

**UNIVERSIDAD AUTONOMA DEL ESTADO DE
HIDALGO.**

*Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería
Centro de Investigaciones Químicas
Área Académica de Química*

Licenciatura en Química

***“Síntesis y caracterización de catalizadores de NiO-MoO₃
soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ para la eliminación de
compuestos azufrados contenidos en diesel”***

T E S I S

Que para obtener el título de

LICENCIADA EN QUÍMICA

P R E S E N T A:

Gabriela Lozano Hernández

Asesor: Dr. Alfredo Guevara Lara

Pachuca de Soto, Hidalgo, 2006.

*Solo existen los límites que se impone
el alma y solo es posible superarlos con el
corazón por delante.*

J. Hervey 1998

El presente trabajo se realizó en el laboratorio de fisicoquímica, bajo la dirección del Dr. Alfredo Guevara Lara, parte de éste fue presentado en el 2º Encuentro de Química Inorgánica, celebrado en Pachuca, Hidalgo los días 23 y 24 de junio del 2005 con el trabajo titulado: Estudio de las propiedades texturales y estructurales de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$: Sol-gel vs. Precipitación, y en el IX Congreso Mexicano de Catálisis en Cd. Madero, Tamaulipas los días 4-7 de octubre del 2005, con el trabajo titulado: Efecto del contenido de Al_2O_3 en TiO_2 sobre las estructuras superficiales de NiMoO_n : Raman y reflectancia difusa Uv-Vis, así mismo se publicó un artículo en la revista Mexicana de Ingeniería Química-volumen especial dedicado a catálisis. Con el nombre de efecto de la composición del soporte sobre las estructuras superficiales de los óxidos precursores NiO-MoO_3 soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ RMIQ-CAT9.

A Dios, por darme las fuerzas, para seguir adelante.

A mis padres que con sus ejemplos y educación, me enseñaron el mejor camino en la vida, los quiero mucho.

Por la motivación, consejos, regaños, paciencia, por el apoyo incondicional, y por enseñarme muchas cosas nuevas, pero sobre todo por guiarme en la realización de este trabajo, muchas gracias Dr. Alfredo Guevara Lara.

A mi novio Omar por entrar a mi vida cuando más lo necesitaba, por su apoyo incondicional y por los momentos inolvidables. Te amo.

A Martha, Ale, Yadi, Capi, Lic. Roberto, Contador Marco, que conforman el IFE Tepeapulco, por su apoyo.

A los miembros del jurado al Dr. Alejandro Álvarez Hernández, Dra. Leticia E. Hernández Cruz, Dr. Alfredo Guevara Lara, Dr. Carlos Andrés Galán Vidal, M. en C. Araceli Sierra Centeno, Dra. Gabriela Vázquez Rodríguez, Dr. Luis Humberto Mendoza Huizar. Que me ayudaron a presentar este trabajo de la mejor manera posible.

Y a todas aquellas personas que de alguna u otra manera me han ayudado para lograr esta meta.

GRACIAS.

Dedico este a Dios por ayudarme a cumplir este gran sueño y por estar conmigo, quien es además mi principal fuerza.

A mi Madre, que en su forma de ser, comprenderme y darme el mejor regalo la vida y sobre todo por ser mi apoyo incondicional a quien debo la realización de todas mis metas, eres una gran mujer, de quien admiro su grandeza y fortaleza para enfrentar la vida, por tener la virtud de amar y comprender.

A mi Padre, por ser mi amigo, y por estar ahí cuando más lo necesito, por ser un buen hombre de quien admiro su fortaleza y su responsabilidad.

A mi Hermano de quien agradezco su apoyo incondicional en todos los momentos.

A mi Abuelito, mi ángel quien me enseñó a valorar y se que cada día permanecerá a mi lado y en mi corazón, nunca te olvidare..

De igual manera la dedico a mis Amigas(os), Jazmín Daniel, Isaura Félix, Violeta Valera, Mayra V. Alpizar, Mayra Cortes, Fini Valdez, Juan J. Mendoza y Fernando Borjas, que siempre estuvieron apoyándome cuando lo he necesitado y por todos los momentos inolvidables que hemos compartido, pero sobre todo por su amistad sincera.

CAPITULO I Antecedentes

I.I Introducción	1
I.II. Antecedentes	2
I.II.1. Compuestos derivados de azufre	3
I.II.2. Dióxido de azufre, SO ₂	3
I.II.3. Trióxido de azufre, SO ₃	4
I.II.4. Mecanismo de formación de óxidos de azufre, ácido sulfúrico, y sales de sulfato	5
I.II.5. Normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles	6
I.II.6. Procesos comerciales e hidrotratamiento para combustibles	7
I.II.7. Compuestos refractarios de azufre contenidos en el diesel comercial	7
I.II.8. Catalizadores comerciales	9
I.II.9. Estructuras activas de los catalizadores para la hidrodesulfuración	11
I.II.10. Óxidos de titanio como soporte para catalizadores	18
I.II.11. Métodos de preparación de soportes a base de óxidos mixtos TiO ₂ -Al ₂ O ₃	19
I.III. Justificación	21
I.IV. Objetivos	22
I.V. Bibliografía	23

CAPÍTULO II Metodología

II. Metodología	25
II.1. Preparación de óxidos mixtos TiO ₂ -Al ₂ O ₃	25
II.1.1. Método sol-gel	25
II.1.2. Método de precipitación	28
II.2. Preparación de catalizadores NiMo/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	31
II.3. Caracterización fisicoquímica	32
II.3.1. Difracción de rayos X en polvos	32
II.3.2. Espectroscopia Raman	33

