. Entre los procesos de refinación se encuentra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción de crudo con hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (presión alta entre 20-200 bar y temperatura entre 300K y 700K). Esta tecnología de hidroprocesamiento fue desarrollada alrededor de 1920 en Alemania para hidrogenación de gas y sus derivados y es uno de los procesos catalíticos más importantes en la industria del petróleo en cuanto a consumo de catalizadores se refiere.

En HDT principalmente se llevan a cabo reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de enlaces carbono-heteroátomo (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrodesaromatización (HDA), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrodesintegración (HCK) [2-4]. La HDS de las fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia en la industria del petróleo para producir combustibles limpios y es en el cual se basa el desarrollo de este proyecto.

2.3.2. Proceso de hidrodesulfuración

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso destinado a eliminar azufre (que se considera una impureza contaminante) que se encuentre en el combustible, utilizando hidrógeno, presión y temperatura altas, y un catalizador.

Generalmente, tanto el proceso de HDS como el de HDN son utilizados para proteger a los catalizadores en procesos posteriores de refinación, ya que se reduce el contenido de átomos de S y N que pueden destruir sitios activos por envenenamiento, además de reducir el contenido de NOx y SOx que se generarían por la combustión de esos productos. El proceso de HDS puede clasificarse de la siguiente manera:

a) Procesos clásicos de desulfuración química

Estos permiten la desulfuración de los productos ligeros: gases, naftas, disolventes y kerosenos; dichos procesos disminuyen el contenido en azufre o la corrosividad debido a ciertos compuestos sulfurados y son los siguientes:

- Lavado de los gases con disoluciones de aminas: el proceso Girbotol emplea una solución acuosa de dietanolamina al 20-30% que extrae el H₂S y los mercaptanos ligeros.

- Endulzamiento de naftas y keroseno utilizando oxidantes tales como el plumbito de sodio, el cloruro de cobre o los hipocloritos; estos transforman los mercaptanos ácidos en disulfuros o polisulfuros neutros.
- Tratamiento con ácido sulfúrico de naftas pesadas y kerosenos con alta concentración de azufre. El ácido sulfúrico concentrado por encima de 93% ataca a la mayor parte de las moléculas que poseen átomos de azufre, así como a los aromáticos y olefinas. En los productos más pesados, la acción del ácido genera la decoloración de los aceites por extracción de las materias asfálticas.

b) Tratamientos con hidrógeno

Generalmente estos procesos se llevan a cabo a temperatura entre 350°C y 400°C y presiones de 25 a 40 atm; en presencia de catalizadores del tipo cobalto-molibdeno, cuya finalidad es generar una hidrogenación suave y selectiva. Las moléculas azufradas presentes en los crudos se destruyen en el siguiente orden: mercaptanos>sulfuros>polisulfuros>compuestos tiofénicos, dependiendo de su carácter refractario.

El azufre es liberado en forma de ácido sulfhídrico, mientras que la parte hidrocarbonada de la molécula se hidrogena. Esta desintegración hidrogenante produce algunas moléculas ligeras contaminadas con H₂S, que se recuperan previamente a la extracción del H₂S. Además del efecto desulfurante, el tratamiento con hidrógeno admite incrementar la estabilidad del producto por saturación de los hidrocarburos olefínicos. La generalización de estos procesos de desulfuración catalítica a todos los productos, determina de manera necesaria, la existencia de una unidad de producción de hidrógeno para completar la producción de este elemento en la unidad de reformado catalítico.

2.3.3. Compuestos organosulfurados y su reactividad

El petróleo contiene gran variedad de compuestos organosulfurados, los cuales se clasifican generalmente en dos tipos: de cadena lineal y heterocíclicos. Dentro de los compuestos de cadena lineal encontramos tioles como los mercaptanos (RSH), sulfuros (RSR) y disulfuros (RSSR) [12], los heterocíclicos son principalmente compuestos de varios tiofenos compuestos con uno o varios anillos y sus alquil o aril sustitutos como se muestra en la Figura 2.1.

Las reacciones que comprende el hidrotratamiento presentan determinada dificultad en base al carácter refractario de las moléculas presentes durante el proceso. Entre más compleja es una molécula es menos reactiva y por lo tanto se dice que es mas refractaria. En base a lo anterior, se dice que la reactividad de HDS de estos compuestos presentes en el petróleo (figura 2.1) puede cambiar dependiendo de dicho carácter refractario, como es el caso del dibenzotiofeno (DBT), sin embargo, aunado a esto se sabe que dependiendo de las condiciones de reacción y el uso de catalizadores, esta reactividad también puede cambiar.

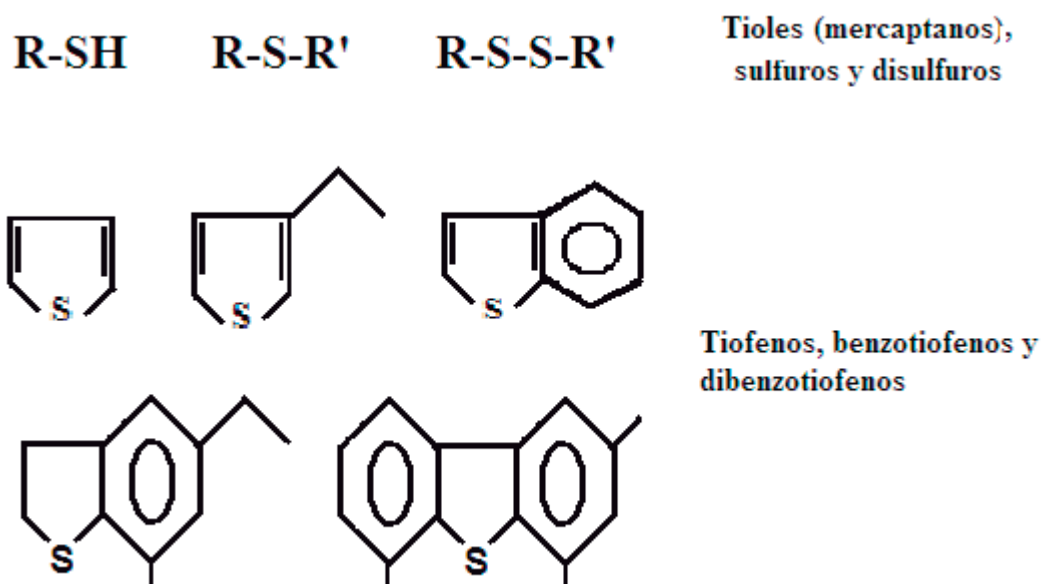


Figura 2.1. Compuestos sulfurados presentes en el petróleo [12].

2.3.4. Mecanismo de reacción del dibenzotiofeno.

La reactividad de los compuestos presentes en el petróleo en la HDS, puede cambiar dependiendo de las condiciones de reacción y de los catalizadores utilizados, esta disminuye de acuerdo con el número de anillos de los compuestos refractarios. EL DBT es uno de los compuestos sulfurados menos reactivos en fracciones de punto de ebullición intermedio de los crudos. La reacción de HDS generalmente se lleva a cabo mediante dos rutas paralelas: una es la hidrogenólisis directa de los tiofenos llamada ruta de desulfuración directa (DSD), sin la hidrogenación de un anillo aromático y el otro es la remoción de azufre después de la hidrogenación del anillo aromático llamada HYD, como se observa en la Figura 2.2 En el primer caso, el DBT es directamente desulfurado para dar bifenilo (BF), en el segundo caso se presenta una hidrogenación del DBT obteniendo tetrahidrodibenzotiofeno como compuesto intermediario para finalmente obtener ciclohexilbenceno (CHB) [13]. Durante la reacción de HDS se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un inhibidor fuerte para la hidrogenólisis pero no es un inhibidor para la hidrogenación en muchos casos, además un buen catalizador tendrá la habilidad para regenerar los sitios activos durante el proceso [14].

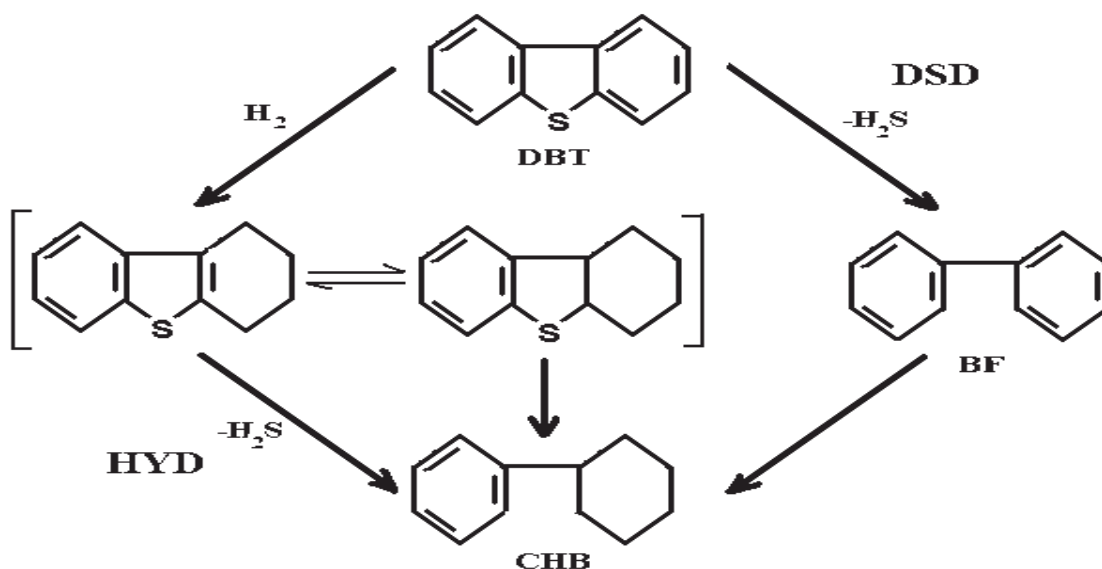


Figura 2.2. Rutas de reacción propuestas para HDS del DBT [14].

2.4. CATALIZADORES PARA HIDRODESULFURACIÓN

Entre los catalizadores industriales más utilizados se encuentran los sulfuros de Molibdeno y Tungsteno promovidos por el níquel o cobalto soportados en alúmina, estos catalizadores compuestos por sulfuros de metales de transición (TMS) forman un grupo de materiales muy importante en la industria del petróleo, ya que exhiben propiedades interesantes, estos son los únicos catalizadores capaces de remover azufre, en presencia de grandes cantidades de hidrógeno, de moléculas orgánicas heterocíclicas como el tiofeno, el benzotiofeno y el dibenzotiofeno a través de los llamados procesos de hidrodesulfuración (HDS).

Los primeros catalizadores para HDS fueron sistemas monometálicos, más tarde y aún en la actualidad se siguen desarrollando sistemas bimetálicos y recientemente Soled y colaboradores [8] fueron los primeros en sintetizar catalizadores trimetálicos de Ni-Mo-W (NEBULA), el cual es tres veces más activo que los convencionalmente usados en la industria. A raíz de esto, diversos grupos de investigación han venido desarrollando nuevos materiales catalíticos empleando diferentes precursores o haciendo modificaciones en los soportes utilizados como los óxidos de TiO_2 con Al_2O_3 .

Nava y colaboradores [15] reportan trabajos realizados en la preparación de precursores alquil Ni-Mo-W por activación *in-situ* durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno. Dichos materiales al parecer son muy compactos y con estructura pobremente cristalina, con alta área específica ($194.1 \text{ m}^2/\text{gr}$) y diámetro promedio de poro de $10 - 40 \text{ \AA}$.

Jorge Ramírez y col. [16] trabajaron en el hidrotratamiento del crudo maya utilizando catalizadores Ni-Mo y Ni-W soportados sobre $TiO_2-Al_2O_3$, en los cuales se encontró que la forma o método de incorporar el TiO_2 juega un papel importante en el catalizador. Uno de estos métodos de incorporación permite la formación de grupos Ti-O-Al, otro es por adición del TiO_2 a la alúmina que permite la formación de estructuras de TiO_2 sobre la superficie, siendo más efectiva esta última forma de

incorporación. En este trabajo se reportó que la incorporación de titanio en el soporte incrementa la reducibilidad y sulfidabilidad de las especies de tungsteno, además, la incorporación de Ni como promotor también influye en el incremento de la reducibilidad de las especies.

R. Huirache –Acuña y col. [17] sintetizaron catalizadores de Ni-Mo-W no soportados por la descomposición *ex-situ* de precursores trimetálicos. Los catalizadores obtenidos presentan áreas específicas bajas (alrededor de $11.3\text{m}^2/\text{gr.}$), cristalinidad pobre y estructuras desordenadas. En su trabajo concluyeron que la activación de tiometalatos por el método *ex-situ* se generan catalizadores de NiMoWS, la naturaleza de los grupos alquil influye en el área superficial específica, lo cual influye a su vez en la selectividad y actividad catalítica de estos materiales.

2.4.1. Estructura y comportamiento de los sulfuros de Mo y W

Los sulfuros MoS_2 y WS_2 pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de láminas, cada lámina esta compuesta de hojas de átomos de molibdeno y hojas de átomos de azufre tipo sándwich, con enlace principalmente covalente entre ellos, mientras que entre las capas el enlace principalmente es de tipo Van der Waals [13, 18-20]. El staking o apilamiento de las capas de azufre es de tipo hexagonal o rómbico, y los defectos estructurales son comunes.

La estructura de los catalizadores sulfurados depende esencialmente de los óxidos precursores y del procedimiento de activación. De igual manera, depende de algunos parámetros de adición de los metales como el procedimiento de impregnación, la cantidad del metal o metales, los tratamientos térmicos involucrados, condiciones de sulfuración, etc.

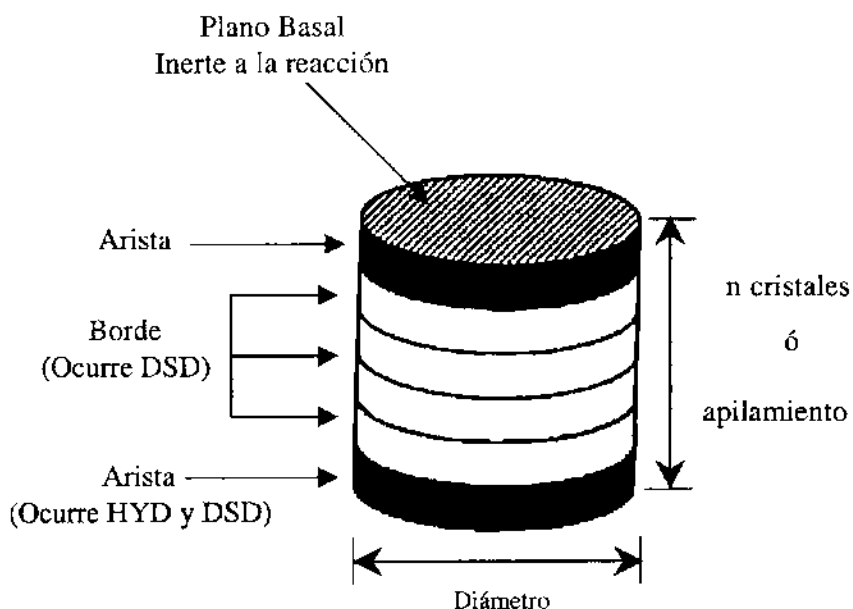


Figura 2.3. Modelo *arista-borde* propuesto para un monocristal de MoS₂ [4].

La Figura 2.3, muestra un modelo propuesto para un monocristal de MoS₂, en el cual la superficie que se encuentra mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales se encuentran fuertemente unidos por fuerzas de Van der Waals con distancia entre láminas de WS₂ de 6.15 angstrom [21]. Este modelo fue propuesto por Chianelli y col. [22] al que llamaron "arista-borde" para n capas de sulfuro de metal, en el cual se sugiere que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS, se supone la existencia de dos tipos de sitios activos: los llamados "sitios arista", situados en las capas exteriores adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante, en los cuales puede ocurrir tanto la hidrogenación (HYD) como la desulfuración directa (DSD) y los "sitios borde" que se encuentran entre los "sitios arista", los cuales no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

Este modelo plantea que, el porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de estos, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de WS₂ en la dirección 002, ya que este se encuentra

relacionado con la selectividad y actividad. Una característica importante de la estructura de los sulfuros de metal de transición para HDS es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en la estructura.

2.4.2. Modelos estructurales de los catalizadores.

Para entender el mecanismo de reacción en el proceso de hidrodesulfuración e hidrodesnitrogenación del dibenzotiofeno utilizando un catalizador trimetálico de Ni-Mo-W másico o soportado en $Al_2O_3-TiO_2$ necesitamos hacer referencia a la estructura del catalizador, para lo cual nos basaremos en algunos de los modelos estructurales propuestos para catalizadores soportados y no soportados.

a) Modelo de la monocapa

Este primer modelo detallado de la estructura de un catalizador CoMo/ Al_2O_3 fue desarrollado por Sohuit y Coworkers [23]. En el estado calcinado se supuso que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se supuso que fue vía puentes de oxígeno resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Fue propuesto que la incorporación de los iones Mo compensado por muna capa superficial de iones O^{2-} en la parte superior de la monocapa. Se supuso que el cobalto presente estaba en la superficie de la alúmina en posiciones tetraedrales remplazando iones de aluminio. De acuerdo a este modelo, los iones S^{2-} remplazan a iones O^{2-} en la capa superficial hasta la sulfuración y debido al tamaño más grande de los iones de azufre, un máximo de un azufre por dos iones de oxígeno puede ser incorporado a la monocapa como se puede observar en la Figura 2.4.

b) Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo esta basado en las estructuras de MoS_2 y WS_2 , las cuales tienen un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo Mo(W) [18,24]. Estas consisten de placas, cada una de las cuales comprende un plano de átomos de Mo

o W tipo sándwich entre dos planos empacados cercanos tipo hexagonal de átomos de azufre. Se cree que los iones Co (Ni) están ocupando posiciones de intercalación octaedral con fuerzas de Van der Waals entre las placas (Figura 2.4).

c) Modelo de contacto sinérgico.

Este modelo fue propuesto por Delmon y col [26] y ha sido basado en molibdeno como MoS_2 . Debido a los problemas en la caracterización de catalizadores soportados, estudiaron catalizadores de cómo no soportados, los cuales exhiben efectos de promoción semejantes a los catalizadores soportados. En catalizadores no soportados se mostró la presencia de CoS_8 y MoS_2 y se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores soportados. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto entre las fases debido a la presencia de hidrógeno en CoS_8 y MoS_2 (Figura 2.4).

d) Modelo de decoración o modelo Co-Mo-S.

Este modelo fue desarrollado por Topsie y col. [26,27] al observar una fase Co-Mo-S en catalizadores de cómo identificada principalmente por espectroscopia Mossbauer, espectroscopia de absorción de rayos X y estudios de espectroscopia de infrarrojo. Estos resultados proporcionaron una descripción estructural detallada en la cual la fase Co-Mo-S mostró ser estructuras del tipo MoS_2 con los átomos del promotor localizados en los bordes de MoS_2 (Figura 2.4).

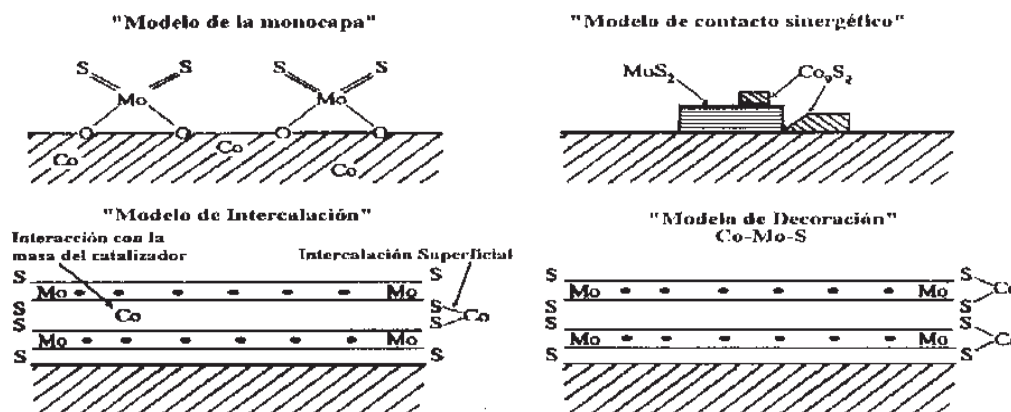


Figura 2.4. Modelos estructurales de los catalizadores [13].

2.4.3. Sinergismo entre los sulfuros de Mo y W

Cuando hablamos de efecto sinérgico nos referimos a la relación química que se da entre los sulfuros de metales, en este caso el Mo y W. Los catalizadores mixtos pueden ser mucho más activos que los conformados por componentes individuales, este efecto es observable en sistemas soportados y no soportados, independientemente del método de preparación y el procedimiento usado para la evaluación de la actividad catalítica [28]. Se ha encontrado que el sinergismo es mucho menor en los sistemas a base de tungsteno como Ni-W y Co-W que en los catalizadores que contienen molibdeno, esto cuando se usa como soporte la alúmina [29].

Se pueden distinguir dos tipos de sinergismo: el sinergismo textural y el sinergismo químico. El sinergismo textural es caracterizado por un incremento en el número de sitios activos con respecto a la mezcla de sulfuros individuales, así la reacción es catalizada en una forma paralela e independiente para ambos sitios. El sinergismo químico significa que el catalizador mixto contiene un nuevo tipo de sitios, los cuales no están presentes en los componentes individuales.

2.5. PREPARACION DE CATALIZADORES

Los procesos utilizados para la preparación de un catalizador dependen de factores tales como la química de los componentes del catalizador y los posibles precursores, la concentración de los materiales requeridos, la resistencia física y las condiciones de reacción del catalizador en uso [30]. Los catalizadores para HDS pueden ser preparados por comaceración [31], por precipitación homogénea de sulfuros [32] para catalizadores bimetálicos, o mediante impregnación de una fase activa en el soporte preparado previamente. Generalmente, el método más utilizado es por impregnación y puede llevarse a cabo mediante [13]:

- a) Llenado de poro (por humidificación o mojado incipiente).
- b) Adsorción de los metales por inundación del soporte en soluciones que contengan uno o más de los metales activos.

- c) Mediante mezclado por extrusión.

Los parámetros más importantes en la preparación de catalizadores por impregnación incluyen cantidad de metales, temperatura y atmósfera de calcinación, condiciones de sulfuración y método de activación.

2.5.1. Activación de los catalizadores

La descomposición térmica de los sulfuros de metales de transición (SMT) ha sido estudiada en diversos ambientes, tales como vacío, atmósfera de helio, de nitrógeno, bajo mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, sulfuro de hidrogeno o bajo condiciones de reacción *in-situ*. Se han realizado estudios de la temperatura de activación y se ha encontrado que el intervalo óptimo es entre 200° C y 500° C y más recomendable utilizar temperaturas entre 350° C y 400° C [33]. Se ha encontrado también que la descomposición más adecuada se obtiene con una mezcla estequiométrica de sulfuro de hidrogeno/hidrogeno [28], ya que con los gases inertes conducen a sulfuros no estequiométricos y con una corriente de hidrógeno en exceso se remueve gran cantidad de azufre del sólido.

La descomposición de tiosales $[(\text{NH}_4)_2\text{MS}_4, (\text{M}=\text{Mo},\text{W})]$, usadas como precursores para la síntesis de catalizadores para HDS, durante la etapa de activación se presenta en tres etapas:

1. *Eliminación de disulfuro de amonio*. Esta etapa se caracteriza por ser ligeramente endotérmica, se forma MS_3 , liberando amoniaco y ácido sulfhídrico en fase gaseosa, en el intervalo de temperatura de 200° C-300° C.
2. *Eliminación de azufre*. A diferencia de la primera etapa esta es notablemente exotérmica y ocurre entre los 350° C y 450° C, obteniéndose un disulfuro MS_2 altamente desordenado por la eliminación de azufre, o H_2S si existe exceso de hidrógeno.
3. *Acomodo y ordenación de cristales*. Esta etapa ocurre a temperaturas mayores a 500°C, sin pérdida de peso significativa e involucra un proceso de reacomodo de los cristales de MS_2 .

2.6. OXIDOS MIXTOS

Muchos métodos convencionales de preparación de catalizadores involucran varias etapas, debido a que los catalizadores más activos contienen más de un componente. En el caso de catalizadores soportados, es necesario la síntesis de un soporte, en este caso un óxido mixto, y después la introducción de los precursores metálicos. El método Sol-Gel, el cual se describe más adelante, es un método que permite la introducción de varios componentes en una sola etapa, la preparación de óxidos mixtos utilizando este método, ofrece excelente control de mezclado a causa de su capacidad para alterar la reactividad relativa del precursor. Cuando los precursores son similares no se tienen problemas, cuando no son semejantes es de esperarse en ocasiones un mal mezclado, sin embargo, esto se puede resolver utilizando un precursor que contenga un grupo “alcoxi” diferente, modificando la temperatura de síntesis, o dando una pre-hidrólisis al precursor menos reactivo [34-41].

Para los catalizadores preparados en este proyecto se utilizó una mezcla de óxidos u óxido mixto de aluminio-titanio, preparados por el método Sol-Gel según lo sugerido en [33], de manera que se pueda obtener una serie de nuevos catalizadores basados en níquel, molibdeno y tungsteno, soportados sobre la mezcla de óxidos.

2.6.1 Proceso Sol-Gel

A través del tiempo, este proceso ha comprobado ser un método muy eficiente para la obtención de películas delgadas, cristales y cerámicos, además de que recientemente este método ha recibido mucha atención para preparar materiales con propiedades interesantes para el área de la catálisis.

El proceso Sol-Gel es una técnica que involucra una serie de pasos, entre los cuales se encuentra la hidrólisis, para la formación de un Gel a partir de un Sol. Definiéndose como **Sol** aquella suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido, las cuales incrementan el peso molecular de las especies oxidadas al hidrolizarse y condensarse, que pueden llegar a unirse en una red tridimensional.

Gel se define como aquella sustancia que contiene una estructura sólida y definida que encapsula una fase líquida [34,42]. Los materiales resultantes de esta preparación pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de parámetros como la composición, los precursores y los tratamientos térmicos aplicados.

Cuando se utilizan alcóxidos metálicos como precursores (M(OR)), donde M es un metal y OR un alcóxido, las reacciones químicas involucradas son la hidrólisis y la policondensación, estas reacciones se producen simultáneamente y pueden ser incompletas si la cantidad de agua no es la necesaria estequiométricamente, las reacciones son las siguientes:

HIDRÓLISIS:



CONDENSACIÓN:



La hidrólisis ocurre cuando reacciona un alcóxido metálico (-MO-R) con agua (H₂O), ocurriendo que un ión hidroxilo (-OH) ataca al átomo metal (-M) formando un hidroximetal (M-OH). Dependiendo de la cantidad de catalizador y agua para que se lleve a cabo la reacción, la hidrólisis puede ser completa si todos los grupos -OR son remplazados por los -OH. Mientras que **la reacción de condensación** se lleva a efecto cuando interactúan un alcóxido (M-OR) con hidróxido metálico, o bien, dos hidróxidos metálicos (M-OH) para dar como producto un óxido metálico (M-O-M), liberándose una molécula de agua o de un alcohol [40].

El proceso Sol-Gel consta de varios pasos: mezclado, gelificación, envejecimiento, secado y sinterizado.

Mezclado

La posibilidad de diseñar materiales únicos es una de las características del proceso Sol-Gel, especialmente cuando se hace por polimerización de un compuesto metalorgánico para formar un Gel; la clave consiste en diseñar el monómero adecuado que forme las estructuras M-O-M. Los alcóxidos metálicos $M(OR)_n$, donde M es el metal y R un radical alquilo, cumplen este requisito. El precursor $M(OR)_n$ reacciona con el agua y se producen las reacciones de hidrólisis y condensación. El resultado final de las reacciones es una dispersión coloidal de partículas extremadamente pequeñas (1-2 nm) que forman finalmente una red tridimensional enredada del óxido inorgánico correspondiente.

La Hidrólisis y la condensación se pueden acelerar o frenar utilizando un catalizador ácido o base correspondiente. Para pHs bajos las partículas se agregan para formar estructuras poliméricas, mientras que a pHs altos las partículas aumentan de tamaño; este efecto se debe a la variación de la solubilidad con la curvatura de la superficie en función del pH. Dependiendo de la cantidad de agua presente, la reacción de hidrólisis puede completarse o detenerse cuando el metal está parcialmente hidrolizado. Después de la compleja operación de formación del sol, y gelificación, se forma un gel microporoso de superficie específica alta, constituido por partículas muy pequeñas (aprox. 2nm) [42].

Envejecimiento

A medida que pasa el tiempo de gelificación, la red sólida inmersa en el líquido continúa su evolución. Este proceso de envejecimiento consta de tres pasos: continuación de la polimerización, sinéresis y maduración. La polimerización de los grupos hidróxilo que no habían reaccionado aumenta la conectividad de la red; este proceso sucede a la par con un cierto encogimiento. La sinéresis es el encogimiento espontáneo e irreversible de la red gelificada como resultado de la expulsión del líquido de los poros. El líquido fluye a través de los poros de acuerdo con la ley de

Darcy, que establece que el flujo J es proporcional al gradiente de la presión del líquido (P_L).

$$J = -\frac{D}{\eta_L} \nabla P_L \quad (2.3)$$

donde η_L es la viscosidad del líquido y D es el coeficiente de permeabilidad.

Finalmente, la maduración se refiere al proceso de disolución y reprecipitación debido a las diferencias de solubilidad que hay entre superficies con distintas curvaturas. Este proceso no produce encogimiento alguno de la red pero influye en el fortalecimiento del gel, y depende de factores que afectan a la solubilidad, como la temperatura, pH, concentración y tipo de disolvente.

Secado

El gel obtenido necesita ser secado para remover el solvente, las condiciones de este paso son parámetros que afectan las características del producto Sol-Gel. El secado por evaporación convencional de un gel induce presión capilar asociada entre las fases líquido-vapor dentro de un poro. Dependiendo de las condiciones para extraer el solvente se pueden obtener productos como Xerogeles o Aerogeles entre los más comunes, además de Sonogeles (por ultrasonido), Vapogeles y Criogeles.

Los Aerogeles son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el solvente, son procesados por incremento de la temperatura y presión arriba del punto crítico. En el caso de los Xerogeles, estos se obtienen por evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada.

Sinterizado

Es un proceso de densificación de la red conducido por la energía interfacial. La red sólida se mueve por flujo viscoso o por difusión para eliminar la porosidad. En geles con gran superficie porosa, la fuerza que gobierna este proceso es suficientemente grande como para producir el sinterizado a temperaturas excepcionalmente bajas, donde los procesos de transporte son relativamente lentos. De hecho, la cinética de la densificación en los geles no es sencilla debido a los procesos de deshidroxilación y de relajación estructural [42].

2.7. TECNICAS DE CARACTERIZACION

2.7.1. Difracción de rayos X

La difracción de Rayos X (DRX) es muy utilizada para determinar el orden atómico o molecular de la materia. Esto se debe a que la longitud de onda de los rayos X es del mismo orden de magnitud que las distancias interatómicas y las distancias entre los diferentes planos cristalográficos. W. L. Bragg dio una sencilla explicación para los haces difractados de un cristal. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en diferentes direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos de cristal, aplicando la ley de Bragg,

$$\text{Sen}\theta = \lambda / 2d_{hkl}$$

donde el ángulo θ es la mitad del ángulo entre el haz difractado y la dirección original del haz, λ es la longitud de onda de los rayos X y d_{hkl} es la distancia interplanar entre los planos que causan el refuerzo constructivo del haz.

El método DRX no mide directamente las posiciones de los átomos individuales sino que mide las distancias entre planos de átomos. Para dos dimensiones se toma una

celda unitaria sencilla ABCD (Figura 2.5), determinando la distancia entre los planos paralelos que contienen AB y CD, y la distancia entre los planos paralelos que contiene AC y BD.

Cuando hay difracción, el haz de rayos X penetra por debajo de la superficie, así cuando llega a los átomos, estos reemiten la radiación con la misma longitud de onda. Pero si las radiaciones emitidas no están en fase, se anularán mutuamente y no habrá un rayo difractado. Si las radiaciones están en fase habrá un rayo, que para obtenerlo se debe tener una cierta relación entre el ángulo de incidencia, la longitud de onda de la radiación (λ) y la distancia interplanar (d) [43].

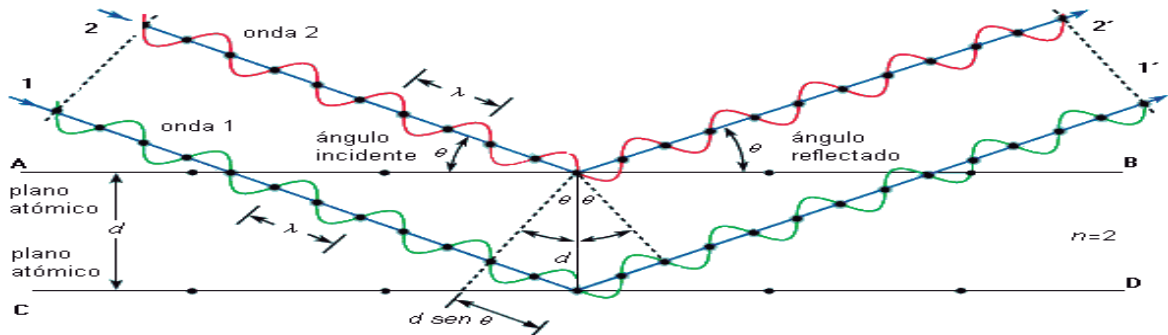


Figura 2.5. Difracción de rayos X por los planos de átomos.

Los rayos X son producidos cuando partículas eléctricamente cargadas, como electrones, con suficiente energía cinética son rápidamente desacelerados. Un tubo de rayos X tiene integrado una fuente de electrones (filamento de tungsteno o iridio-torio) y dos electrodos metálicos. En la parte trasera del cátodo, al cual se le hace un orificio, se coloca la fuente de electrones. Si existe alto voltaje, entre 10 kV y 60 kV, entre estos electrodos, entonces el electrón es acelerado rápidamente hacia el ánodo (target), donde este es golpeado por los electrones de alta velocidad. Los rayos X son producidos en el punto del impacto y radian en todas direcciones. Se estima que menos del 1% de la energía cinética electrónica total se transforma en rayos X.

2.7.2. Microscopia Electrónica de Barrido

Un microscopio, es básicamente, un sistema óptico que transforma un objeto en una imagen, la cual amplifica detalles característicos del objeto. Con el microscopio óptico se resuelven detalles del orden del micrón, mientras que con el microscopio electrónico se alcanzan a resolver objetos del orden de ángstroms (Å).

En el microscopio electrónico, un haz de electrones incide sobre una muestra y de la interacción de estos electrones con los átomos de la misma, surgen señales que son captadas por algún detector o bien, proyectadas directamente sobre una pantalla. Dentro de la familia de microscopios electrónicos, se encuentran el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio electrónico de barrido (MEB). Cada uno de ellos, permite el estudio de diferentes características de una muestra.

La microscopia electrónica de barrido (MEB) es una técnica instrumental que encuentra gran cantidad de aplicaciones en diversos campos de la ciencia y la tecnología. El equipo permite obtener imágenes de muestras tanto en alto vacío como bajo presión variable. El equipo está habilitado para obtener buenas imágenes a bajo potencial, lo que permite en algunos casos no tener que realizar pretratamiento de las muestras. El microscopio electrónico de barrido (MEB) ó *Scanning Electron Microscopy* (SEM) de sus siglas en inglés, es un microscopio que usa electrones en lugar de luz para formar una imagen. Tiene gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas con alta magnificación [44].

En el microscopio electrónico de barrido, la muestra es recubierta con una capa de metal delgado no conductor, y es barrida con electrones enviados desde un cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectado en una imagen de TV. Su resolución está entre 3nm y 20 nm, dependiendo del microscopio. Inventado en 1981 por Ernst Ruska, Gerd Binnig y Heinrich Rohrer,

permite una aproximación profunda al mundo atómico. Un esquema del MEB se muestra en la Figura 2.6.

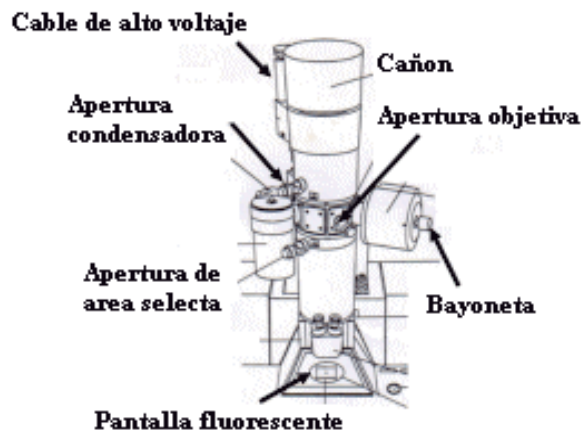


Figura 2.6. Esquema general de un Microscopio Electrónico de Barrido

En el microscopio electrónico de barrido, el haz electrónico atraviesa la columna y llega a la muestra. Un generador de barrido es el responsable de producir el movimiento del haz, de manera que se barra la muestra punto a punto. De la interacción entre los electrones incidentes con los átomos que componen la muestra se generan señales, las cuales pueden ser captadas con detectores adecuados para cada una de ellas. El detector capta una señal y la convierte en una señal electrónica que es proyectada en un tubo de rayos catódicos (CRT). Mediante el MEB se estudian:

1. Morfología superficial de minerales, catalizadores, etc.
2. Cambios morfológicos de materiales sometidos a tratamientos químicos.
3. Análisis de fases cristalinas.
4. Moléculas

2.7.3. Determinación del Área Superficial

El área superficial de un material es una propiedad de importancia fundamental para el control de velocidad de interacción química entre sólidos y gases o líquidos. La magnitud de esta área determina, por ejemplo, cuán satisfactoriamente un catalizador promueve una reacción química, o cuán efectivamente un absorbedor elimina un contaminante. El área superficial es toda el área útil para efectuarse la reacción incluyendo el área superficial de los poros así como la superficie exterior, esta área se debe a una estructura porosa en la mayoría de los catalizadores. Las partículas diminutas exhiben la mayor parte del área superficial y son, por tanto, mucho más reactivas. La mayoría de las partículas, además, tienen superficies bastante irregulares. Sus áreas pueden ser entonces mucho mayores que la de un cubo o esfera regular de dimensiones lineales comparables.

Para determinar el área superficial, es común utilizar el método de Braunuer, Emmett y Teller, el cual implica la determinación de la cantidad de un gas inerte, normalmente nitrógeno (N_2 como absorbato), requerido para formar una capa monomolecular sobre la superficie de una muestra a temperatura criogénica. El área de la muestra se calcula sumando el área conocida a ser ocupada por cada molécula de nitrógeno a esas condiciones.

Normalmente, las mediciones necesarias son llevadas a cabo utilizando una muestra evacuada encerrada en una cámara y enfriada en un baño de nitrógeno líquido al cual se admite la entrada de cantidades conocidas de nitrógeno gaseoso. La medición de la presión de gas y de los cambios de presión permite determinar el punto en el cual se forma la monocapa. Estos datos establecen también el volumen de gas que compone la monocapa, y en consecuencia el número de moléculas. Un cálculo directo da luego el área superficial de la muestra.

Cuando en un material, el área superficial y la estructura del poro son el objeto de interés, el procedimiento de investigación conduce a establecer lo que es una isoterma de adsorción o desorción. La isoterma de adsorción o desorción es una

medición de la cantidad molar de gas adsorbido o liberado a temperatura constante por la superficie del sólido. Por regla se ha establecido que la cantidad de gas adsorbido esta expresado como su volumen a condiciones estándar de temperatura y presión (0°C y 760 torr), mientras que la presión es expresada como una presión relativa, dada como la presión actual del gas P dividida por la presión de vapor P_0 del gas adsorbido.

Las isothermas de adsorción siguen generalmente una de los 6 tipos mostrados en la figura 2.7, los cuales están asociados con las características de los poros de los materiales. El tipo I corresponde a materiales que tienen poros extremadamente pequeños. Los tipos 2 y 4 son característicos de materiales que tienen poros relativamente grandes (mesoporos) y los tipos 3 y 5 es para los casos en que las moléculas adsorbidas, tienen una gran afinidad entre ellas y no por el sólido en análisis. La isoterma tipo 6, es indicativa de un sólido no poroso, con una superficie casi uniforme.

De acuerdo a la clasificación de la IUPAC, los poros pueden ser divididos en tres grupos:

- Macroporos (diámetro $>50\text{nm}$, 500 \AA)
- Mesoporos (diámetro entre 2nm y 50 nm , 20 \AA y 500 \AA)
- Microporos (diámetro $<2\text{nm}$, 20 \AA)

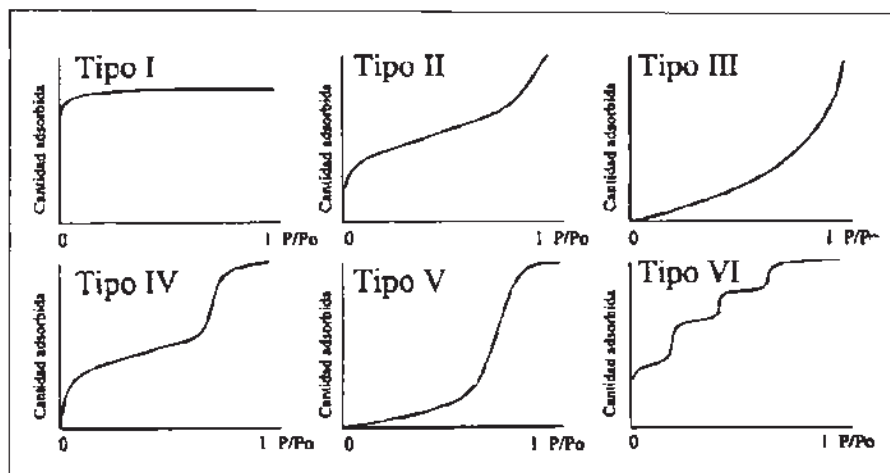


Figura 2.7. Tipos básicos de isothermas de adsorción de nitrógeno.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En el presente proyecto de tesis se prepararon catalizadores trimetálicos de sulfuros de molibdeno y tungsteno promovidos por níquel, usando como soporte un óxido mixto de aluminio-titanio, en los cuales se estudio:

- * La influencia de la concentración del promotor en las características del catalizador,
- * La influencia del método de preparación, empleando dos métodos de síntesis, la co-impregnación y gelación *in situ*, y
- * La atmósfera de activación de los mismos.

De tal manera que en este capitulo se reporta el procedimiento experimental usado para la síntesis de los catalizadores, las pruebas de actividad catalítica y los métodos de caracterización utilizados.