II.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible (EDR-UV-Vis)	33
II.3. 4. Fisisorción de nitrógeno (Área superficial Bet)	34
II.3. 5. Potencial- ζ	34
II.3. 6. Evaluación de la actividad catalítica	34
II.5. Bibliografía	36
CAPÍTULO III Efecto del método de preparación y la concentración: soportes	
III. Efecto del método de preparación y la concentración: soportes	37
III.1. Caracterización por Difracción Rayos X en polvos (DRX)	37
III.1.1. DRX de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	37
III.1.2. DRX de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	39
III.1.3. DRX de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	40
III.2. Caracterización de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET)	41
III.3. Efecto del contenido del Al_2O_3 sobre el pH superficial del TiO_2: Potencial-ζ	42
III.3.1. Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	43
III.3.2. Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	44
III.3.3. Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	45
III.4. Espectroscopía Raman de soportes con óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	47
III.4.1. Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	47

III.4.2 Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	48
III.4.3. Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	49
III.5. Conclusiones	50
III.6. Bibliografía	52
CAÍTULO IV Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo s superficiales	
IV. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales	53
IV.1. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible (ERD-UV-Vis) de las soluciones de impregnación	53
IV.2. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores óxidos NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	56
IV.2.1. Catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel secados a 100°C	56
IV.2.2. Catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel calcinados a 400°C	58
IV.3. Caracterización por ERD-UV-Vis de catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	59
IV.3.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH secados a 100°C	59
IV.3.2. Catalizadores NiMo en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH calcinados a 400°C	60
IV.4. Caracterización por ERD-UV-Vis de catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	61

IV.4.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ secados a 100°C	62
IV.4.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinados a 400°C	63
IV.5. Espectroscopía Raman de las soluciones de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	65
IV.6. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	66
IV.6.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel secados a 100°C	67
IV.6.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel calcinados a 400°C	68
IV.7. Catalizadores por espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	69
IV.7.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH secados a 100°C	70
IV.7.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH calcinados a 400°C	71
IV.8 Caracterización por espectroscopía Raman de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	72
IV.8.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ secados a 100°C	72
IV.8.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinados a 400°C	73

	Índice
IV.9. Conclusiones	74
IV.10. Bibliografía	78
 CAPÍTULO V Evaluación catalítica	
V. Evaluación catalítica	80
V.1. Reacción general	80
V.1.1. Velocidades de transformación de catalizadores NiMoS/TiAl, con soportes preparados por el método sol-gel	82
V.1.2. Velocidades de transformación de catalizadores NiMoS/TiAl, con soportes preparados por el método de precipitación con soluciones de NH ₄ OH y (NH ₄) ₂ CO ₃	84
V.2. Conclusiones parciales	87
V.3. Bibliografía	88
 CAPÍTULO VI Conclusiones generales	
VI. Conclusiones generales	89
VI.1. Perspectivas	90
Anexos	91

Índice de tablas

Tabla I.1.

Principales gases contaminantes provenientes de automotores y sus efectos. 2

Tabla I.2.

Efectos sobre la salud humana, por exposición combinada al SO₂ y las partículas suspendidas totales (PST). p.d.: promedio diario, m.a.a: media aritmética anual, m.g.a.: media geométrica anual. 3

Tabla I.3.

Limites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la modificación a la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. 6

Tabla I.4.

Reactividad de catalizadores "NiMoS" en la hidrosulfuración de Dibenzotiofeno como función del soporte. 19

Tabla II.1.

Tiempos de retención de cromatografía de gases 35

Tabla III.1.

Áreas superficiales BET de los sólidos preparados 42

Tabla IV.1.

Principales resultados de espectroscopías Raman y UV-Visible 75

Tabla V.1.

Velocidades de transformación del dibenzotiofeno, después de 2 y de 8 h de reacción en presencia de catalizadores sulfuros de níquel-molibdeno soportado en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel. T= 300° C, P = 30 bar 82

Tabla V.2.

Velocidades de transformación del dibenzotiofeno, después de 2 y de 8h de reacción en presencia de catalizadores sulfuros de níquel-molibdeno soportado en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de precipitación. 84

Tabla V.3.

Resultados de velocidades de reacción en 2 y 8 h, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis para los catalizadores NiMoS/TiAl 85

Índice de figuras

Figura I.1.

Análisis por cromatografía de gases de un diesel sometido a una hidrodesulfuración a diferentes temperaturas, P= 5 MPa, catalizador: CoMoS/Al₂O₃ 8

Figura I.2.

Isomerización ácida catalizada del 4,6 DMDBT a 3,6 DMDBT 10

Figura I.3.

Mecanismo simplificado de la hidrodesulfuración del 4,6 DMDBT por las rutas de desulfuración directa DDS, hidrogenación (HYD) e isomerización (ISOM) 11

Figura I.4.

Esquema de las diferentes fases del catalizador Co (Ni) soportado en alúmina 12

Figura I.5.

Representación esquemática de la estructura "CoMoS-I" 13

Figura I.6.

Representación esquemática de la estructura "CoMoS-II", formada por varias láminas que permiten una menor interacción entre el catalizador y el soporte 13

Figura I.7.

Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase "CoMoS-II" 14

Figura I.8.

Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase "CoMoS-I" 15

Figura I.9.

Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase orientada de "CoMoS" 16

Figura I.10.

Cúmulos de MoS₂ soportados en TiO₂ 17

Figura II.1.

Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ por el método sol-gel 27

Figura II.2.	
Fotografía de un gel precursor de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	28
Figura II.3.	
Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ por el método de precipitación	30
Figura II.4.	
Fotografía de un precipitado precursor de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$	31
Figura III.1 .	
Difractogramas de rayos X en polvo de soportes a diferentes concentraciones y preparados por el método sol-gel	38
Figura III.2.	
Difractograma de rayos X en polvo de soportes preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH	39
Figura III.3.	
Difractograma de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	40
Figura III.4.	
Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel, como una función del pH de disoluciones acuosas de KNO_3 .	43
Figura III.5.	
Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con NH_4OH como una función del pH en disoluciones acuosas de KNO_3	45
Figura III.6.	
Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como una función del pH de disoluciones acuosas de KNO_3	46
Figura III.7.	
Espectros de Raman de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel	48

Figura III.8.	
Espectros Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución NH_4OH	49
Figura III.9.	
Espectros Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.	50
Figura IV.1.	
Espectros de absorbancia UV-Vis de las soluciones de impregnación de heptamolibdato de amonio y nitrato de níquel a diferentes pH	54
Figura IV.2.	
Espectro de Uv-Visible con soluciones de impregnación a diferentes pH de 400 – 1100 nm. Bandas para la asignación de la simetría local de ion Ni^{2+}	55
Figura IV.3.	
Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de catalizadores, con soportes preparados por el método sol-gel, secados a 100°C	57
Figura IV.4.	
Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de catalizadores NiMo soportados sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y calcinados a $T= 400^\circ\text{C}$	58
Figura IV.5.	
Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores con soportes preparados por precipitación con NH_4OH y secos a 100°C .	60
Figura IV.6.	
Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores con soportes preparados por precipitación con NH_4OH , calcinados a 400°C	61
Figura IV.7.	
Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores NiMo/TiAl soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y secados a 100°C	62

Figura IV.8.

Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/TiAl soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ 64

Figura IV.9.

Espectros Raman de disoluciones acuosas de las sales de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ + $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ en función del pH, $T=25\text{ }^\circ\text{C}$ 65

Figura IV.10.

Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel en función del contenido de titanio, secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$. 67

Figura IV.11.

Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel en función del contenido de titanio, calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ 69

Figura IV.12.

Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con NH_4OH , en función del contenido de titanio, secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$ 72

Figura IV.13.

Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio, calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$; método de precipitación NH_4OH 71

Figura IV.14.

Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio y secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$, preparados por el método de precipitación $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 73

Figura IV.15.

Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio y calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$, preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 74

Figura IV.16.

Probables rutas de reacción, para los precursores de Ni y Mo 77

Figura V.1.

Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) 80

Resumen

Los problemas de contaminación ambiental ocasionada por los vehículos automotores han llevado a implementar normas para disminuir el contenido de S (azufre) en combustible a 50 ppm en diesel y gasolina. Para alcanzar este estándar en este trabajo se propone la modificación de los catalizadores comerciales NiMo/Al₂O₃ en el proceso de hidrodesulfuración por medio de catalizadores NiMo soportados en TiO₂-Al₂O₃.

La presente tesis contempla la síntesis, caracterización y evaluación de las propiedades de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃, en concentraciones 5, 10 y 95% mol de titanio preparados por los métodos de precipitación con soluciones de NH₄OH y (NH₄)₂CO₃ y el método sol-gel, éstos soportes fueron caracterizados por difracción de rayos X en polvo esta técnica da como resultado las fases Anatasa y γ -alúmina, Área BET, espectroscopía Raman, espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta Visible, potencial- ζ que da como resultado sólidos con pH superficiales relativamente neutros.

Los catalizadores NiMo/TiO₂-Al₂O₃ tanto calcinados a 400⁰C como secos a 100⁰C se impregnaron por el método de humedad incipiente con una disolución de NH₄OH con pH=9 se utilizaron para su caracterización las técnicas de espectroscopía Raman la cual sugiere que los catalizadores secos favorecen las especies de molibdeno Mo₇O₂₄⁶⁻ y Mo₈O₂₆⁴⁻, estas especies no son distinguibles en los catalizadores calcinados Mo₈O₂₆⁴⁻, en cambio para los catalizadores solo calcinados las bandas del molibdeno no son distinguibles espectroscopía de reflectancia difusa Ultravioleta Visible para los catalizadores tanto secos como calcinados se favorecen las bandas para el ion Ni [Ni²⁺4O²⁻] y [Ni²⁺6O²⁻]. La evaluación de la actividad en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en condiciones industriales después de 8 h, mostró que los catalizadores en estado sulfuro presentan el siguiente orden de actividad: para sol-gel sin calcinar NiMoS/TiAl (10:90) > NiMoS/TiAl (95:95) > NiMoS/TiAl (5:95) para los sólidos preparados por precipitación con NH₄OH: NiMoS/TiAl (5:95) sin calcinar > NiMoS/TiAl (10:90) sin calcinar > NiMoS/TiAl (95:5)

calcinado y los precipitados con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ NiMoS/TiAl (10:90) sin calcinar > NiMoS/TiAl (10:90) calcinando, comparados con una catalizador comercial NiMoS/ Al_2O_3 .