3.1 SÍNTESIS DE LOS CATALIZADORES

3.1.1. Síntesis del soporte (óxido mixto de aluminio-titanio)

La síntesis del soporte se realizó mediante el proceso Sol-Gel usando como precursores alcóxidos orgánicos (tri-sec-butóxido de aluminio y butóxido de titanio IV), con relación atómica de Titanio/aluminio de 5.7, el cual se obtuvo de la manera siguiente:

- 1.- En un vaso de precipitados se adicionaron 150 ml de isopropanol como solvente, con calentamiento a 60° C y agitación mecánica constante.

2.- Alcanzada la temperatura, se adicionó el butóxido de titanio (4.4 ml) y el tri-sec-butóxido de aluminio (20.5 ml) manteniendo la temperatura a 60° C y agitación mecánica constante durante una hora.

3.- Posteriormente, el sistema fue enfriado hasta temperatura de aproximadamente 3° C, una vez alcanzada esta temperatura se adicionó una solución de hidrólisis (3.8 ml) preparada con agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado a relación: 13: 8: 5: 0.5 (ml) respectivamente. Esta solución de hidrólisis fue adicionada por goteo manteniendo temperatura y agitación constante, hasta la formación del gel. Durante la adición de la solución de hidrólisis ocurren reacciones de hidrólisis y condensación, estas reacciones se presentan de la siguiente manera:

Hidrólisis



Condensación



De la misma manera para el butóxido de titanio IV:

Hidrólisis



Condensación



4.- Una vez formado el gel, la agitación se suspendió, y éste fue colocado en un congelador para ser envejecido por 24 horas a temperatura de aproximadamente -6° C, en esta etapa siguen ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación.

5.- Pasado el tiempo de envejecimiento, el gel fue retirado y secado a temperatura ambiente, exponiendo el material en un vidrio de reloj para permitir la evaporación lenta del solvente y agua, obteniéndose únicamente los sólidos como producto, éstos son los llamados Xerogeles.

6.- Posteriormente, el material seco fue calcinado a 500° C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 10° C/min bajo flujo de aire de 30 ml/min, este tratamiento es con la finalidad de obtener el óxido mixto, remover materia o residuos que quedaron durante la preparación final, además de darle estabilidad al soporte.

7.- Con la finalidad de darle uniformidad al tamaño de las partículas, el soporte obtenido fue tamizado en mallas número 25-40, para lo cual nos auxiliamos de una prensa, en la cual el polvo es prensado en forma de pastillas y posteriormente tamizado.

En la Figura 3.1 se presenta el diagrama general de los pasos para la preparación del soporte (óxido mixto de Al-Ti):

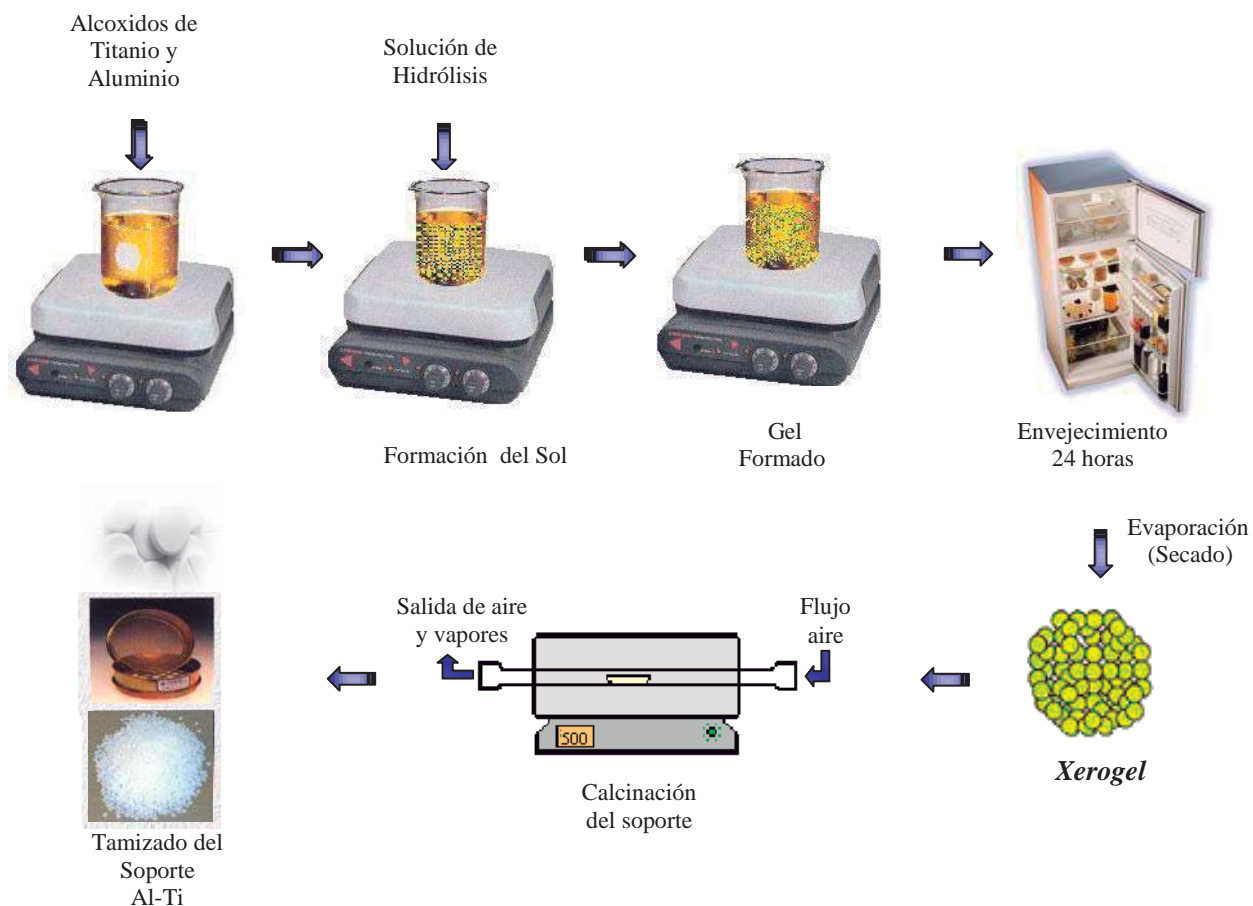


Figura 3.1. Diagrama experimental para la síntesis del soporte Al-Ti [33]

3.1.2. Síntesis de las tiosales de molibdeno y tungsteno

Síntesis de Tiotungstato de Amonio

El tiotungstato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ fue preparado en el laboratorio mediante burbujeo con H_2S en una solución de hidróxido de amonio (70 ml), agua (100ml) y metatungstato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}$ (20 grs). El burbujeo se realizó a 60°C durante el tiempo necesario para la formación de los cristales de la tiosal de color naranja (aproximadamente 6 horas). La reacción ocurre en dos etapas, en la primera etapa el NH_4OH reacciona con el H_2S de acuerdo a la siguiente reacción:



En la segunda etapa de reacción el sulfuro de amonio reacciona con el metatungstato de amonio como se muestra en la siguiente reacción:



El rendimiento de la reacción es aproximadamente del 50% de los cristales de $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$

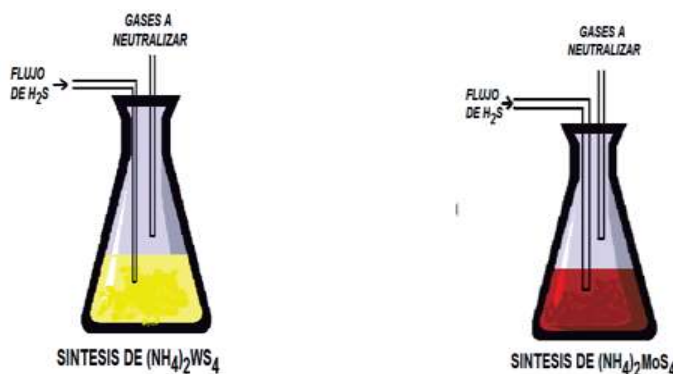


Figura 3.2. Diagrama de síntesis de las tiosales de Molibdeno y Tungsteno

Síntesis del Tiomolibdato de Amonio

El método de síntesis del Tiomolibdato de Amonio $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$ es muy parecido al empleado para la síntesis del Tiotungstato de Amonio. Una solución conteniendo hidróxido de amonio (150 ml), agua (45ml) y heptamolibdato de amonio hidratado $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (15 grs) se sometió a burbujeo con H_2S . El burbujeo se realizó a temperatura ambiente con tiempo necesario (aproximadamente 2.5 horas) para la formación y precipitación de los cristales de la tiosal de color rojo (Figura 3.2).

La reacción química que tiene lugar es la siguiente:



3.1.3. Preparación de catalizadores por co-impregnación

El tiotungstato de amonio (TTA), tiomolibdato de amonio (TMA) y el nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ fueron disueltos por separado en la cantidad mínima requerida de agua. Posteriormente estas soluciones fueron mezcladas para formar una solución oscura, finalmente esta última fue adicionada por impregnación hasta humidificación del soporte, la impregnación se realizó en etapas, después de cada etapa se dio un secado a 120°C durante dos horas (Figura 3.3). En estos catalizadores se varió la cantidad de promotor en las siguientes relaciones atómicas: $R = \text{Ni}/[\text{Ni} + (\text{W} + \text{Mo})]$ de 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1.0, manteniendo constante la relación atómica W:Mo a 1:1 y al 18% en peso.

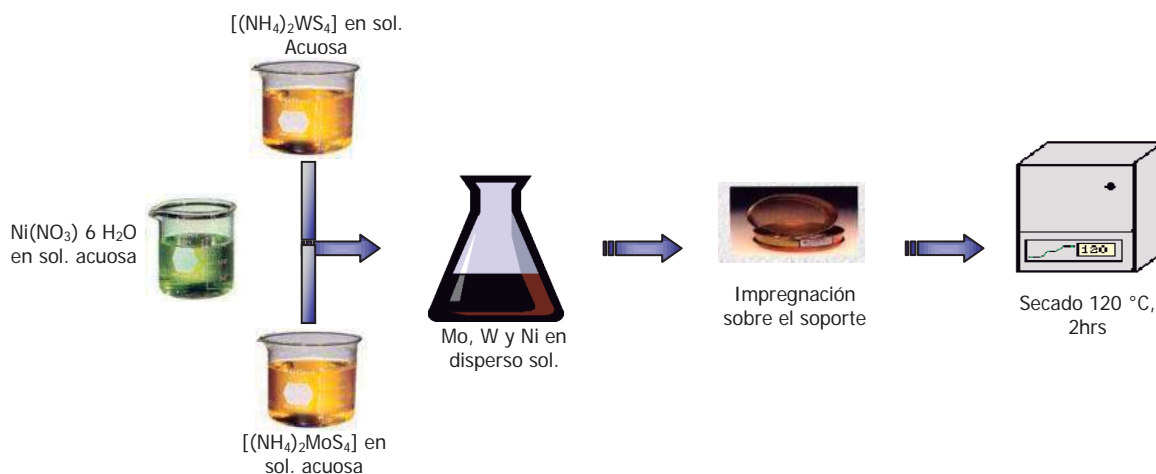


Figura 3.3. Diagrama experimental para la síntesis de los catalizadores por co-impregnación

3.1.4 Síntesis de catalizadores mediante gelación *in-situ*

En la preparación de estos catalizadores los metales fueron adicionados durante la etapa de gelación de los alcóxidos, cabe mencionar que de los resultados obtenidos de los catalizadores preparados por el método de co-impregnación, se seleccionó el

catalizador que exhibió los mejores resultados de actividad catalítica de HDS y sintetizarlo por este método, para tal propósito se realizó lo siguiente:

1.- En un vaso de precipitados se adicionaron 61.5 ml de isopropanol como solvente, con calentamiento a 60 °C y agitación mecánica constante. Alcanzada la temperatura se adicionó el butóxido de titanio (1.8 ml) y el tri-sec-butóxido de aluminio (8.405 ml) manteniendo la temperatura constante a 60° C y agitación mecánica constante durante una hora.

2.- Por otro lado, se disolvieron por separado el TMA $[(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4]$, el TTA $(\text{NH}_4)_2\text{WS}_4$ y el nitrato de níquel $[\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ en la cantidad mínima de agua destilada necesaria; una vez disueltos se mezclaron formando una solución oscura.

3.- La solución de los alcóxidos preparada en el punto uno y la mezcla de metales preparada en el punto dos fueron enfriadas por separado hasta aproximadamente 3° C, una vez alcanzada la temperatura se mezclaron ambas soluciones y junto con ellas se adicionó la solución de hidrólisis (1.64 ml), preparada con agua, isopropanol, etanol y ácido nítrico concentrado en una relación 13:8:5:0.5 (ml) respectivamente, manteniendo la agitación mecánica hasta la formación del gel.

4.- Una vez formado el gel, y siguiendo el mismo procedimiento mostrado en los pasos 4-7 de la síntesis del óxido mixto, el material fue envejecido por 24 horas a aproximadamente -6° C, secado al ambiente, calcinado a 500° C bajo flujo de aire y finalmente tamizado en mallas tamaño 25-40.

Es importante mencionar que por este método se prepararon cuatro catalizadores, en el primero solo se agregó parte de la solución de los metales a la mezcla de alcóxidos, el segundo contiene toda la solución de metales, en el tercer y cuarto material los alcóxidos fueron adicionados a la solución de los metales variando el tiempo de gelación, de un día y tres días respectivamente. Los materiales fueron etiquetados como INS A, INS B, INS C e INS D respectivamente.

3.2. ACTIVACIÓN DE LOS CATALIZADORES

Los materiales obtenidos por el método de co-impregnación y gelación *in situ*, fueron tratadas térmicamente bajo flujo de aire a 450° C durante 4 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 10° C/min. Posteriormente, los materiales fueron reducidos y activados bajo una mezcla de gases H₂S / H₂ (15% v/v) a 400° C durante 4 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 4° C / min. (Figura 3.4). Finalmente, el sistema fue enfriado hasta temperatura ambiente con flujo moderado de nitrógeno para evitar la posible oxidación. Las muestras fueron almacenadas bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior caracterización y evaluación catalítica en la reacción de hidrodesulfuración.

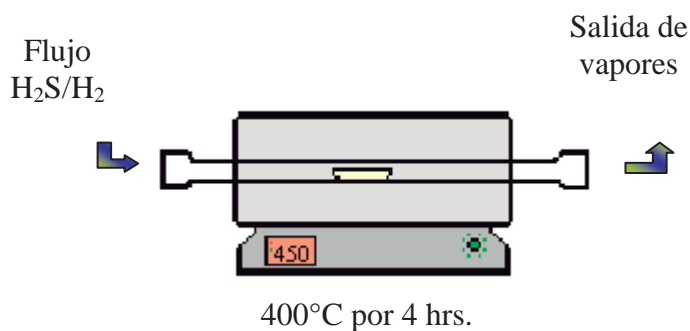


Figura 3.4. Diagrama experimental para la activación de los catalizadores.

Como se mencionó en el capítulo anterior, el método de activación es un parámetro de gran importancia en la preparación de catalizadores. De diversos procedimientos utilizados [4-9] se ha llegado a la conclusión de que la descomposición más adecuada para los sulfuros de metales de transición se obtiene con una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno. Como una manera de determinar si el método de activación influye de manera importante en los materiales trimetálicos preparados, de los materiales preparados por co-impregnación, se seleccionó el catalizador con la mejor relación atómica y fue activado con flujo de N₂ e *in-situ*, durante el proceso de Hidrodesulfuración del DBT.

3.2.1. Activación *in-situ*:

El catalizador por activación *in situ*, fue formado por la descomposición térmica de los precursores en fase líquida durante la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

3.2.2. Activación bajo atmósfera de N₂

El catalizador fue activado en atmósfera de N₂ con un flujo de 60ml/min a 400° C durante 4 horas, siguiendo una rampa de calentamiento de 4° C / min.

3.3. EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD CATALÍTICA

Todos los materiales fueron probados en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) utilizando como molécula modelo al dibenzotiofeno (DBT), que es una de las moléculas azufradas difíciles de remover de las fracciones del petróleo. Para tal propósito, se utilizó un reactor por lotes de alta presión de 500 ml , modelo 4575, marca PARR (Figura 3.5), en el cual se colocaron 0.5 gramos de catalizador, adicionando como mezcla reactiva una solución al 5% de DBT (3.3grs) en decalina (75 ml) como solvente, el sistema fue presurizado con hidrógeno a presión inicial de 1.1 MPa (160 psi), calentado de temperatura ambiente hasta 350° C siguiendo una rampa de calentamiento de aproximadamente 10° C/min y con velocidad de agitación constante de 300 rpm, cuando el sistema alcanza los 350° C la presión registrada es aproximadamente de 3.45 MPa (500 psi). Una vez alcanzadas estas condiciones y estabilizado el sistema, el tiempo de reacción fue de 5 horas, se tomó muestra cada media hora. Las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, modelo 4890 con una columna empacada de 3.05m (10 ft) de longitud con fase activa OV17 y tamiz 80-100, marca Hewlett Packard.



Figura 3.5. Reactor PARR 4842 para Hidrodesulfuración

Después de la reacción, el sistema fue enfriado hasta temperatura ambiente y el catalizador fue separado de la mezcla de reacción mediante filtración, y lavado con isopropanol para remover los residuos, principalmente hidrocarburos.

La selectividad de la reacción de (HYD/DSD) se obtuvo en base a la concentración de los productos de reacción, THDBT, CHB y BF, de la siguiente manera:

$$SELECTIVIDAD = \frac{[THDBT] + [CHB]}{[BF]} = \frac{HYD}{DSD} \quad (3.1)$$

Se obtuvo la constante de velocidad de cada reacción, para tal propósito, los datos experimentales fueron ajustados a una cinética de orden cero de acuerdo a lo reportado por Pecoraro y Chianelli [4] para diversos sulfuros de metales de transición, en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son muy cercanos a la linealidad, por lo cual, la constante de velocidad de reacción está expresada milimol/s g.

3.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

En muchos casos, además de la composición química, las características físicas también son determinantes para la actividad de un catalizador, y es importante analizar los materiales para observar su estructura física. Debido a esto, los materiales preparados fueron caracterizados antes y después de reacción, para ser analizados y comparados.

3.4.1. Difracción de rayos X

Para estudiar la estructura cristalina de los materiales, se obtuvieron los patrones DRX antes y después de reacción de HDS de cada una de las muestras en forma de polvo, para lo cual se utilizó un equipo siemens D-5000 con monocromador de grafito, usando radiación de Cu- α , bajo las siguientes condiciones: barrido de 5° a 80° en ángulo de 2θ , con longitud de onda $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ y corriente de 30 kV e intensidad de 20 mA. La figura 3.6 muestra un equipo típico para difracción de rayos X.



Figura 3.6. Equipo de difracción de rayos X, Siemens D5000

3.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva

Para analizar la morfología de los catalizadores se utilizó un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV, con el objetivo de conocer algunas características morfológicas de cada uno de los catalizadores se analizaron varios campos a magnificaciones de 5000, 10000 y 15000 aumentos.

De igual manera, con la finalidad de determinar la composición superficial del catalizador de manera semicuantitativa, se realizó un análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (sus siglas en inglés EDS) usando el método EDAX CDU Leap Detector. La figura 3.7 muestra un equipo típico para microscopía electrónica de barrido.

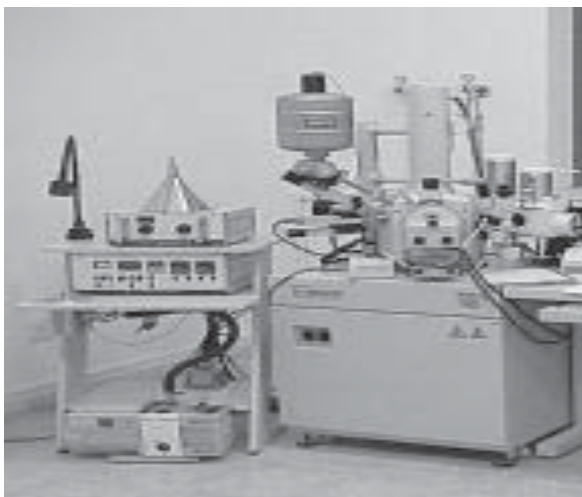


Figura 3.7. Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

3.4.3. Área Superficial Específica

Las áreas superficiales específicas fueron medidas con un equipo QANTACHROME AUTOSORB NOVA 1000 series (figura 3.8), por adsorción de nitrógeno a -196° C usando el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET), este método maneja que una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas se puede calcular el área del sólido. La ecuación del método BET queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{1}{w \left(\frac{P_0}{P} - 1 \right)} = \frac{c-1}{w_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{w_m} \quad (3.2)$$

En donde w es el peso del gas adsorbido a una presión P y temperatura T , P_0 la presión de vapor saturado del adsorbato a la misma T , w_m es el peso del adsorbato que constituye una monocapa a condiciones estándar y c es la constante BET.

Las muestras fueron desgasificadas a vacío por dos horas y 250°C antes de la adsorción de nitrógeno, también se obtuvieron distribuciones y tamaños de poro, así como las isothermas de adsorción y desorción de nitrógeno.

El área superficial se puede evaluar de acuerdo a la ecuación 3.3:

$$S_{total} = \frac{w_m N S}{M} \quad (3.3)$$

En donde N corresponde al número de avogadro, S es el área ocupada sobre la superficie por una molécula de gas y M es el peso molecular del adsorbato.



Figura 3.8. Equipo Autosorb para determinar área superficial

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

En este capítulo se presentan los resultados y discusión de la caracterización de las dos series de catalizadores soportados en un óxido de aluminio-titanio, la primera serie corresponde a los preparados por el método de co-impregnación y la segunda a los preparados por gelación *in-situ*, es decir, incorporación de los metales durante el proceso de gelación del óxido mixto. También se presentan los resultados de la evaluación en la reacción catalítica de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno.

4.1. Catalizadores preparados por co-impregnación

En esta serie de catalizadores se varió la relación atómica $R = \text{Ni}/[\text{Ni} + (\text{Mo} + \text{W})]$ de 0, 0.2, 0.4, 0.5, 0.6, 0.8 y 1.0, manteniendo constante la relación (Mo+W) a 18% en peso y relación atómica 1:1.

4.1.1. Difracción de rayos X

La Figura 4.1 muestra el patrón de difracción de rayos x correspondiente al óxido mixto Al-Ti empleado en la síntesis de los catalizadores, el cual tiene una relación Ti/Al de 5.7, esto de acuerdo con un trabajo previo [33] en el que se ha observado que a esta relación de Al-Ti se obtienen las mejores propiedades estructurales y catalíticas. De manera general se puede apreciar que no existe segregación de fases de alúmina o de titania, lo que hace suponer que es un soporte con alto grado de homogeneidad y buena distribución del titanio en la alúmina, además de presentar un gran desorden (amorfo), lo cual coincide con lo reportado por Ramírez y col [36] al señalar que la incorporación de titania en pequeñas cantidades reduce la cristalinidad de la fase de γ -alúmina presente cuando se emplea alúmina pura como soporte, obteniéndose materiales amorfos con propiedades morfológicas interesantes y áreas superficiales específicas altas.

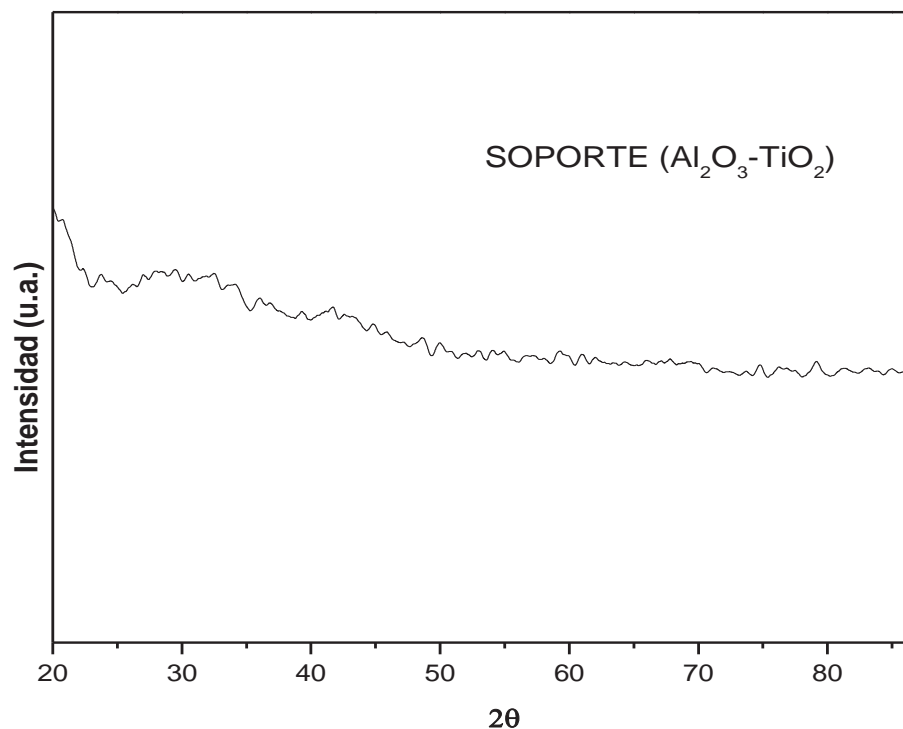


Figura 4.1. Patrón de difracción de rayos X del soporte (óxido mixto Al-Ti).

En la Figura 4.2 se muestran los patrones de difracción para los catalizadores antes de reacción de HDS, se pueden observar materiales pobremente cristalinos, con poco apilamiento en la dirección (002) (14° de 2θ) correspondiente a la fases de WS_2 y MoS_2 , que de acuerdo al modelo arista-borde propuesto por Chianelli y colaboradores [4] para un monocristal de MoS_2 , el apilamiento en esta dirección es uno de los factores que determinan la selectividad. Se puede apreciar que cuando son incorporados los metales (W, Mo y Ni) al soporte, existe separación de TiO_2 en la fase anatasa (22° en ángulo de 2θ), la cual pudo haberse formado debido a una fuerte atracción de los metales por la titania (interacción metal-soporte) al momento de la calcinación y sulfuración, provocando la segregación del TiO_2 . Sin embargo, se puede observar que no se presenta segregación de fases de Ni, esto es importante para la actividad catalítica, ya que podemos decir que tanto la fase activa como el promotor se encuentran en gran medida dispersos sobre el soporte (óxido mixto de Al-Ti) y por tanto pueden tener mayor contacto sinérgico.

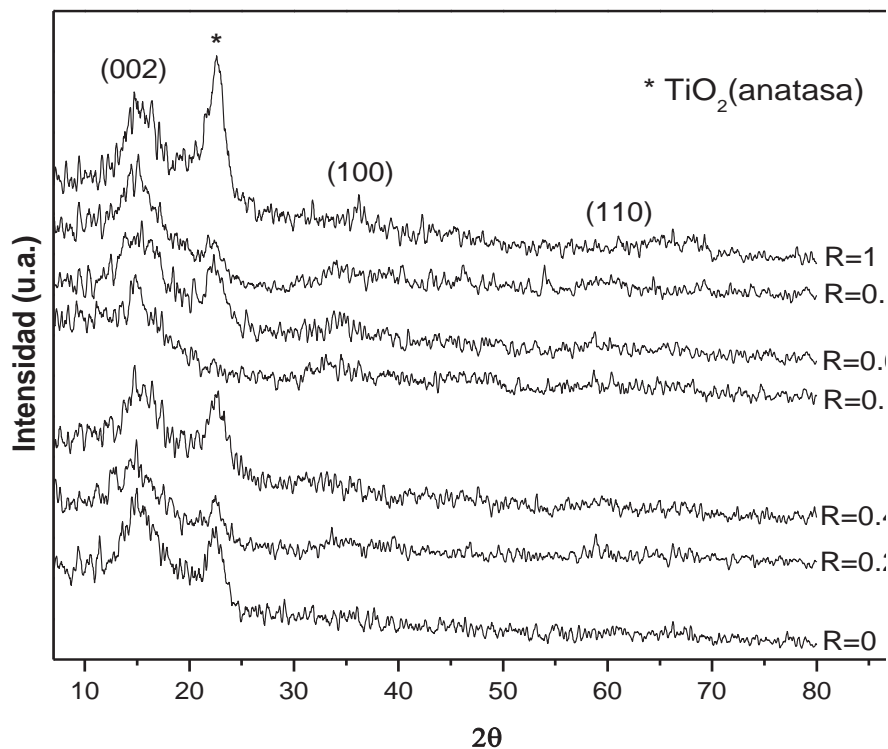


Figura 4.2. Patrones DRX de los catalizadores preparados por coimpregnación, antes de reacción HDS.

En la Figura 4.3 se encuentran reportados los difractogramas de los catalizadores después de reacción de HDS, de manera general se observan materiales prácticamente amorfos, en los cuales no se aprecia un apilamiento significativo en la dirección (002) correspondiente a la fases de WS_2 y MoS_2 , es importante señalar que a condiciones de reacción de HDS ocurrió un reacomodo estructural de la fase de TiO_2 (anatasa), esto se observa al no apreciar la señal en los difractogramas.

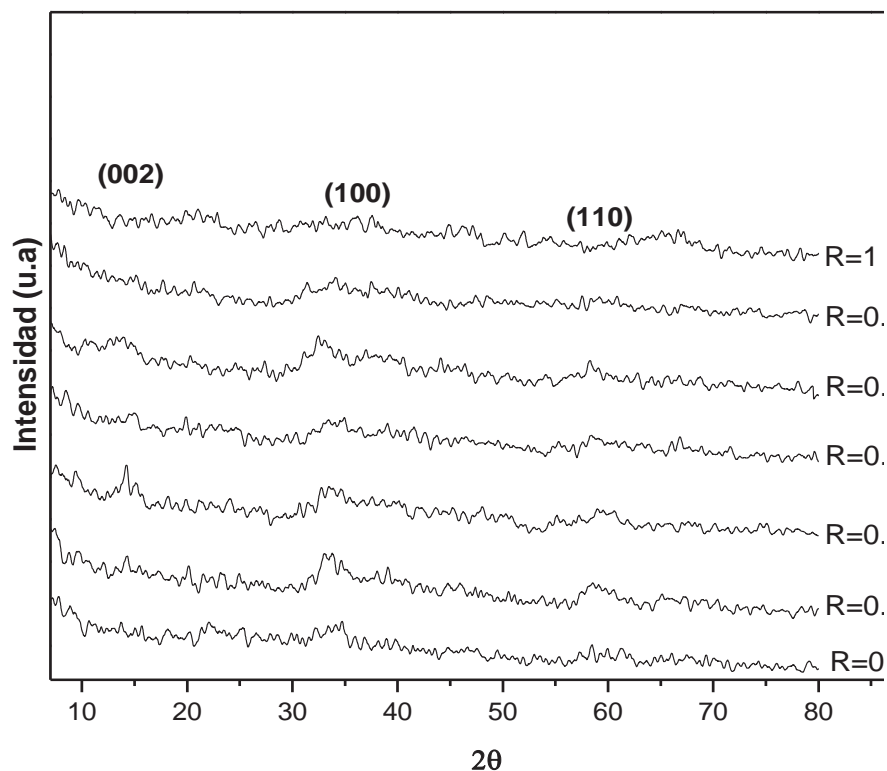


Figura 4.3. Patrones DRX de los catalizadores preparados por coimpregnación, después de reacción HDS.

4.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido

Con la finalidad de observar las diferencias en la morfología de los catalizadores preparados por co-impregnación, se tomaron micrografías a 5000, 10000 y 15000 aumentos. En la Figura 4.4 se presentan las micrografías a 5000 y 10000 aumentos antes de reacción para los catalizadores sintetizados. De manera general, se pueden observar estructuras esponjosas con una morfología de partículas aglomeradas, lo que se puede atribuir en gran medida a la presencia del óxido mixto, con excepción del catalizador con relación atómica de Ni $R=0.8$, el cual presenta una estructura más compacta con pequeñas cavidades en la superficie. Cabe mencionar que por esta técnica no se observan diferencias significativas con respecto a las diferentes relaciones atómicas analizadas.

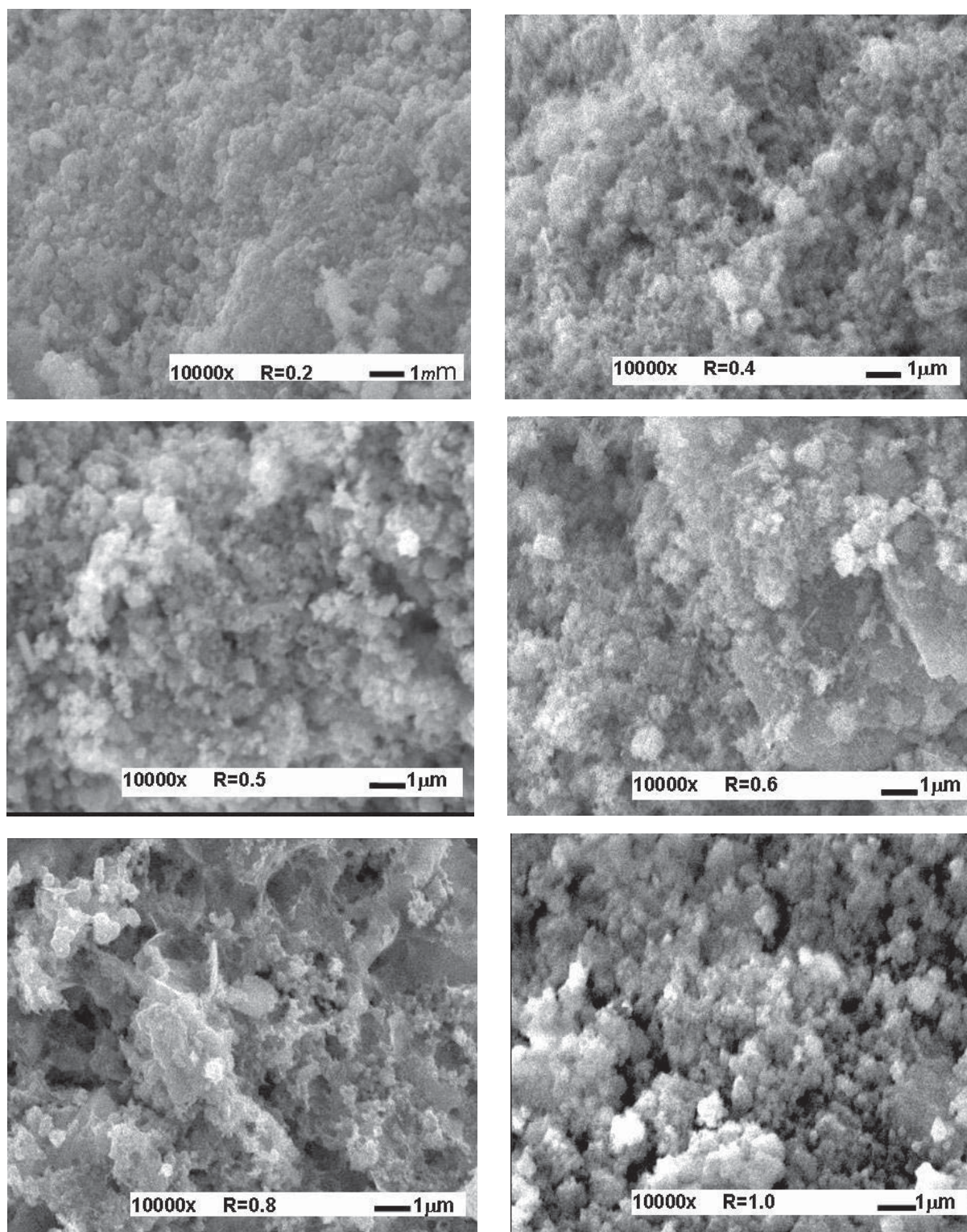


Figura 4.4. Micrografías MEB de los catalizadores preparados por co-impregnación, antes de reacción de HDS

4.1.3. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva

Por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) se determinaron las relaciones atómicas entre los metales para los diferentes catalizadores (Tabla 4.1). De acuerdo a los resultados obtenidos, se puede observar que las relaciones atómicas entre metales níquel, molibdeno y tungsteno $R = \text{Ni}/[\text{Ni} + (\text{Mo} + \text{W})]$ son muy cercanas a los datos teóricos (0, 0.2, 0.4, 0.5, y 1), lo cual sugiere que los metales se encuentran altamente dispersos en el soporte (Al-Ti) y que concuerda con los resultados DRX anteriormente mostrados. Sin embargo, los catalizadores $R=0.6$ y $R=0.8$ (Tabla 4.1), en los cuales se observa una disminución con respecto al valor teórico, se podría sugerir que probablemente algunos átomos de níquel están formando pequeñas fases de sulfuros de Ni en la estructura, que no pudieron observarse en los patrones DRX. Aunque esto último no se puede indicar con exactitud, diversos autores concuerdan en señalar lo anterior [36-40].

Como ya se mencionó, los metales de transición son altamente activos en forma de sulfuros, debido a esto, es importante determinar la relación entre los átomos de azufre y los metales, de manera que se pueda conocer el grado de sulfuración de los materiales, esta relación se puede expresar como $R = \text{S}/(\text{Mo} + \text{W})$ y su valor teórico esperado es de 2 cuando se logra el mayor estado de reducción de los metales [13,22,]. En la Tabla 4.1, se puede observar que los catalizadores $R=0.5$ y $R=0.6$ tienen un valor muy cercano al teórico, lo cual indica la formación de grupos WS_2 y MoS_2 . Valores menores a 2 podrían indicar poca sulfidabilidad o sulfuración incompleta, lo que se traduciría en una menor actividad catalítica, en el caso de valores mayores a 2 como el de los catalizadores $R=0.8$ y $R=1$ podrían ser atribuidos a la formación de sulfuros no estequiométricos, lo cual se traduce en la formación de menos especies de WS_2 y MoS_2 . De esta manera se puede observar una clara influencia de la presencia de Ni a medida que se incrementa su concentración, debido a que incrementa también la relación $\text{S}/(\text{W} + \text{Mo})$, obteniendo mayor cantidad de azufre presente en el catalizador a $R=1$.

Respecto del soporte Al-Ti, en la Tabla 4.1 se presenta las relaciones Al/Ti, se puede observar que los metales depositados sobre la superficie del soporte modifican dicha relación, ocasionando incluso para algunos catalizadores segregación de la fase titania, tal como lo mostraron los patrones de DRX, lo cual sugiere que se provoca una fuerte interacción metal-soporte. Es interesante resaltar que el catalizador R=0.5 presenta la relación Al/Ti más próxima a lo teórico.

Tabla 4.1. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por EDS.

CATALIZADOR	% ATOMICO					R=Ni/ [Ni+(Mo+W)]	R=S/(Mo+W)	R=Al/Ti
	O	S	Ni	Mo	W			
R=0	65.16	6.96	-----	2.51	2.35	0	1.4	7.19
R=0.2	63.65	8.89	1.36	4.01	1.95	0.2	1.5	9.5
R=0.4	46	18.36	5.21	5.11	2.89	0.4	2.3	6.8
R=0.5	36.89	24.75	8.7	6.77	5.28	0.4	2	5.6
R=0.6	56.96	13.19	2.79	3.22	3.17	0.3	2	7.7
R=0.8	35.72	28.2	14.12	5.13	4.44	0.6	2.9	6.5
R=1	65.26	3.62	6.08	0.51	0.36	0.9	4.1	7.4
SOPORTE	73.06	-----	-----	-----	-----	-----	-----	-----

4.1.4. Isotermas de adsorción-desorción

Las Figuras 4.5 y 4.6 muestran las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores antes y después de reacción de HDS, de manera general se puede observar que la velocidad en la curva de adsorción es mayor que la de desorción, este comportamiento es característico de materiales que presentan estructuras llamadas cuellos de botella, este fenómeno puede explicarse con la forma de la histéresis, ya que esta relacionada con la forma de los poros del catalizador, es decir, la curva de adsorción corresponde al diámetro de la cavidad del poro, mientras que la curva de desorción corresponde al diámetro de entrada del poro, lo que indica, que el diámetro en la cavidad del poro es mayor al diámetro en la

entrada del mismo. Debido a la forma de la isoterma, se puede observar que corresponden a isothermas del tipo IV, con presión relativa de adsorción-desorción de 0.3, que son característicos de materiales mesoporosos [42]. Se puede observar que todos los catalizadores exhiben un comportamiento similar antes y después de reacción. Antes de reacción de HDS, el mayor volumen de adsorción de nitrógeno lo presenta el catalizador R=1, seguido por R=0.5, R=0.2, R=0 y R=0.4 respectivamente, mientras que R=0.8 y R=0.6 presentan el menor volumen de adsorción (Figura 4.5).

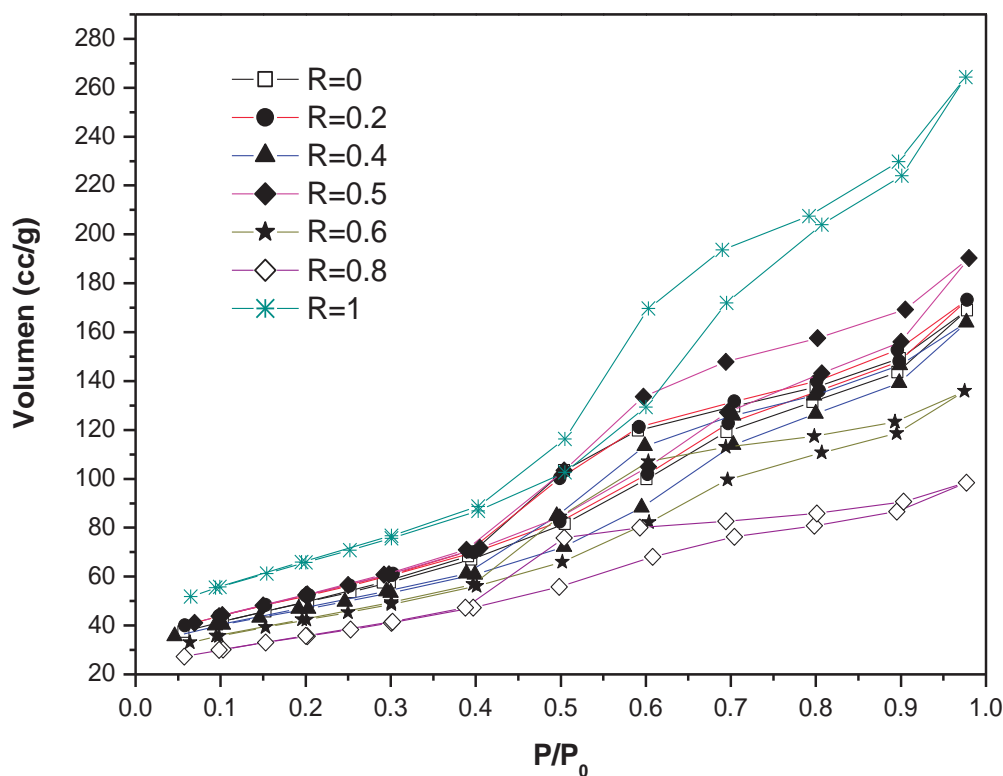


Figura 4.5. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores, antes de reacción HDS.