Esta tesis se divide en 5 capítulos. En el capítulo I se presenta la introducción, antecedentes, justificación, objetivos y bibliografía este capítulo tiene como propósito dar a conocer una panorama general del problema de contaminación en el mundo y principalmente en México, además de los esfuerzos que se han hecho por disminuir este problema por medio de catalizadores comerciales como NiMo/ Al_2O_3 , y las propiedades catalíticas de los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 . El capítulo II se presenta la metodología experimental, la síntesis de los soportes por metodo de precipitación con NH_4OH y con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y por el método sol-gel, así como la preparación de los catalizadores NiMo/ TiO_2 - Al_2O_3 por el método de humedad incipiente, se menciona una introducción de las técnicas fisicoquímicas utilizadas para caracterizar tanto los soportes como los catalizadores. En el capítulo III se presenta el efecto del método de preparación y la concentración del soporte TiO_2 - Al_2O_3 , preparados por los métodos de precipitación con NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y el método de sol-gel, los cuales se caracterizaron por difracción de rayos X en polvos, fisorción de nitrógeno, potencial- ζ , espectroscopía Raman, conclusiones y bibliografía. Capitulo IV se presentan los resultados de la caracterización en los catalizadores preparados por el método de humedad incipiente por espectroscopía de reflectancia difusa UltraVioleta-Visible, y espectroscopía Raman ésta caracterización se realizó en con catalizadores calcinados 400°C y secos a 100°C , los soportes utilizados para los catalizadores fueron preparados por los métodos de precipitación y de sol-gel. Capítulo V se muestran los resultados de la actividad de los catalizadores sintetizados por los diferentes métodos tanto calcinados como secos y comparados con la actividad de un catalizador comercial, además de las conclusiones parciales y el capítulo VI presenta las conclusiones generales las perspectivas para este trabajo de tesis.

CAPÍTULO I

I.I. Introducción

La industria petrolera tiene el gran reto de satisfacer las normas ambientales que demandan combustibles con menor contenido de azufre. Para reducir el contenido de azufre se emplea el proceso de hidrotratamiento llamado HDS entre otros, Éste proceso utiliza catalizadores de sulfuro $WO_3-NiO/\gamma-Al_2O_3$ y $MoO_3-NiO/\gamma-Al_2O_3$, sin embargo, estos catalizadores no transforman en su totalidad los compuestos que son refractarios y que contienen azufre, tales como el dibenzotiofeno y el 4,6 dimetil-dibenzotiofeno, los cuales se encuentran en los combustibles esto ha tenido como consecuencia que se estén investigado otros materiales para su uso más eficientes como catalizadores. Entre los cuales destacan, catalizadores de NiMo soportado en óxido de titanio, los cuales han mostrado una actividad catalítica superior comparada con los soportados en γ -alúmina en reacciones de hidrodesulfuración. No obstante, este soporte no es utilizado comercialmente debido a su baja área superficial e inestabilidad térmica [1]. La alúmina es el soporte comercial más utilizado en la actualidad en los procesos de HDS; debido a sus propiedades mecánicas, bajo costo, fácil regeneración, pero como soporte no favorece una mejor actividad para eliminar en su totalidad los compuestos refractarios [2].

La actividad catalítica, depende del soporte, como mencionan Shimada y col. [3] que reportan que el TiO_2 con estructura anatasa esta estructura es un acomodo específico de los elementos del oxígeno y del titanio en una forma tetragonal que favorece la formación de cúmulos de MoS_2 con un plano basal perpendicular al soporte. Además, la actividad depende de las estructuras tipo CoMoS-I y CoMoS-II, como lo reportan Topsoe y col. [4]. Mientras que Sakashita y col. [5] reportan que la actividad de los catalizadores NiMoS dependen de la orientación de las estructuras CoMoS-I y CoMoS-II. Estas estructuras se forman prematuramente durante la síntesis de los precursores de óxidos de Ni y Mo, la orientación es favorecida por efecto del soporte.

Hasta ahora se han reportado sólo los precursores catalíticos de óxidos de níquel-molibdeno soportados en alúmina o en titanio, pero ha recibido poca atención la mezcla de estos óxidos. Por esta razón, se ha puesto atención en los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 . Así en este trabajo se presentan resultados referentes al efecto de los soportes de óxidos mixtos de titanio-alúmina sobre las propiedades superficiales de los precursores de molibdeno promovidos por níquel, en función de la composición del soporte y del método de preparación.

I.II. Antecedentes

Hoy en día, la evolución industrial sigue propiciando la contaminación del aire en las grandes zonas urbanas, principalmente debida a la emisión de contaminantes generados por vehículos automotores, tales como: hidrocarburos no quemados y transformados, óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono y óxidos de azufre, entre otros. Estos contaminantes son una preocupación para las naciones del mundo. En México, las principales zonas urbanas, tales como la ciudad de México, Guadalajara y Monterrey, la mala calidad del aire debido a la contaminación es preocupante, debido a que causa enfermedades relacionadas con las vías respiratorias y la lluvia ácida. Los efectos de los contaminantes son diferentes y podemos dividirlos en tóxicos y no tóxicos para la salud humana o para el medio ambiente. La tabla I.1 resume los principales gases generados por lo automotores y sus efectos, los cuales pueden clasificarse según actúen a corto o largo plazo [6].

Tabla I.1. Principales gases contaminantes provenientes de los automotores y sus efectos. [6]

Especies	Tóxico	No Tóxico	Corto plazo	Largo plazo	Efectos
CO ₂		X		X	Efecto invernadero
CO	X		X		Efectos letales
NO _x	X		X	X	Generación de O ₃
Olefinas		X			Generación de O ₃
SO _x	X		X	X	Lluvia ácida
Benceno	X		X		Carcinogénico

Entre los contaminantes más dañinos para los seres vivos destacan los óxidos de azufre, los cuales provienen principalmente del uso de combustibles, además, éstos contaminantes se asocian a las partículas suspendidas en el aire.

I.II.1. Compuestos derivados del azufre [7]

El problema de la contaminación ha tratado de ser controlado por medio de la reformulación y limpieza de los combustibles, las cuales se realizan en las refinerías. A continuación se mencionan algunos derivados del azufre y los daños que representan a la salud humana.

I.II.2. Dióxido de azufre: SO₂

Se forma por la oxidación de combustibles fósiles que contienen azufre. Es un gas de condensación fácil, incoloro, de olor picante e irritante y más pesado que el aire. Se disuelve ligeramente en agua formando ácido sulfúrico (H₂SO₄), que acelera la corrosión de los metales y de los materiales de construcción (en especial ataca la piedra caliza). El dióxido de azufre provoca irritación al tracto respiratorio, agrava la bronquitis, disminuye la actividad de los cilios pulmonares y favorece el enfisema pulmonar.

Tabla I.2. Efectos sobre la salud humana, por exposición combinada al SO₂ y las partículas suspendidas totales (PST). p.d.: promedio diario, m.a.a: media aritmética anual, m.g.a.: media geométrica anual.

SO ₂	PST	Concentraciones de: Efectos
0.91 ppm (p.d)	500 µgm ⁻³ (p.d)	Aumento de la mortalidad y de las hospitalizaciones.
0.09-0.10 ppm (p.d)	250 µgm ⁻³ (p.d)	Empeoramiento de enfermedades pulmonares
0.04 ppm (m.a.a)	250 µgm ⁻³ (media aritmética anual)	Síntomas respiratorios.
0.03 ppm (m.g.a)	100 µgm ⁻³ (m.g.a)	Efectos sobre la visibilidad y molestias leves.

En la ciudad de México el dióxido de azufre es emitido preponderadamente por el sector industrial. Una atmósfera contaminada con partículas suspendidas y con dióxido de azufre es particularmente perjudicial, pues paraliza los cilios epiteliales del tracto respiratorio, mientras que las partículas penetran hasta los pulmones, en donde sedimentan. Los sólidos son entonces adsorbidos y concentran dióxido de azufre, aumentando el tiempo de contacto directo de éste con los delicados tejidos pulmonares. La tabla I.2 presenta los efectos sobre la salud por exposición combinada al SO_2 y a las partículas suspendidas totales (PST).

Se ha observado un aumento en la mortalidad en la población en general cuando las concentraciones, tanto de las partículas en suspensión como de los óxidos de azufre, excede $500 \mu\text{gm}^{-3}$ (equivalente a 0.19 ppm de SO_2) durante 24 h. El aumento se ve sobre todo en grupos vulnerables de la población, especialmente en individuos con problemas cardiacos o pulmonares.

I.II.3. Trióxido de azufre: SO_3

Se presenta en la atmósfera en estado líquido o sólido [7]. Es incoloro y de sabor amargo, mucho más intenso que el SO_2 . El umbral del sabor de los óxidos de azufre es de $748 \mu\text{gm}^{-3}$ (0.3 ppm) y el olor de $1,306 \mu\text{gm}^{-3}$ (0.5 ppm). Tiene elevada afinidad con el agua, de tal forma que cuando se descarga en la atmósfera se combina rápidamente con ella para formar H_2SO_4 , creando casi instantáneamente niebla ácida.

Tanto el dióxido como el trióxido de azufre intervienen en la formación de la lluvia ácida, alteración particularmente importante en la ciudad de México. En 1988 se encontró que de 188 muestras, 82% tenían pH inferior a 5.6 (valor de referencia para definir la lluvia ácida), llegando incluso a obtener valores de 3.6.

I.II.4. Mecanismos de formación de óxidos de azufre, ácido sulfúrico y sales de sulfatos

Los óxidos de azufre en presencia de sustancias alcalinas, como el amoníaco, forman sólidos denominados sulfitos y sulfatos [7]. A continuación se muestran los principales mecanismos de formación de óxidos de azufre, ácido sulfúrico y sales de sulfato.

Mecanismo I: Foto-oxidación directa :



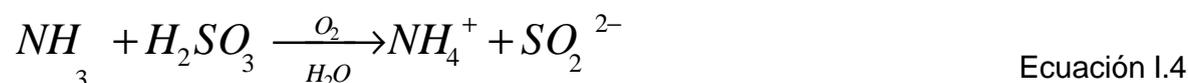
Factor: Intensidad de luz solar.

Mecanismo II: Foto-oxidación indirecta



Factor: Concentración del oxígeno orgánico, OH y NO_x

Mecanismo III: Oxidación húmeda en la atmósfera.



Factor: Concentración de amoníaco.

Mecanismo IV: Oxidación catalítica húmeda.



Factor: concentración de metales pesados (Fe y Mn)

Mecanismo V: oxidación catalítica en partículas secas.