En la Figura 4.6 se puede observar que después de reacción de HDS, el volumen de adsorción de nitrógeno disminuye para la mayoría de los catalizadores, esto es debido a que después de reacción de HDS, algunas moléculas de azufre quedan

adsorbidas en los poros del material, provocando una disminución en el volumen del mismo. Sin embargo, se observa claramente que antes y después de reacción las isothermas siguen la misma tendencia, con una variación en el volumen de adsorción.

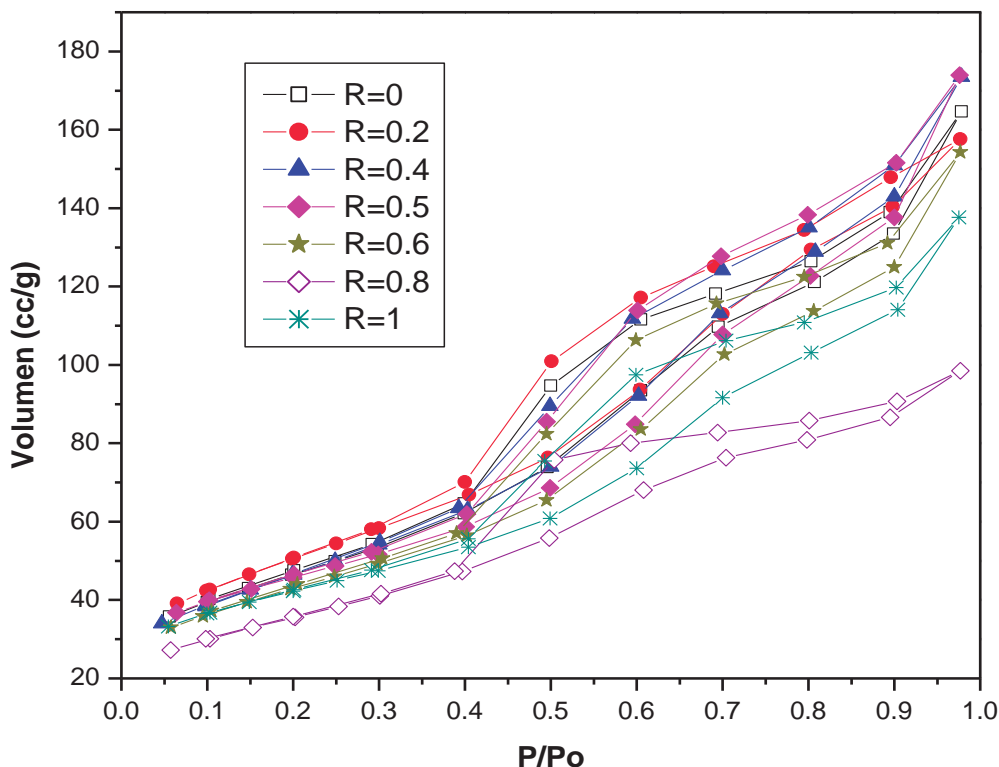


Figura 4.6. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores, después de reacción HDS.

4.1.5. Distribución y tamaño de poro

Las Figuras 4.7 y 4.8 muestran la distribución y tamaño de poro de los catalizadores antes y después de reacción respectivamente, de manera general se puede observar un diámetro de poro en el intervalo de 20 Å a 60 Å, lo que corresponde a materiales mesoporosos de acuerdo a la clasificación de la IUPAC. Todos lo catalizadores exhiben comportamiento unimodal con diámetro de poro promedio de aproximadamente 38 Å, no se observan diferencias significativas antes y después de reacción. El soporte (óxido mixto de Al-Ti) presenta diámetros de poro en un

intervalo similar al de los catalizadores (de 20 Å a 60 Å) con diametro promedio de 46.7 Å, lo cual indica que no hubo cambio significativo en el tamaño de poro al momento de depositar los metales en el soporte; esto es bueno para los materiales ya que se puede pensar que tanto la fase activa como el promotor se depositaron en la superficie del soporte (oxido mixto) sin provocar mucha obstrucción en los poros del mismo.

Es importante señalar que el volumen de desorción de nitrógeno es mayor para algunos catalizadores, se puede observar que a medida que aumenta la concentración del Ni en el catalizador, el volumen de desorción disminuye, lo cual podría estar relacionado con las áreas superficiales que mas adelante se muestran (Tabla 2).

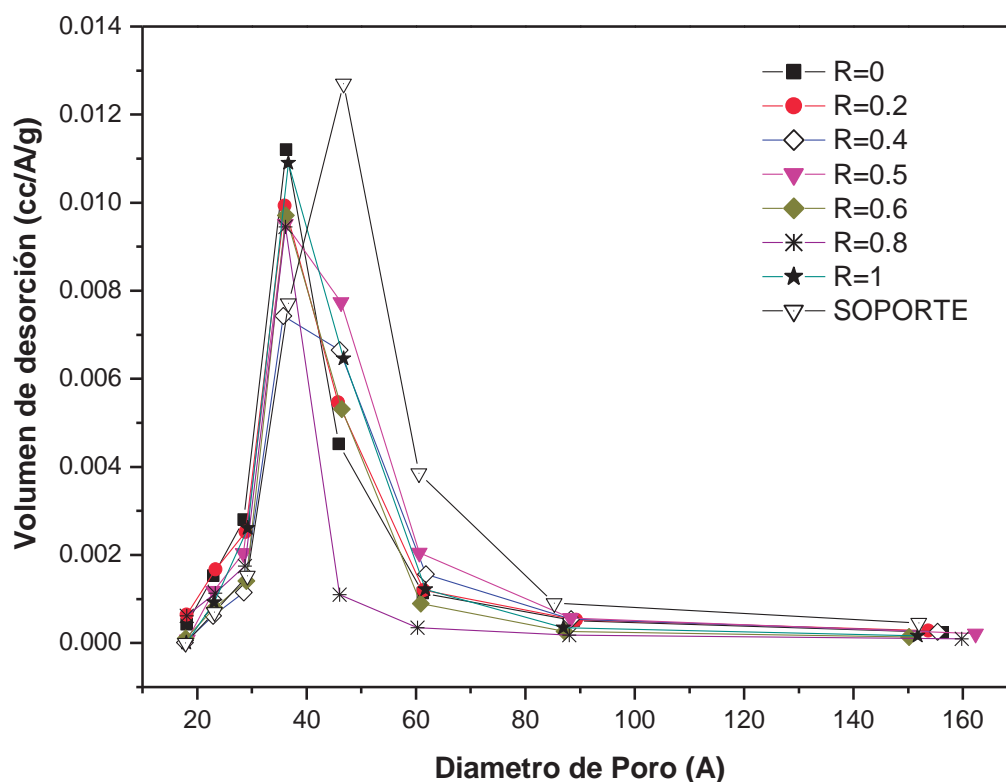


Figura 4.7. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores, antes de reacción HDS.

Después de reacción de HDS se puede observar una ligera disminución en el volumen de desorción de nitrógeno atribuido como ya se comento anteriormente, a la posible adsorción de azufre durante reacción de HDS, sin embargo, la magnitud en el diámetro de poro se mantiene de manera similar para todos los catalizadores.

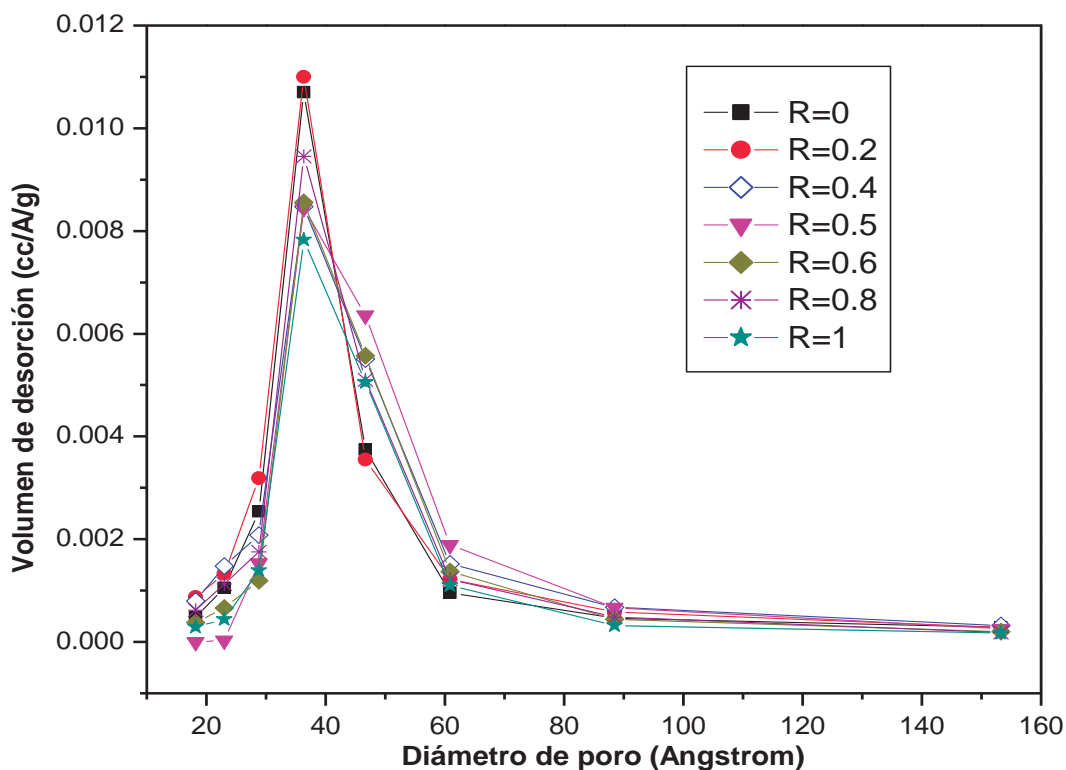


Figura 4.8. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores después de reacción HDS

4.1.6. Área Superficial Específica

En la Tabla 4.2 se presentan los resultados del área superficial específica del soporte y de los catalizadores antes y después de la reacción de HDS. Se puede observar que el soporte (óxido mixto de Al-Ti) presenta área superficial alta, más de 200 m²/g, lo cual era de esperarse ya que es característico de este tipo de materiales de Alúmina-Titania [33-39]. Se observa que al momento de incorporar los metales disminuye el área superficial del soporte, esto debido a que los metales ocupan parte de los poros. Las áreas mostrados no siguen una tendencia clara con

respecto a la relación atómica de metales, pero si se puede observar que las áreas varían desde 128.3 m²/g (catalizador R=0.8) hasta 190.9 m²/gr (catalizador R=0.5). Estos resultados están de acuerdo con las isothermas y distribución de tamaño de poro mostrados anteriormente. Después de reacción de HDS se puede observar un pequeño cambio en el valor del área superficial específica, en el caso de los catalizadores R=0.4 y R=0.6 se observa un aumento en el área, lo cual puede estar asociado con átomos de azufre fisisorbidos durante el proceso de activación que posteriormente fueron eliminados en forma de H₂S durante la reacción de HDS, dejando espacios vacíos dentro del poro.

Tabla 4.2. Resultados de área superficial, volumen de poro, antes y después de reacción para los catalizadores sintetizados por co-impregnación.

CATALIZADOR	Área Superficial antes de reacción (m ² /gr) *	Área superficial después de reacción	% de área ganada o perdida.	Vol. de poro (cc/g)
Soporte	236.4	-----	-----	0.28
R=0	180.1	167.3	7.1	0.13
R=0.2	188.5	183.6	2.6	0.11
R=0.4	166.3	168.2	1.1	0.07
R=0.5	190.9	162.2	15	0.11
R=0.6	152.2	155.1	1.9	0.09
R=0.8	128.3	124.8	2.7	0.11
R=1.0	176.2	149.2	15.3	0.1

* El porcentaje de error en el cálculo de las áreas superficiales es del 2% aproximadamente

4.1.7. Actividad catalítica y selectividad en la reacción de HDS del DBT

En la figura 4.9 se presenta el comportamiento de los catalizadores preparados por el método de co-impregnación durante la reacción de hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a 5 horas de reacción. Es claro observar que la variación en la concentración de Ni con respecto a los metales activos es de suma importancia, sobre todo lograr establecer un sinergismo adecuado para incrementar la actividad. Los mejores resultados de conversión de DBT se obtuvieron para el catalizador de relación atómica $R=0.5$, similar al NEBULA [8], con conversión del 61.6% seguido de los catalizadores $R=0.2$ y $R=0.4$. También se puede apreciar que los catalizadores $R=1$ y $R=0$ son los catalizadores que presentan menor porcentaje de conversión de DBT, lo cual puede estar relacionado con el grado de sulfuración de los metales W y Mo reportados en la Tabla 4.1. Finalmente cabe mencionar que en general todos los catalizadores presentan una misma tendencia en la gráfica de conversión con respecto del tiempo sin llegar al equilibrio (Figura 4.9).

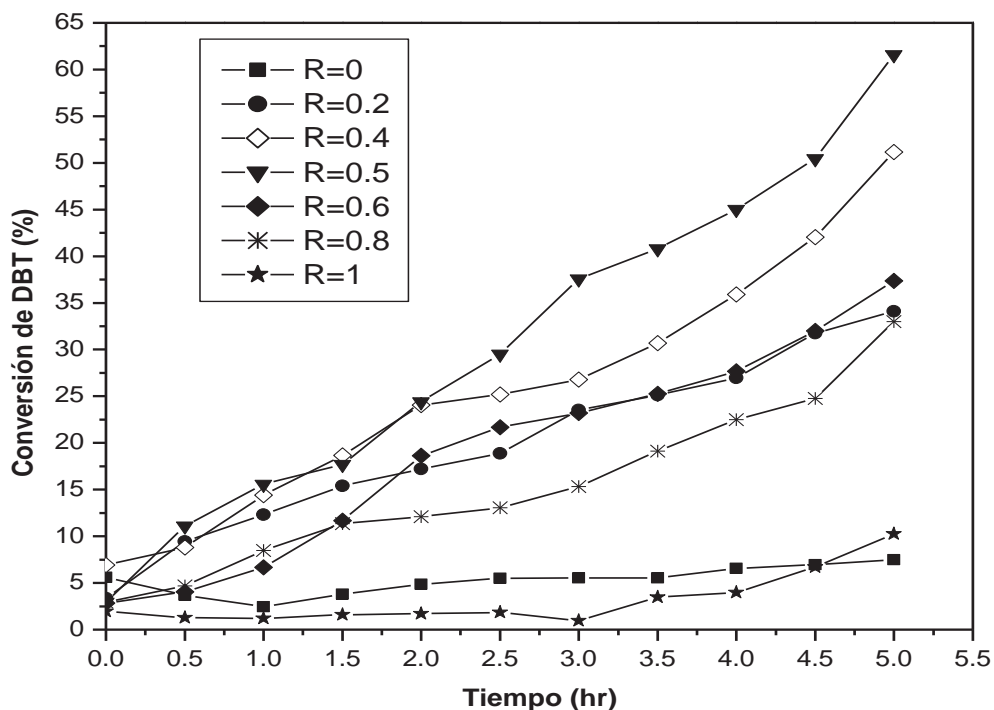


Figura 4.9. Conversión de DBT de los catalizadores preparados por co-impregnación a 5 hrs de reacción.

En la Figura 4.10 se observa de manera más clara la influencia de la concentración de Ni en la actividad catalítica, se aprecia como incrementa el valor de la conversión cuando aumenta la concentración de Ni hasta alcanzar la máxima para $R=0.5$, después nuevamente disminuye a medida que la concentración de Ni sigue aumentando, lo cual sugiere que es necesario una relación Ni:W:Mo de 2:1:1 y coincide por lo reportado por [8], por tanto es importante las especies formadas en el catalizador e incrementar el efecto sinérgico entre metales como los modelos propuestos por algunos autores [18,24,26,27].

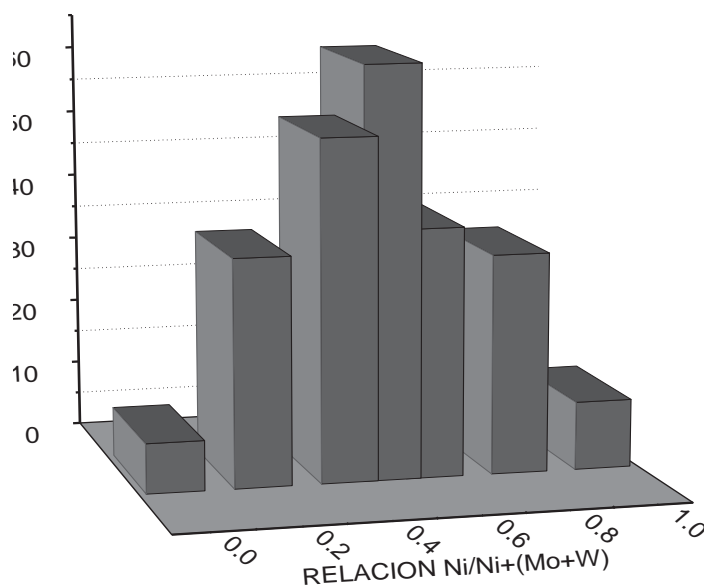


Figura 4.10. Efecto de la relación atómica $R = \text{Ni} / [\text{Ni} + (\text{Mo} + \text{W})]$ en la actividad catalítica de HDS

La Figura 4.11 presenta el comportamiento de selectividad para los catalizadores en la reacción HDS del DBT, de manera general, se puede observar que todos los catalizadores prefieren la ruta de DSD. Sin embargo, es interesante señalar que el catalizador $R=0$, el cual tiene solo Mo y W, tiene una gran tendencia a la formación de CHB y THDBT (productos de la ruta HYD), este comportamiento puede ser

atribuido a que especies de sulfuro de tungsteno prefieren la ruta de HYD como se reporto en trabajos previos [46]. Por otro lado, el catalizador R=0 presenta conversión de DBT por debajo de catalizadores con especies de WS_2 y MoS_2 [46,47], lo que es interesante señalar que quizá en la estructura del catalizador sitios de WS_2 pueden estar compitiendo por el DBT con sitios de MoS_2 reduciendo de esta manera la conversión. En el caso de los catalizadores trimetálicos, se puede observar un claro efecto de la concentración del promotor Ni en la selectividad, de acuerdo a los resultados de actividad catalítica, el catalizador con mayor conversión de DBT (R=0.5) es el que presenta la mayor preferencia hacia la ruta de DSD, por tanto el que presenta un mayor efecto sinérgico y mayor apilamiento en la dirección (002) de acuerdo al modelo de arista-borde, a medida que incrementa o disminuye la concentración del promotor, además de disminuir la conversión de DBT, disminuye también la producción de BF e incrementa la obtención del CHB y THDB. Finalmente cabe mencionar que el catalizador R=1 que contiene solo Ni, es el que presenta la mayor selectividad hacia DSD, sin embargo de acuerdo a lo reportado por Pecoraro y col [referencia] el níquel en estado sulfurado presenta bajas actividades, incluso por debajo de los sulfuros de W y Mo.

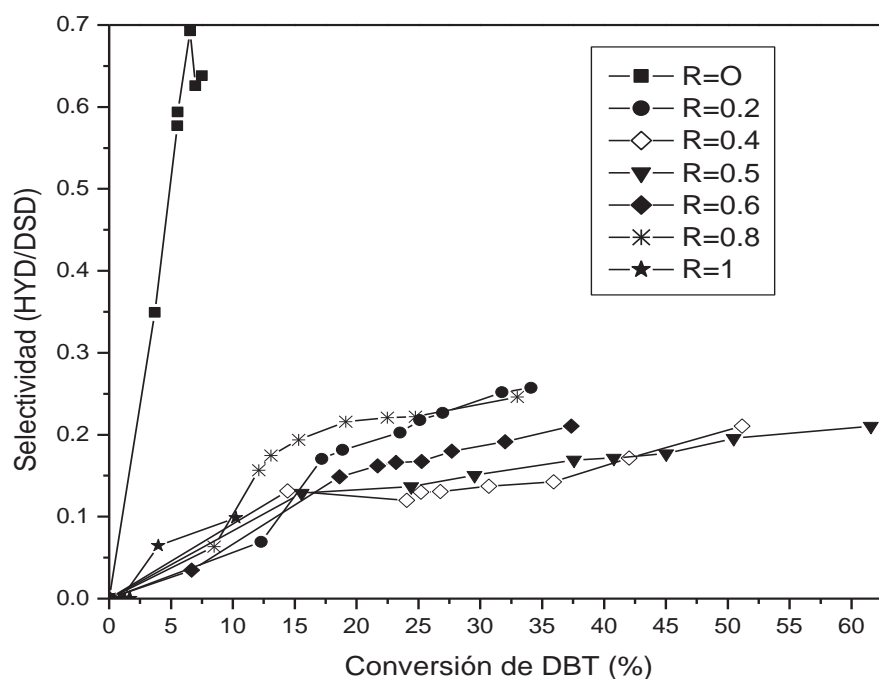


Figura 4.11. Comportamiento de la selectividad de los catalizadores durante la reacción HDS.

De la Tabla 4.3, es interesante señalar que independientemente de la conversión de DBT, se puede establecer que la distribución de productos (BF, THDBT y CHB), a 5 horas de reacción es muy similar para la mayoría de los catalizadores, con excepción del catalizador R=0.

Tabla 4.3. Productos de reacción HDS con los diferentes catalizadores.

Catalizador	Productos (%)		
	BF	CHB	THDBT
R=0	61	7.3	31.6
R=0.2	79.5	15.9	4.5
R=0.4	82.6	15.5	1.9
R=0.5	82.6	16	1.3
R=0.6	82.6	13.4	3.9
R=0.8	80.2	15.8	3.9
R=1	91	0	8.9

En la Tabla 4.4 se presentan los resultados de los coeficientes de velocidad de reacción para los diferentes catalizadores en la reacción de HDS durante 5 horas. Los datos experimentales fueron ajustados a una cinética de orden cero, de acuerdo a Chianelli y col [4] observándose buena precisión. Los valores de la constante de velocidad de reacción (k) fueron evaluados y comparados, el mayor valor (11×10^{-7}) corresponde para el catalizador con relación atómica de Ni R=0.5, el cual presento la mayor conversión de DBT.

Tabla 4.4 Coeficientes de velocidad de reacción de los catalizadores, a 5 horas de reacción de HDS.

Catalizador	$k \times 10^7$
NiMoW	$\text{mol s}^{-1} \text{g cat}^{-1}$
<i>R=0</i>	1.1
<i>R=0.2</i>	5.7
<i>R=0.4</i>	8.0
<i>R=0.5</i>	11
<i>R=0.6</i>	6.9
<i>R=0.8</i>	4.5
<i>R=1.0</i>	0.8

4.2. Catalizadores preparados por gelación *in-situ*

En esta parte se presentan los resultados de la caracterización mediante las técnicas de DRX, MEB, análisis químico por EDS, área superficial por el método BET, distribución de tamaño de poro y actividad catalítica de los catalizadores obtenidos por gelación *in-situ* denominados como: INS A, INS B, INS C e INS D.

4.2.1. Difracción de rayos X

Los patrones DRX correspondiente a los materiales preparados por el método de gelación *in situ* antes y después de reacción de HDS a 5 horas, se encuentran reportados en las figuras 4.12 y 4.13 respectivamente.

En la Figura 4.12 se pueden observar estructuras desordenadas, prácticamente amorfas, mediante esta técnica no fue posible observar apilamiento en la dirección 002 (14° de 2θ) correspondiente a la fase de WS_2 , que como ya se mencionó anteriormente, de acuerdo a Chianelli y colaboradores [4] el apilamiento en esta dirección es uno de los factores que determinan la selectividad de acuerdo al modelo arista-borde para un monocristal de MoS_2 , la pobre presencia de la fase de WS_2 en la dirección 002 podría deberse a un alto grado de dispersión de los metales quedando inmersos en la matriz de óxidos de Al-Ti, además tomando en cuenta que la mayor cantidad en masa del catalizador corresponde a la mezcla de óxidos de Al-Ti. Es importante señalar que no se observa segregación de fases de las especies en los materiales, por lo tanto, se puede decir que los metales activos y el promotor están altamente dispersos en la mezcla de óxidos de Al-Ti, formando un material altamente homogéneo.

De manera general, no se observan diferencias en la estructura del material antes y después de reacción de HDS, lo cual sugiere que los materiales son altamente estables para las condiciones de reacción utilizadas. En la figura 4.12, se pueden observar materiales desordenados, prácticamente amorfos y al igual que los difractogramas antes de reacción no se observan apilamientos en la dirección (002).

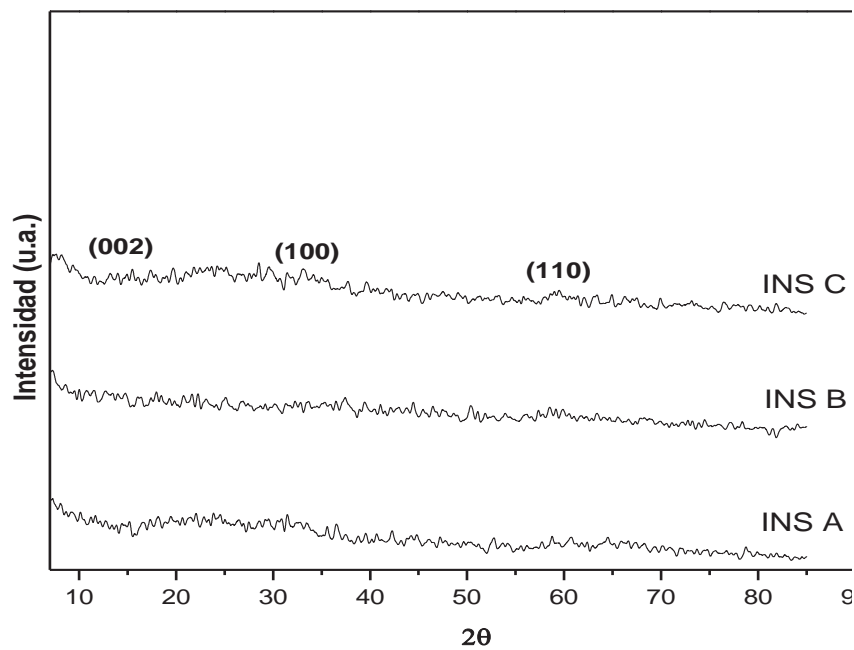


Figura 4.12. Patrones XRD de los catalizadores preparados de manera *in-situ*, antes de reacción HDS.

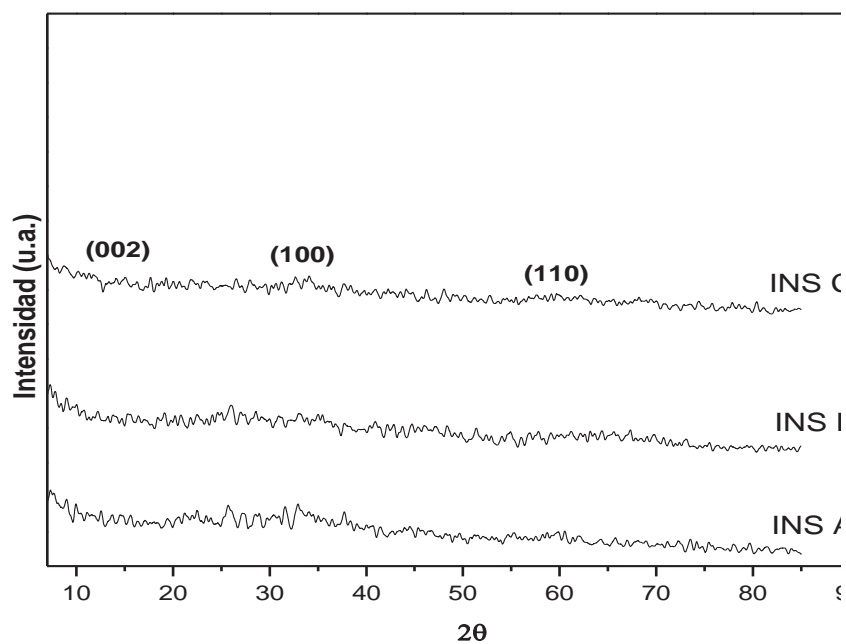


Figura 4.13. Patrones XRD de los catalizadores preparados de manera *in-situ*, después de reacción HDS.

4.2.2. Microscopía Electrónica de Barrido

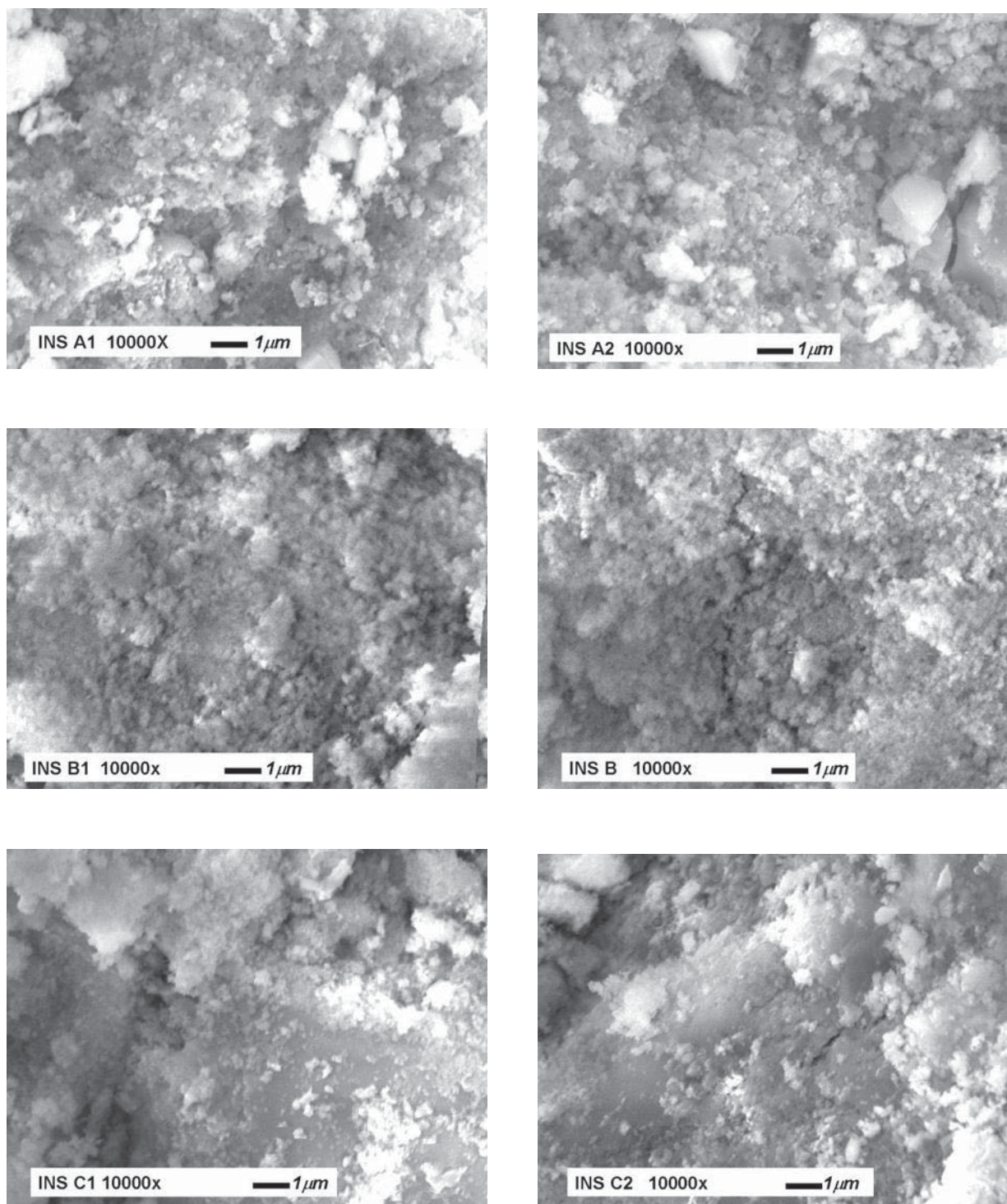


Figura 4.14. Micrografías MEB de los catalizadores preparados por gelación *in situ*, antes de reacción HDS

En la Figura 4.14 se presentan los resultados de los análisis MEB para los catalizadores preparados por gelación *in-situ* antes de reacción. Con la finalidad de observar las diferencias en la morfología, se tomaron micrografías 10000 aumentos en dos puntos diferentes. De manera general, al igual que para los catalizadores preparados por co-impregnación, se pueden observar estructuras esponjosas con morfología de partículas aglomeradas, lo que es característico de estos materiales. En algunos materiales se pueden observar partículas de gran tamaño provocando que se formen estructuras más compactas, sobre todo para el catalizador INS C. Es importante mencionar que para el catalizador INS B se presenta la formación de grietas en la superficie del material, estas podrían haberse formado durante el proceso de calcinación como producto de la reestructuración o reacomodo de las partículas al momento de la expulsión del solvente del interior del material. Cabe mencionar que por esta técnica no se puede atribuir alguna diferencia en especial con respecto al método de preparación.

4.2.3. Análisis químico por Espectroscopía de Energía Dispersiva

Por Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS por sus siglas en ingles), se realizó un análisis químico de los materiales preparados por este método. En la Tabla 4.5 se presentan los resultados de las relaciones atómicas $Ni/[Ni+(Mo+W)]$, $S/(Mo+W)$ y Al/Ti , se puede observar que las relaciones atómicas $R=Ni/[Ni+(Mo+W)]$ son muy cercanas a la teórica ($R=0.5$), lo cual indica que por este método de preparación de catalizadores soportados también pueden obtenerse sistemas homogéneos con buena distribución tanto de la fase activa como del promotor dentro del soporte.

La relación entre el azufre y los metales indica el grado de sulfuración de los metales, esta relación se puede expresar como $R=S/(Mo+W)$ y su valor teórico esperado es de 2 suponiendo que existen dos átomos de azufre por cada átomo del metal molibdeno o tungsteno [13,22]. Para esta serie de catalizadores, se observa que el catalizador INS C tienen un valor igual al teórico, lo cual podría indicar la formación de grupos WS_2 y MoS_2 , lo que se traduciría en una mayor actividad catalítica para este material, sin embargo, se puede observar que la manera de incorporar los metales W-Mo y Ni y la

cantidad de éstos, modifica las relaciones Al/Ti conduciendo a valores mayores a las teóricas.

Tabla 4.5. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por EDS.

CATALIZADOR	% Atómico							Relación atómica		
	O	Al	Mo	S	Ti	Ni	W	Ni/Ni+Mo+W	S/(Mo+W)	Al/Ti
INSA	52.4	27.8	1.8	7.3	4.8	3.3	2.5	0.4	1.7	5.8
INSB	56.3	33.3	0.3	2.4	5.4	0.9	0.6	0.5	2.4	6.1
INSC	52.1	28.9	2	7.6	4.3	3.2	1.9	0.5	2	6.6

4.2.4. Isotermas de adsorción- desorción de nitrógeno

En las figuras 4.15 y 4.16 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores *in-situ* antes y después de reacción de HDS, se puede observar que la curva de velocidad de adsorción es mayor que la de desorción, lo cual podrían indicar que se trata de materiales que presentan el efecto cuello de botella. Sin embargo, por la forma de la histéresis, se puede decir que este efecto se disminuye considerablemente. Se puede observar un cambio significativo de la pendiente en el rango de presión relativa de 0.9 a 1, lo cual podría indicar que el diámetro en la boca del poro es mayor que el diámetro interno del mismo. Las isotermas corresponden al tipo IV para materiales mesopososos [42] y el mayor volumen de adsorción de nitrógeno lo presenta el catalizador INSB, seguido por el catalizador INS D, INS C e INS A respectivamente.

Después de la reacción de HDS, las isotermas de adsorción-desorción presentan un volumen de adsorción de nitrógeno muy similar. También se puede observar que antes y después de reacción las isotermas siguen un mismo orden lo cual coincide con los resultados de rayos X, y se puede decir que se trata de materiales estables a las condiciones de reacción, con poca reestructuración de los poros durante el proceso de HDS.

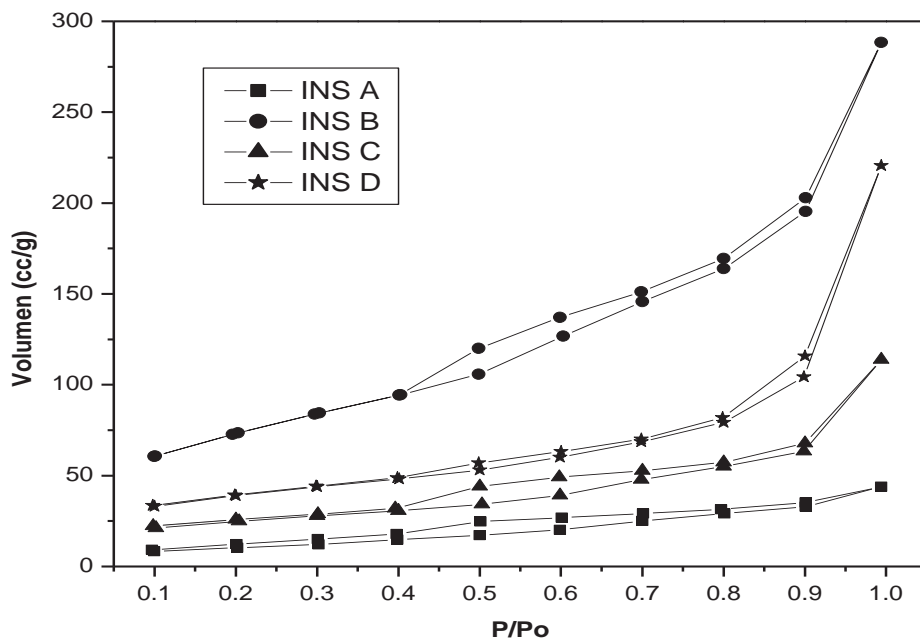


Figura 4.15. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores *in-situ*, antes de reacción HDS.

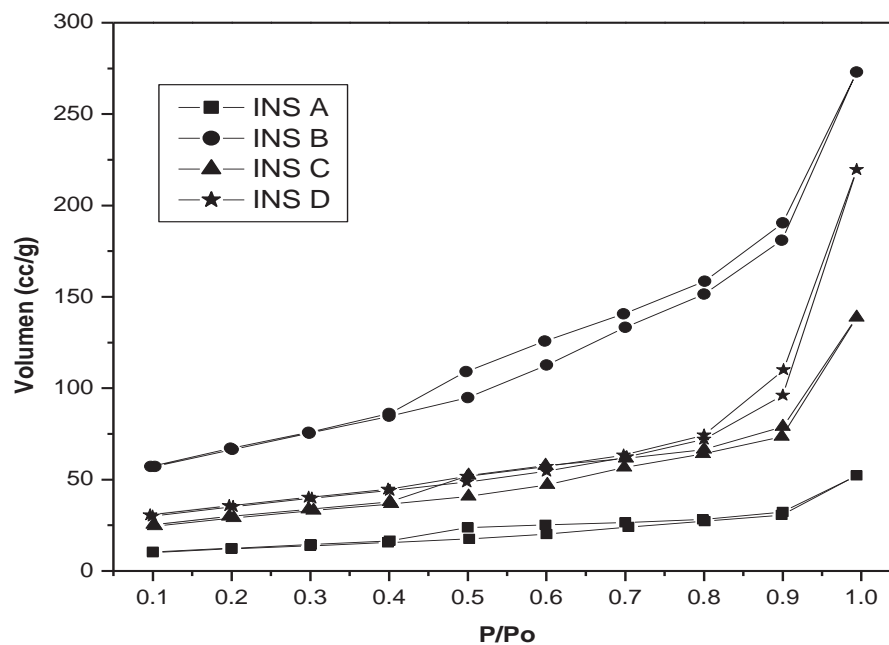


Figura 4.16. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores *in-situ*, despues de reacción HDS.

4.2.5. Área superficial específica y distribución de tamaño de poro

Los resultados de área, distribución y tamaño de poro antes y después de reacción son presentados en las figuras 4.17 y 4.18 respectivamente, no se observa una tendencia clara del comportamiento en función del método de preparación de los materiales. Antes de reacción todos los catalizadores presentan comportamiento unimodal con diámetro de poro promedio de aproximadamente 36 Å y no se observan diferencias significativas en el diametro de poro después de reacción. Sin embargo, el volumen de adsorción del poro disminuye ligeramente para los catalizadores INS B e INS D e incrementa para los catalizadores INS A e INS C, esto último podría ser atribuido a que durante la reacción HDS algunos átomos de azufre depositados en las paredes de los poros durante la activación del material fueron eliminados en forma de H₂S hasta la superficie del catalizador, dejando libres poros previamente ocupados.

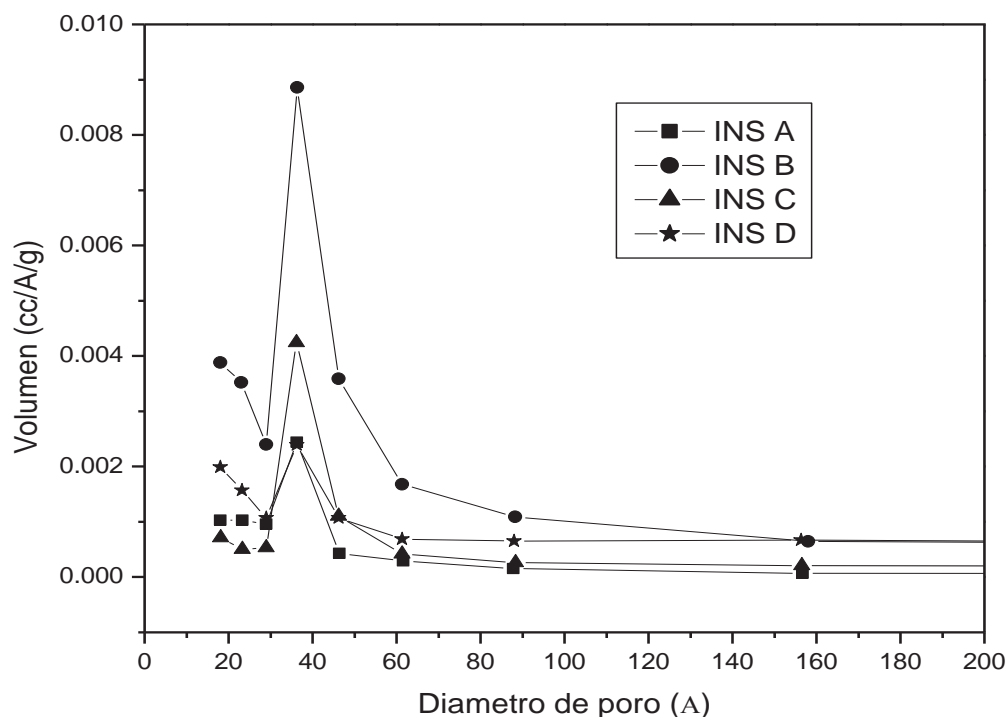


Figura 4.17. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores *in-situ*, antes de reacción HDS.