Factor: concentración de las partículas de carbono (superficie específica)

En resumen, es importante mencionar que la mayor fuente de emisión de este contaminante son las industrias y los automotores, el crecimiento de estos últimos sigue incrementándose en todo el mundo. Así, disminuir la cantidad del azufre de 1000 ppm S a 50 ppm en el diesel permitiría reducir las emisiones de SO_x, por ejemplo: en la ciudad de México de 50,945 a 2547 ton de SO₂/año [8].

I.II.5. Normatividad mexicana e internacional para los límites máximos permisibles de S (azufre) en combustibles

En el panorama mundial, en Europa desde 2005 los límites en gasolina deberán ser de 30-50 ppm; en Estados Unidos de América el contenido de S total en diesel será reducido a 15 ppm para el 2006, y en Alemania el límite de sulfuro en diesel y gasolina será menor a 10 ppm [6].

En México, la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005 establece los siguientes límites máximos permisibles en diferentes derivados de petróleo, los cuales se resumen en la tabla I.3. [9].

Tabla I.3. Límites máximos permisibles de azufre en combustibles, según la norma oficial mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. [9].

Producto	Contenido de azufre (% peso)
Magna-sin, zonas metropolitanas	0.10
Nova plus	0.15
Diesel sin	0.05
Diesel industrial	0.5
Gasóleo industrial	2.0
Combustóleo pesado	-----
Gas natural	0.32
Gas licuado de petróleo gas LP	0.140
Turbosina	0.3

La limpieza de los combustibles, utilizados para vehículos de transporte es de enorme interés para las refinerías y la industria automotriz. Por lo tanto a continuación se mencionan algunos procesos comerciales que son utilizados en las refinerías.

I.II.6. Procesos comerciales de hidrotratamiento para combustibles

En las refinerías de petróleo se utilizan procesos como el hidrotratamiento, entre los que destacan la hidrogenación que es usada para disminuir los compuestos aromáticos, la hidrodensitrogenación (HDN) en donde se eliminan los compuestos nitrogenados y la hidrodensulfuración (HDS) que sirve para eliminar los compuestos azufrados. En el proceso de hidrodensulfuración, la reactividad de una molécula depende de su tamaño y de la estructura de los compuestos que se van a desulfurar, este proceso es realizado con H_2 / H_2S en condiciones de $P= 3-20$ MPa y $T= >350$ °C, en presencia de un catalizador comercial, generalmente, sulfuros de Co(Ni)-Mo(W) soportados en alúmina; estos procesos hoy en día se han convertido en una necesidad, cálculos reportados revelan que debe aumentarse 7 veces la actividad de los catalizadores, para disminuir el azufre de 500 a 0.1 ppm [10].

I.II.7. Compuestos refractarios de azufre contenidos en el diesel comercial

El diesel comercial contiene compuestos azufrados refractarios difíciles de transformar por los catalizadores comerciales actuales.