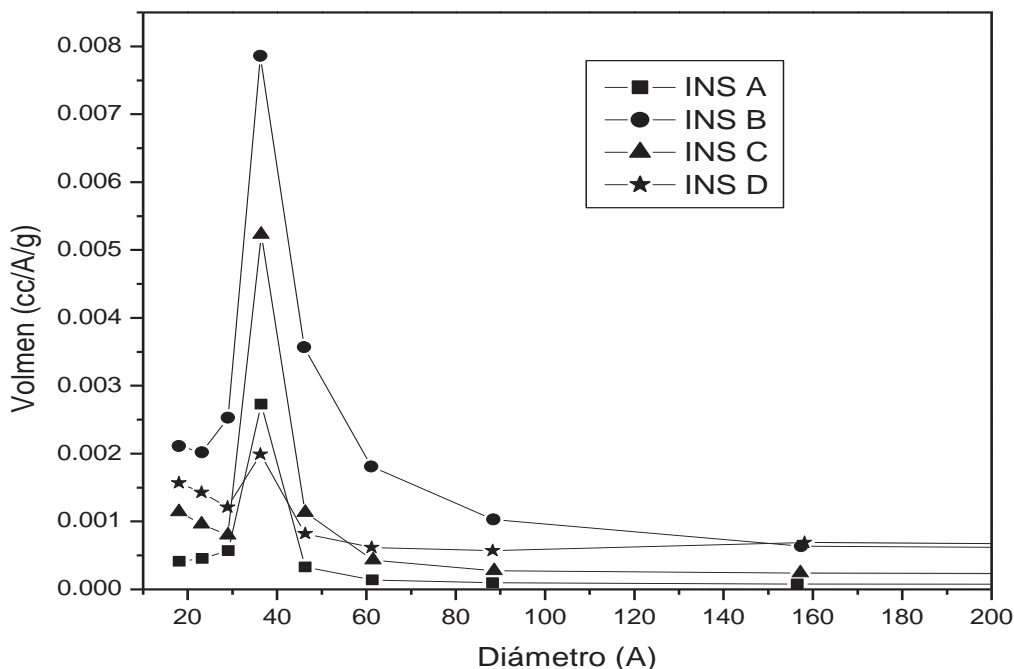


Figura 4.18. Distribución y tamaño de poro de los catalizadores *in-situ*, después de reacción HDS.

Los resultados de área superficial específica y volumen de poro determinados antes y después de reacción son mostrados en la tabla 4.6. Se puede observar una gran influencia de la forma en que son adicionados los metales en el óxido mixto. Antes de reacción, todos los catalizadores muestran valores de área menor a la determinada para el óxido mixto de Al-Ti ($236.4\text{m}^2/\text{gr}$), lo que es lógico ya que los metales al ser incorporados al soporte, obstruyen la formación de algunos poros. Sin embargo, es importante señalar que el área y volumen de poro para el catalizador INS B son mayores, incluso comparado con los obtenidos por co-impregnación, esto efecto puede ser atribuido a que la cantidad de metales adicionado durante la síntesis del catalizador fue menor que para los INS A, INS C E INS D, y por tanto el área puede atribuirse a la mezcla de óxidos Al-Ti. Para el resto de los catalizadores se observa gran disminución en el área superficial específica y volumen de poro, muy similares a los valores obtenidos por Nava y col [15] para catalizadores de Ni-Mo-W no soportados, lo cual

puede indicar que los metales pueden quedar “sepultados” en la matriz de Al-Ti reduciendo de esta manera su área superficial.

Como era de esperarse, después de la reacción de HDS se observa un cambio en el área superficial específica entre 11% y 20%, así como una pérdida de volumen de poro para los materiales, con excepción del catalizador INS C.

Tabla 4.6. Área superficial específica y volumen de poro de los catalizadores *in situ*.

CATALIZADOR	Area Superficial Específica (m ² /gr)		Volumen de poro (cc/gr)	
	Antes de reacción	Después de reacción	Antes de reacción	Despues de reacción
INS A	45.3	36.0	0.037	0.03
INS B	222.6	198.2	0.124	0.10
INS C	74.4	89.6	0.045	0.06
INS D	20.4	20.5	0.044	0.04

4.2.6. Actividad Catalítica y selectividad en la reacción de HDS

El comportamiento de la conversión de DBT a 5 horas de reacción de los catalizadores preparados de manera *in situ* se muestra en la figura 4.19. Los catalizadores muestran que a 5 horas de reacción no llegan al equilibrio, lo cual indica que podrían seguir convirtiendo a mayor tiempo. Se puede observar claramente el efecto de la manera de agregar los metales durante el proceso de gelación, los catalizadores INS A e INS B muestran un comportamiento similar en la conversión, obteniéndose conversiones alrededor del 45% de DBT, lo cual indica que la cantidad en volumen de metales adicionados a la mezcla de óxidos de Al-Ti durante la gelación no influye en la actividad catalítica, esto quizá debido a que se forman especies activas similares.

Por otro lado, para los catalizadores INS C e INS D se observa una conversión similar del 75% de DBT a 5 horas de reacción, alrededor de un 20% más que para el preparado por co-impregnación con la misma relación atómica de metales. Esto podría suponer un mayor sinergismo químico entre los metales Ni:Mo:W al momento de agregar la mezcla de alcóxidos a la solución de los metales durante la gelación. Finalmente se podría concluir que el tiempo de envejecimiento no influye de manera directa en la actividad catalítica pero sí la manera de adicionar los metales durante el proceso de gelación.

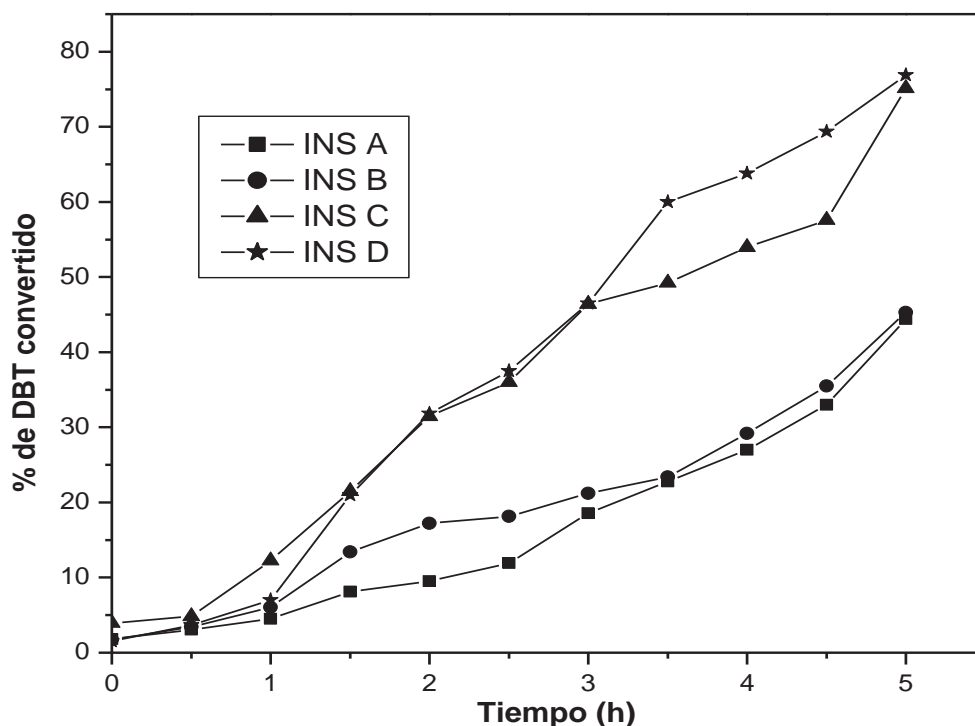


Figura 4.19 Conversión de DBT con los catalizadores preparados por gelación *in-situ* a 5 horas de reacción.

El comportamiento de la selectividad durante reacción de HDS para los materiales preparados por gelación *in-situ* es mostrado en la figura 4.20. No se observan grandes cambios en el comportamiento de selectividad influenciados por el método de preparación, comparados con los obtenidos por co-impregnación. De manera general

se observa que todos los materiales prefieren la ruta de DSD. Los catalizadores que presentan mayor conversión de DBT (INS C e INS D), tienen un comportamiento muy similar en la selectividad de HDS, lo cual indica que el tiempo de envejecimiento no influye de manera significativa en la actividad, ni en la selectividad de los materiales. Sin embargo, para los catalizadores INS A e INS B se puede decir que la cantidad de metales no influye en la actividad catalítica pero si tienen un efecto en la selectividad de HDS, se observa un aumento en la selectividad hacia DSD cuando disminuye la cantidad de metales durante la formación del gel.

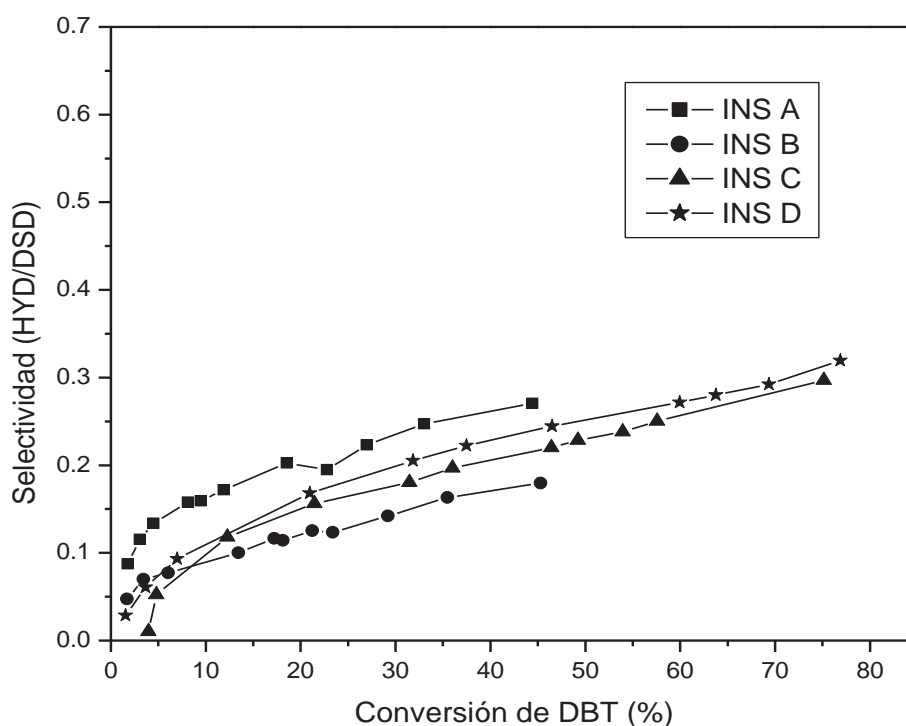


Figura 4.20. Comportamiento de la selectividad durante la reacción HDS.

En la tabla 4.7, se reporta la distribución de productos, bifenilo (BF), ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrobenzotiofeno (THDBT), a 5 horas de reacción de HDS:. Se observa que independientemente de la forma de preparación, los materiales muestra una distribución similar de productos formados.

Tabla 4.7. Productos de reacción de los catalizadores *in-situ*.

Catalizador	Productos (%)		
	BF	CHB	THDBT
INSA	78.72	18.26	3.02
INSB	84.16	12.85	2.38
INSC	77.12	21.96	0.923
INSD	75.8	23.32	0.87

Los coeficientes de velocidad de reacción para los catalizadores *in-situ* son mostrados en la tabla 4.8. La ecuación de velocidad fue ajustada a una ecuación de orden cero debido a que presentó buena precisión. Los valores de la constante de velocidad de reacción (k) fueron evaluados y comparados, el mayor valor (16×10^{-7}) corresponde para el catalizador INS D, el cual presentó la mayor conversión de DBT.

Tabla 8. Coeficiente de velocidad de reacción de los catalizadores *in-situ* en la reacción de HDS del DBT.

Catalizador	$k \times 10^{-7}$ $mol s^{-1} g cat^{-1}$
INSITU A	8.1
INSITU B	7.4
INSITU C	14
INSITU D	16

4.3. INFLUENCIA DEL MÉTODO DE ACTIVACIÓN EN LA ESTRUCTURA Y ACTIVIDAD DE LOS MATERIALES.

Además de los estudios realizados para determinar la temperatura de activación adecuada, se han realizado análisis sobre la descomposición térmica de los sulfuros de metales de transición (SMT) a partir de tiometalatos bajo diversos ambientes, tales como vacío, atmósfera de helio, atmósfera de nitrógeno, en una mezcla de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno, en sulfuro de hidrógeno o bajo condiciones de reacción (*in-situ*). Se ha concluido que para sistemas bimetálicos activados bajo gas inerte, conduce a sulfuros no estequiométricos [28] y que la descomposición en una atmósfera de hidrógeno provoca la remoción de mucho azufre del sólido, siendo la descomposición más adecuada la que se obtiene con una mezcla estequiométrica de sulfuro de hidrógeno/hidrógeno.

En esta parte se presentan los resultados de la influencia del método de activación para los catalizadores trimetálicos, los resultados corresponden al catalizador con relación atómica $R=0.5$ activado bajo flujo de Nitrógeno y de manera *in-situ* durante la reacción de HDS.

4.3.1. Propiedades morfológicas y estructurales

En la Figura 4.21 se muestran los patrones DRX para los catalizadores activados bajo flujo de nitrógeno y de manera *in-situ* durante la reacción de HDS, al igual que para los catalizadores activados bajo mezcla de H_2S/H_2 , se pueden observar estructuras pobremente cristalinas con poco apilamiento en las capas de WS_2 y MoS_2 . También es importante señalar la aparición del pico (23° de 2θ) asignado a fases de óxidos de molibdeno y tungsteno (MoO_3 y WO_3), lo que sugiere que no hubo reducción completa del material bajo flujo de nitrógeno, al igual que durante la activación *in-situ*.

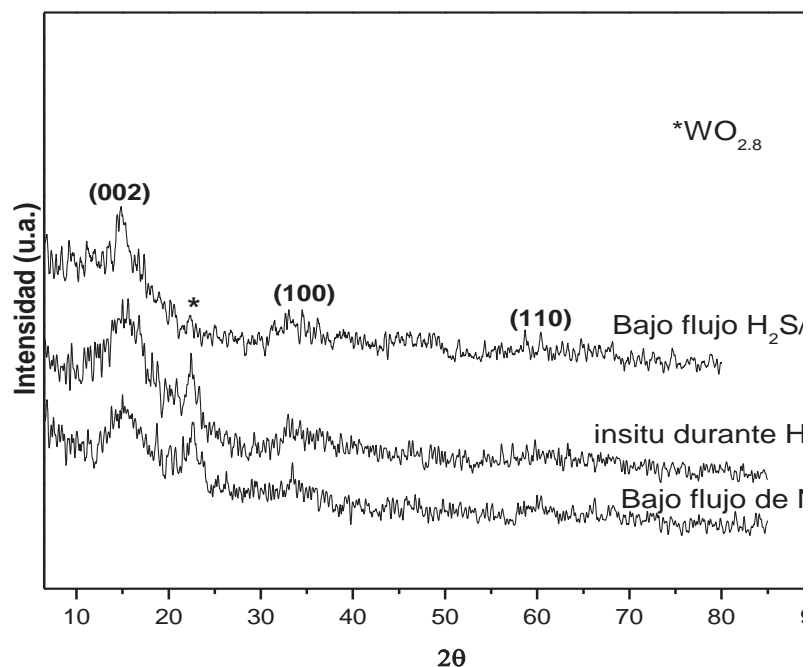


Figura 4.21. Patrones DRX de los catalizadores activados bajo flujo de nitrógeno, H_2S/H_2 y de manera *in-situ*.

Por microscopía electrónica de barrido (figura 4.22) no fue posible observar la influencia del método de activación en la morfología de los catalizadores. Al igual que los materiales activados bajo flujo de H_2S/H_2 se tienen materiales porosos tipo esponja con pequeñas aglomeraciones.

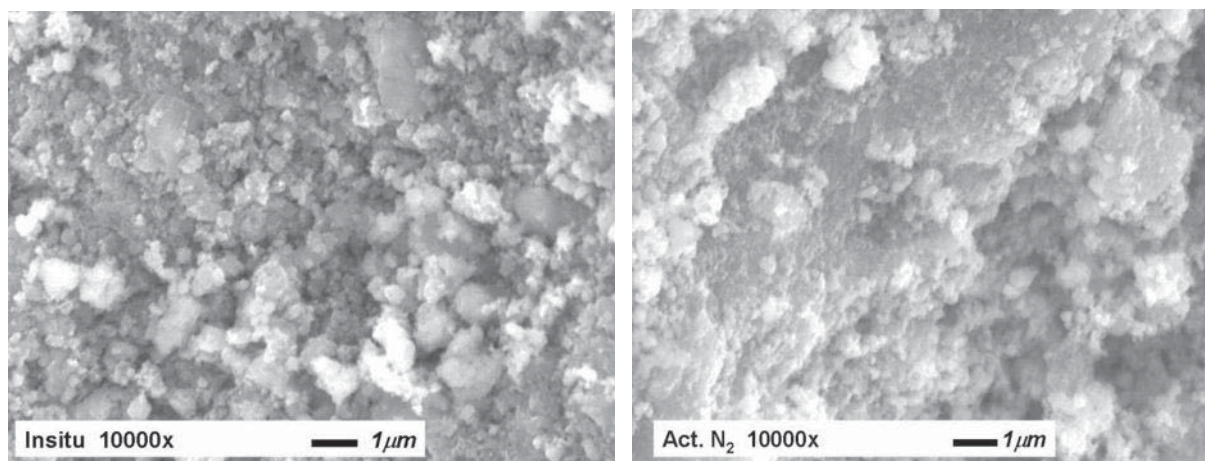


Figura 4.22. Micrografías MEB para los catalizadores activados bajo flujo de nitrógeno y de manera *in situ* durante la reacción de HDS.

Se realizó un análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) de los materiales activados por diferentes métodos. Las relaciones atómicas $S/(Mo+W)$ y $Ni/[Ni+(Mo+W)]$ de los catalizadores antes de reacción son presentados en la tabla 4.9.

Los catalizadores activados bajo flujo de N_2 y de manera *in-situ* durante la reacción de HDS muestran relaciones atómicas $S/(Mo+W)$ cercanas a los valores teóricos esperados, mientras que el catalizador activado bajo mezcla de H_2S/H_2 presenta un valor igual al teórico esperado $S/(Mo+W)=2$, lo que sugiere mayor presencia de estructuras de WS_2 y MoS_2 , es decir, existe la formación de sulfuros estequiométricos, lo que no sucede con los materiales activados bajo flujo de N_2 y de manera *in-situ*, los cuales presentan valores de 2.2 y 1.7 respectivamente, esto coincide con los resultados obtenidos para sistemas bimetálicos, en los que se concluye que el mejor método de activación es bajo flujo de H_2S/H_2 [36-38].

Las relaciones atómicas $R= Ni/(Ni+Mo+W)$ mostradas en la tabla 4.9, presentan valores menores a los teóricos esperados ($R=0.5$), lo cual puede ser atribuido a que durante el proceso de activación, los metales podrían tener una migración hacia el seno del soporte, conduciendo a menor cantidad de metales en las capas superficiales del sólido, este efecto es más marcado en el catalizador activado de manera *in-situ*, este efecto también puede atribuirse a la segregación de alguna fase de sulfuros de Ni o la sulfuración incompleta de los materiales, como se observa en los patrones DRX.

Tabla 4.9. Resultados de análisis EDS para los catalizadores con diferente método de activación.

CATALIZADOR	% Atómico							Relación atómica		
	O	Al	Mo	S	Ti	Ni	W	Ni/Ni+Mo+W	S/(Mo+W)	Al/Ti
Act. H_2S/H_2	36.9		6.8	24.7		8.7	5.3	0.4	2.0	5.6
Act. N_2	42.7	23.6	4	17.3	3.5	4.3	3.8	0.4	2.2	6.7
<i>in-situ</i>	47.6	20	5.2	15.9	2.9	3.8	4	0.3	1.7	6.9

En la figura 4.23 se presentan las isotermas de adsorción-desorción de estos catalizadores. En todos los casos se tienen isotermas del tipo IV [42], correspondientes

a materiales mesoporosos, el volumen de adsorción son muy cercanos, sobre todo para los materiales activados de forma *in situ* y bajo H_2S/H_2 . Los valores de área superficial específica obtenidos después de reacción HDS fueron de $171.09\text{m}^2/\text{gr}$ para el material activado de manera *in-situ* y $228.11\text{ m}^2/\text{gr}$ para el catalizador activado bajo flujo de nitrógeno, estos valores son similares al área obtenida para el material activado bajo mezcla de H_2S/H_2 ($162.2\text{ m}^2/\text{gr}$), lo cual indica que el método de activación no es un parámetro importante en la determinación del área superficial.

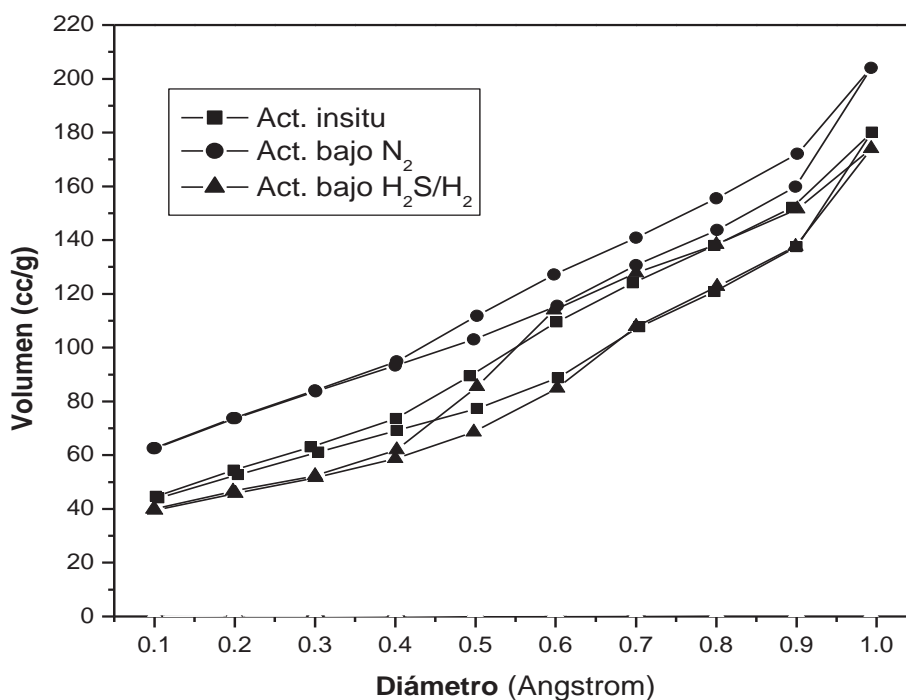


Figura 4.23. Isotermas de adsorción para los catalizadores activados bajo diferentes atmósferas.

Como se muestra en la figura 4.24, los catalizadores presentan diámetro de poro promedio de 36.3 \AA en todos los casos, sin embargo, se observa un decremento en el volumen de adsorción cuando los materiales son activados bajo flujo de nitrógeno y de manera *in-situ* durante la reacción de HDS, esto pudiera influir de manera negativa en la actividad catalítica del catalizador.

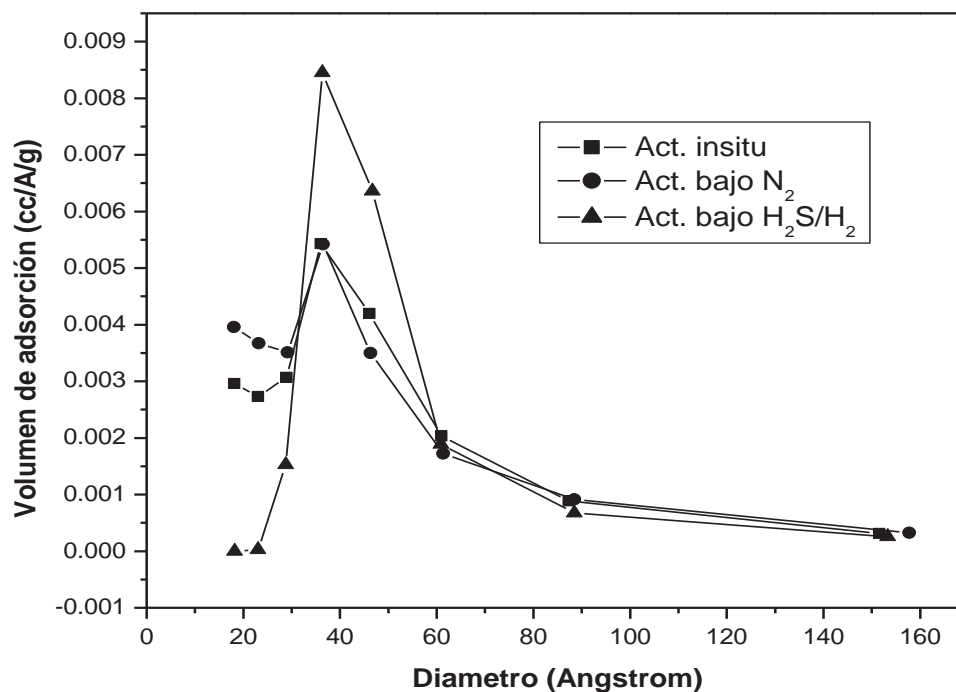


Figura 4.24. Influencia del método de activación en la Distribución de tamaño de poro.

4.3.2. Actividad Catalítica en la reacción HDS del DBT.

La figura 4.23 presenta el comportamiento de los catalizadores activados bajo atmósferas de H₂S/H₂, N₂ y de manera *in-situ* durante la hidrodesulfuración del dibenzotiofeno a 5 horas de reacción. Los catalizadores activados bajo flujo de N₂ y de manera *in-situ* presentan comportamiento muy similar en la conversión de DBT, obteniéndose conversiones alrededor del 30% durante 5 horas de reacción. Sin embargo, el catalizador activado bajo una mezcla de H₂S/H₂ es el que presenta la mayor conversión alrededor del 62%. Se puede observar claramente la influencia del método de activación en la actividad catalítica de los materiales, esto sugiere afirmar que al igual que en los catalizadores bimetalicos, para los catalizadores trimetalicos el mejor método de activación es bajo una mezcla de H₂S/H₂, debido a que se obtienen materiales con mejores propiedades estructurales y mejor dispersión de los metales activos.

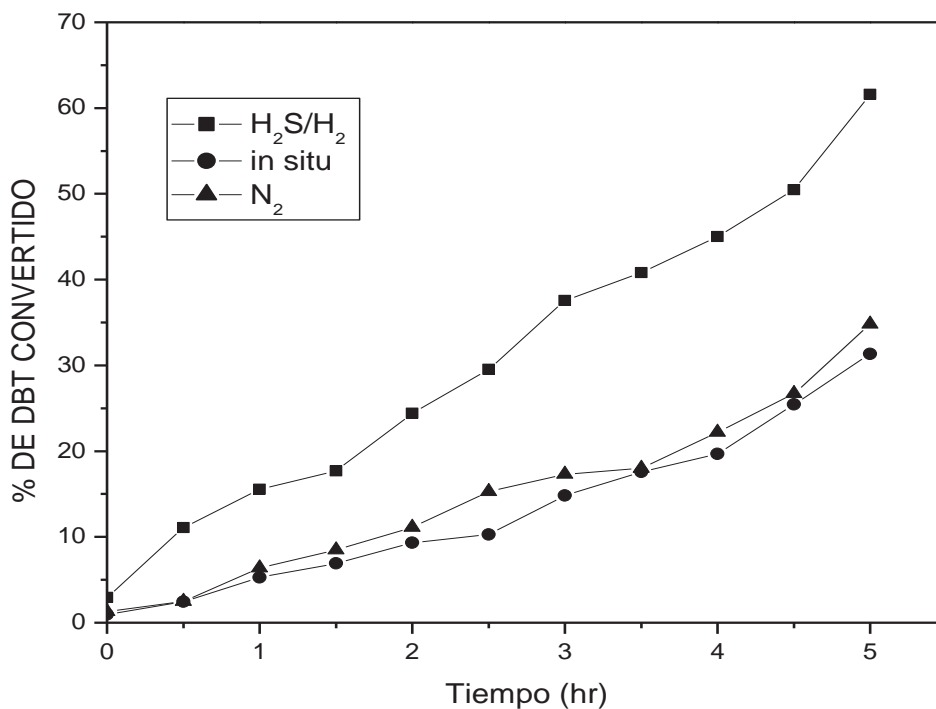


Figura 4.25. Influencia del método de activación en la reacción de HDS.

En la Tabla 4.10 se presentan los valores de la constante de velocidad de reacción HDS. La actividad catalítica para los catalizadores *in-situ* y N₂ es muy similar a 5 horas de reacción y su valor es mucho menor que el que presenta el catalizador activado bajo H₂S/H₂ ($11 \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g. cat}^{-1}$).

Tabla 4.10. Constantes de velocidad de reacción de los catalizadores influenciados por el método de activación.

Catalizador	$k \times 10^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g cat}^{-1}$
H ₂ S/H ₂	11
Insitu	5.2
N ₂	5.6

De los resultados mostrados en este capítulo, correspondientes a catalizadores soportados en un mezcla de óxidos de aluminio-titanio con diferente concentración de Ni, se pudo observar que a medida que incrementa la concentración del promotor (Ni), incrementa la actividad catalítica en la reacción de HDS hasta obtener un máximo en la conversión de DBT cuando se tiene una relación atómica $R=0.5$. A relaciones mayores, la actividad catalítica disminuye, este efecto quizá se pueda atribuir a que cada átomo de W y Mo necesita uno de Ni para promoverse y obtener un mayor sinergismo químico, ya que si es menor la transferencia electrónica no es suficiente entre Ni y W:Mo y si es mayor puede existir fases segregadas de Ni sulfuradas que compiten con las fases sulfuros de Mo y W. Este efecto se puede observar de manera clara en las relaciones $R=0$ y $R=1$ debido a que presentan la menor conversión. Se puede decir que a la relación atómica $R=0.5$, se logran las mejores propiedades catalíticas y estructurales debido a un mayor sinergismo entre los metales. En todos los casos se tienen materiales con área superficial alta y pobremente cristalinos con poco apilamiento en la dirección (002) correspondiente a los MoS_2 y WS_2 . No se observaron grandes diferencias en la morfología que puedan ser atribuidas a la concentración del promotor. En todos los casos los valores de selectividad tienden hacia la ruta desulfuración directa.

El catalizador con mejores propiedades catalíticas obtenido por co-impregnación, fue preparado nuevamente variando el método de síntesis, de los cuatro materiales obtenidos (INS A, INS B, INS C, INS D), se observó que la forma de incorporar los metales durante la gelación del soporte influye en las propiedades finales de los mismos. Los materiales en los que los alcóxidos fueron adicionados a la solución de metales (INS C, INS D) son los que presentan mayor conversión de DBT y se puede decir que el tiempo de envejecimiento no es un parámetro significativo. En todos los casos se obtienen materiales prácticamente amorfos y no se presenta apilamiento en la dirección (002) correspondiente a MoS_2 y WS_2 . Se observan materiales con área superficial específica baja comparada con los obtenidos por co-impregnación y una morfología de partículas aglomeradas.

También se observó que el método de activación influye principalmente en las propiedades catalíticas del material, los catalizadores activados por oxidación/sulfuración son lo que presentan mayor conversión de DBT, debido al mayor grado de sulfuración de los metales.

Independientemente del método de preparación y la forma de activación, todos los materiales prefieren la ruta de desulfuración directa, es decir, la producción de bifenilo. Otro aspecto importante es que no existe segregación de especies en ningún caso, por lo tanto podemos decir que con estos métodos se pueden obtener materiales altamente homogéneos con buena dispersión de la fase activa, claro esta, sin olvidar la influencia del soporte de alúmina-titania, el cual sigue siendo un material prometedor para este tipo de catalizadores debido a su gran estabilidad térmica y estructural.

CONCLUSIONES

De acuerdo al análisis de los resultados, con respecto a los catalizadores obtenidos por el método de co-impregnación, se tiene que la concentración del promotor (Ni) tiene gran influencia sobre la actividad catalítica de HDS del DBT, siendo el catalizador más activo aquel que tiene una relación atómica de metales $Ni/[Ni+(Mo+W)]$ igual a 0.5, similar al catalizador trimetálico NEBULA. Se puede decir que esta concentración se obtienen las mejores propiedades morfológicas y estructurales. Altas concentraciones de níquel ($R=1$), tienen un efecto negativo sobre la conversión de DBT, de igual manera, cuando existe ausencia del promotor ($R=0$). Por gelación *in-situ* se muestra una clara influencia de la forma de adición de los precursores durante la síntesis de los materiales y su efecto en la actividad de HDS, cuando se adicionan los precursores metalorgánicos (Tri-sec-butóxido de aluminio y butóxido de titanio) junto con la solución de hidrólisis, a la solución que contiene los metales, se obtienen materiales más activos que por el método de co-impregnación, lo cual puede ser atribuido a un mayor sinergismo entre los metales, por este método de preparación de catalizadores soportados se pueden obtener sistemas altamente activos, homogéneos y con buena distribución tanto de la fase activa como del promotor dentro del soporte.

Los catalizadores activados por el método de oxidación/reducción muestran mayores actividades catalíticas comparadas con los catalizadores activados bajo flujo de N_2 y de manera *in-situ*, lo que sugiere mayor grado de sulfuración de los metales Mo y W.

Todos los catalizadores presentan estructuras pobremente cristalinas con poco apilamiento en la dirección (002), especialmente los catalizadores preparados por gelación *in-situ*, los cuales son prácticamente materiales amorfos, esto sugiere que los materiales se encuentran altamente dispersos en el soporte de aluminio-titanio.

No se observaron diferencias significativas, influenciadas por el método de preparación, en la morfología de los catalizadores. Todos los materiales presentan una morfología porosa tipo esponja con pequeñas aglomeraciones. La composición química de metales

Ni/[Ni+(Mo+W)] determinada por análisis EDS es muy similar a la composición teórica para la mayoría de los catalizadores, así como la relación S/ (Mo+W); sin embargo, la actividad catalítica es diferente debido a factores como la concentración del promotor.

Se observó que el valor del área superficial esta influenciada por el método de preparación, obteniéndose altas áreas por el método de co-impregnación y una disminución cuando se preparan por el método *in-situ*.

La concentración del promotor muestra una clara influencia en la selectividad en la reacción HDS para los catalizadores preparados por co-impregnación, conforme aumenta la conversión de DBT aumenta la selectividad hacia la producción de bifenilo, producto de la desulfuración directa. El catalizador que no tiene níquel tiene gran preferencia hacia la ruta de hidrogenación.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. H. Pinzon, Nuevos catalizadores para la eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo, memoria, Universidad Industrial de Santander, (2005) 103-1081.
2. B. Pawelec, R. M. Navarro, J. M. Campos Martin, A. Lopez Agudo, P. T. Vasudevan and J. L. G. Fierro, Silica- Alumina- supported transition metal sulphide catalysts for deep hydrodesulphurization, *Catalysis Today* 86(2003) 73-85.
3. H. Farag, D. D. Whitehurst, K. Sakanishi, I. Mochida, Symposium on Catalysis in fuel Processing and Enviromental Protection, 214 National Meeting, American Chemical Society, September 7-11, 1997.
4. T. A. Pecoraro and R. R.Chianelli, *Journal Catalysis*, Volumen 67, (1981) 430
5. E. Lecrenay, K. Sakanishi, T. Nagamatsu, I. Mochida Teruo Suzuca. *Applied Ctalysis B: Enviromental* 18-325, 1987.
6. M. P. Borque, A. Lopez- Agudo, E. Olguin, M. Vrinat, L. Cedeño, L. Ramirez, *Aplied Catalysis* 10, (1999) 53.
7. J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedeño, V. Harle, M. Vriant and M. Breysse. *Appl. Catal. A*, 93-163, 1993
8. S. Eijsboust, F. van Houtert, K Riley, S. **Soled**, S Miseo, G Anderson and K. Fujita, "NEBULA": A HYDROPROCESSING CATALYST WITH BREAKTHROUGH ACTIVITY.
9. es.wikipedia.org/wiki/.Componentes_y_características_del_petróleo.
10. H. Scott Fogler, *Elementos de Ingeniería de las reacciones Químicas*, Tercera edicion, Prentice Hall.
11. R. Maya Yescas, *Ingenieria de Reactores Quimicos*, Notas, 2006
12. H. Topsoe, B. S. Clausen, F.E. Massoth, in: J. R. Anderson, M.Boudart (Eds), *Catalysis, Science and Technology*, Vol 11, Springer, Berlin, 1996.
13. T. Cabe, A. Ishihra, Weihua Qian, "Hidrodesulfurization and Hydrodenitrogenation", *Chemistry and Engineering*, Kodansha, 1999.
14. M. Houalla, N. K. Nag, A. V. Sapre, D. H. Broderik, B. C.Gates, *AIChE J24* (1978)1019.

15. H. Nava, F. Pedraza and G. Alonso "Níkel-Molybdenum-Tungsten Sulphide catálisis prepared by in situ activation of tri-metallic (Ni-Mo-W) alkylthiomolybdotungstates" *Catalysis Letters* 99 (2005) 65-70.
16. J. Ramirez, P. Rayo and A. Gutiérrez, "Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides" *Catalysis Today* 109 (2005) 54-60.
17. R. Huirache-Acuña, M. A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J. L. Rico, R. Martínez-Sánchez "Synthesis of Ni-Mo-W sulphide catalysts by ex situ decomposition of trimetallic precursors ", *Applied Catalysis* 304(2006) 124-130.
18. A. L. Farragher and P. Cosseein: *Proceedings, 5th International Congress on Catalysis, Palm Beach, 1972, p 1301, North-Holland, Amsterdam (1973).*
19. B. Scheffer, P. Molhoek and J. A. Moulijn, *Applied Catalysis* 76(1982) 241.
20. R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiiver, *Journal Catalysis* 23(1971) 243.
21. D. H. Galvan, G. Alonso, R. Rangel, M. del Valle, E. Adem, S. Fuentes, *Journal Catalysis* 189(2000)263.
22. R.R. Chianelli, M. Daage, M. J. Ledoux, *Adv. Cataysis.* 40(1984) 77.
23. Schuit G.C. A, Gates B C (1973) *AIChE Journal* 19, 417.
24. R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiiver, *Journal of catalysis* 23, 228 (1971).
25. B. Delmon, *ACS. Div. Pet. Chem. Prepr.* 22, 503 (1997).
26. H. Topsoe, R. Candia , N-Y Topsoe, B. S. Clausen (1984) *Bull Soc. Chim. Belg.* 93,783.
27. H. Topsoe, B. S. Clausen, N-Y Topsoe and P. Zeuthen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 53,77 (1989).
28. M. Zdrzil, *Recent advances in catalysis over sulphides, Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences, 165 02 Prague- Schdol, Czechoslovakia, (1988).*
29. R. Peter and M. Zdrzil, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 51,327 (1986).
30. R. M. Heck, R. J. Farrauto, " *Cataytic Air Pollution Control*", Van Nostrand Reinhold 1995.
31. G. Hagenbach, Ph. Country, B. Delmon, *Journal Catalysis* 31, 264 (1973).

-
32. R. Cadian, B. Clausen, H. Topsoe, *Journal Catalysis* 77, 564 (1982).
 33. J. Espino V, V. Ruíz L. "Influencia de la composición del soporte en catalizadores trimetálicos Ni-Mo-W para hidrodesulfuración" 2006. (TESIS).
 34. T. Klimova, Y. Huerta, M. L. Rojas Cervantes, R. M. Martín Aranda, J. Ramirez, *Preparation of catalysis VI Scientific Bases for the preparation of Heterogeneous Catalysis*, 411 (1995).
 35. J. B. Miller, S. E. Rankin, Edmond I. Ko. *Journal of catalysis* 148 (1994) 673-682.
 36. J. Ramirez and A. Gutierrez-Alejandre, Relationship between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ Mixed Oxides, *catalysis Today* 43 (1998) 123-133.
 37. J. Ramirez and A. Gutierrez-Alejandre, "Characterization and Hydrodesulfurization Activity of W-Based Catalysts Supported on TiO₂-Al₂O₃ Mixed Oxides", *Journal of catalysis* 170, 108-122 (1997).A.
 38. J. Ramirez, A. Gutierrez- Alejandre, "Relationships between hydrodesulfurization activity and morphological and structural changes in NiW hydrotreating catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides" *Catalysis Today* 43 (1998) 123-133.
 39. J. Ramirez, P. Rayo and A. Gutiérrez, "Analysis of the hydrotreatment of Maya heavy crude with NiMo catalysts supported on TiO₂-Al₂O₃ binary oxides" *Catalysis Today* 109 (2005) 54-60.
 40. S. Yoshinaka, K. Segawa "Hydrodesulfurization of dibenzothiophenes over molybdenum catalyst supported on TiO₂-Al₂O₃" *Catalysis Today* 45 (1998) 293-298.
 41. A. Guevara-Lara, R. Bacaud and M. Vrinat, "Highly active NiMo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts: Influence of the preparation and the activation conditions on the catalytic activity" *Applied Catalysis A: General* 328 (2007) 99-108.
 42. C. J. Brinker, G. W. Scherer, "The physics and Chemistry of sol-gel Processing", Academic: New York (1990).
 43. Dispersión y Difracción de Rayos X, www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/parte_05.html.
 44. es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_electrónico_de_barrido.
 - 45 P. A. Webb and C. Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology*, micromeritics Instrument Corporation, 1997.

-
46. G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, J. L. Rico, Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni-promoted WS₂ catalysts, *Applied catalysis A: General* 266 (2004) 29-40.
47. L. Alvarez, J. espino, C. Ornelas, J. L. Rico, M. T Cortez, G. Berhault, G. Alonso, Comparative study of MoS₂ and Co/MoS₂ catalysts prepared by ex situ /in situ activation of ammonium and tetraalkylammonium thiomolybdates, *Journal of molecular catalysis A: Chemical* 210 (2004) 105-117