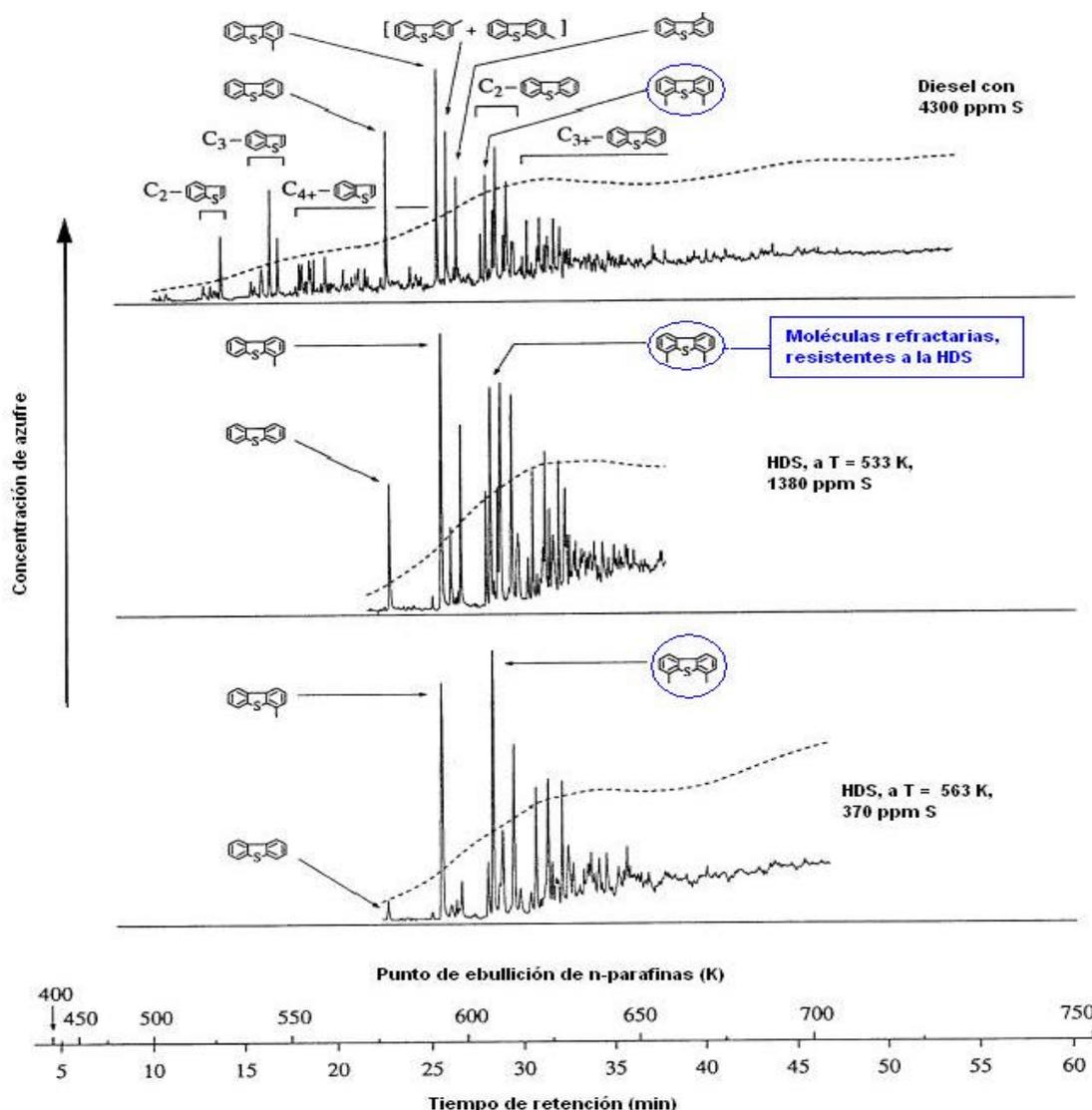


Figura I.1. Análisis por cromatografía de gases de un diesel sometido a una hidrodesulfuración a diferentes temperaturas, $P = 5$ MPa, catalizador: $\text{CoMoS}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [11].

En su estudio Schultz y col [11] muestran la evolución de la hidrodesulfuración de un diesel comercial en presencia de un catalizador comercial $\text{CoMoS}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en función de la temperatura del proceso. La figura I.1 muestra los análisis de cromatografía de gases de los componentes azufrados contenidos en el diesel. El diesel inicial con 4300 ppm S en peso muestra compuestos tiofénicos, al aumentar la temperatura de sulfuración, se alcanza una concentración de 370 ppm S, el azufre se encuentra en moléculas de

dibenzotiofenos y alquilo-dibenzotiofenos. Por lo que se concluye que las moléculas del tipo dibenzotiofenos son las más difíciles de transformar para eliminar el azufre. Sólo en condiciones severas de presión y de temperatura es removido, pero no en su totalidad. Además, si estos dibenzotiofenos tienen sustituyentes alquilos son aún más difíciles de transformar por lo que son llamados compuestos refractarios.

Por lo tanto, es necesario mejorar la actividad de los catalizadores para los procesos de HDS, sobre todo para la eliminación de moléculas del tipo 4,6-di-metil-dibenzotiofeno, la cual presenta el mayor impedimento estérico y por lo tanto la menor actividad. Debido a que esta sustancia es demasiado costosa, en esta investigación se usa como referencia la molécula de dibenzotiofeno (DBT).

I.II.8. Catalizadores comerciales

Los catalizadores generalmente empleados para los procesos de hidrotratamiento, están constituidos de sulfuros de molibdeno o de tungsteno promovidos por cobalto o níquel y son soportados sobre óxidos de aluminio. Desde hace varios años, el óxido de aluminio ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) ha sido el soporte más utilizado para los catalizadores de hidrotratamiento industrial.

En su revisión Rossini [6] compara la actividad de los catalizadores de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{CoMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ en la hidrodeshulfuración del 4,6-di-metil-dibenzotiofeno. En donde el catalizador de $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ se muestra superior en la HDS, pero baja su actividad en un tiempo corto. Contrariamente, el catalizador de $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ es más activo en los niveles de HDS, en una carga real, se puntualizaron los efectos en los contaminantes y mostraron que $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$, es más efectivo en la conversión de compuestos con nitrógeno. Sin embargo usando una gasolina sintética con bajo contenido de nitrógeno mostró niveles altos de desulfuración este efecto se asoció a la acidificación en la actividad del HDS. Estas observaciones se explican en base a los mecanismos de hidrodeshulfuración.

En la hidrodesulfuración del 4,6-di-metil-dibenzotiofeno se presentan 2 rutas originadas por dos tipos diferentes de sitios:

- 1) Sitios de rompimiento del enlace C-S para dar bifenil: Ruta de desulfuración directa (DDS).
- 2) Sitios de hidrogenación: Hidrogenación del anillo bencénico (HYD) permitiendo la eliminación del átomo de azufre hasta llegar a ciclohexilbenceno. [6]

La Figura I.2 muestra que la adición de un promotor ácido, en este caso el fósforo, promueve la isomerización del 4,6-DMDBT, vía protonación de la posición 3 pasando el metil para la posición 3,6-DMDBT. Los productos de la distribución 3,6-DMDBT sugiere que la reacción es únicamente por la vía de la hidrogenación.

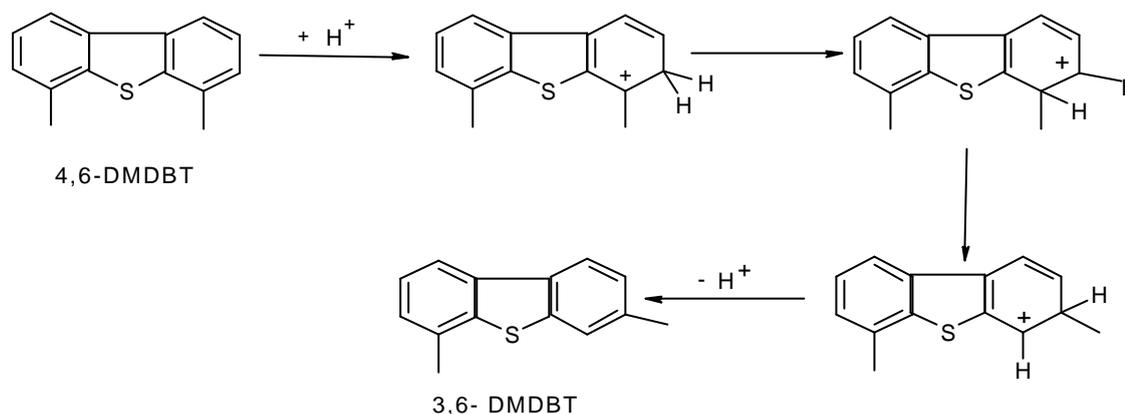


Figura I.2. Isomerización ácida catalizada del 4,6 DMDBT a 3,6 DMDBT.

La Figura I3 muestra que además, de las rutas DDS (desulfuración directa) e HYD (hidrogenación) se agrega una tercera ruta de ISOM (isomerización) lo que sugiere que la reacción es únicamente por vía DDS. Esta se asemeja al mecanismo de HDS del dibenzotiofeno (DBT).

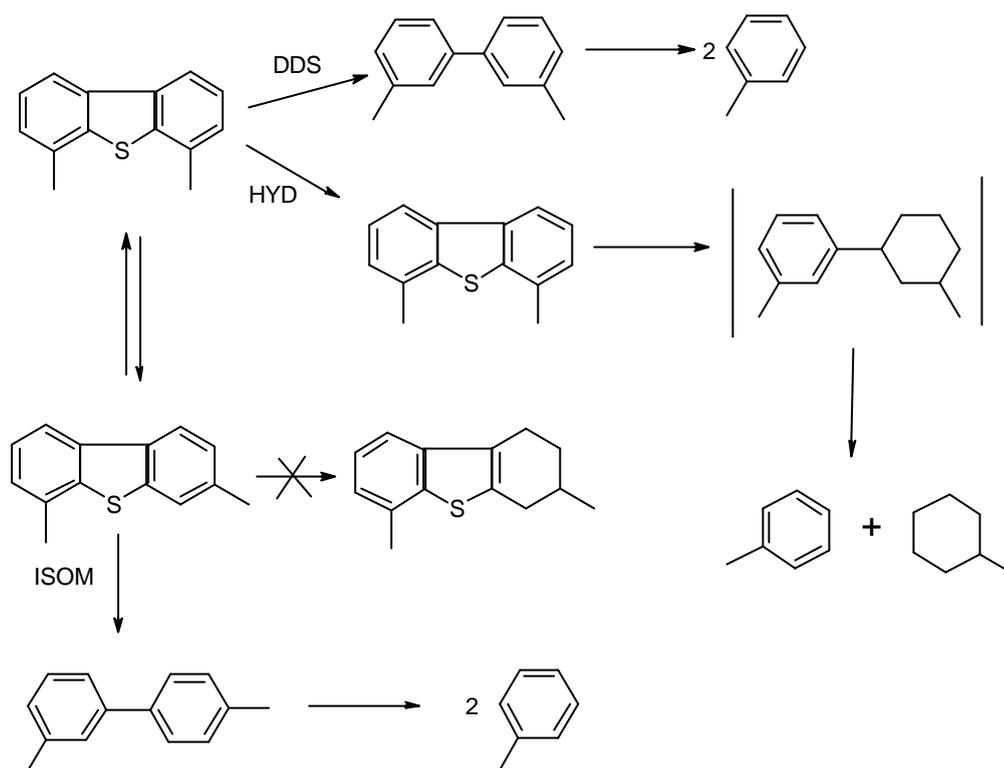


Figura I.3. Mecanismo simplificado de la hidrodesulfuración del 4,6 DMDBT por las rutas de desulfuración directa DDS, hidrogenación (HYD) e isomerización (ISOM).

La altos niveles de HDS del NiMoP/Al₂O₃ con respecto al CoMo/Al₂O₃, pueden ser explicados en términos de la alta actividad que favorece la isomerización, provocando especies resistentes a los procesos para transformarlas ya que el fósforo modifica la alúmina haciéndola más ácida. Sin embargo, la alta hidrogenación de estos catalizadores resulta en un alto consumo de hidrógeno.

I.II.9. Estructuras activas de los catalizadores para la hidrodesulfuración

En su revisión Topsoe y col. [4] mencionan que la actividad de los catalizadores Ni(Co)-Mo soportados en γ -Al₂O₃ depende de al menos dos estructuras activas llamadas "CoMoS-I" y "CoMoS-II". Estas estructuras de MoS₂ consisten de láminas en forma de hexágonos en donde el Co, o su caso el Ni, ocupa posiblemente posiciones entre las láminas o más seguramente en las esquinas de éstas. El Co tiene un efecto promotor

que aumenta la actividad del catalizador. Estos autores reportan que durante la síntesis del catalizador el Co o Ni puede incrustarse en el soporte, o bien sulfurarse como Co_9S_8 sin llegar a formar la fase CoMoS , como se muestra en la figura I.4.

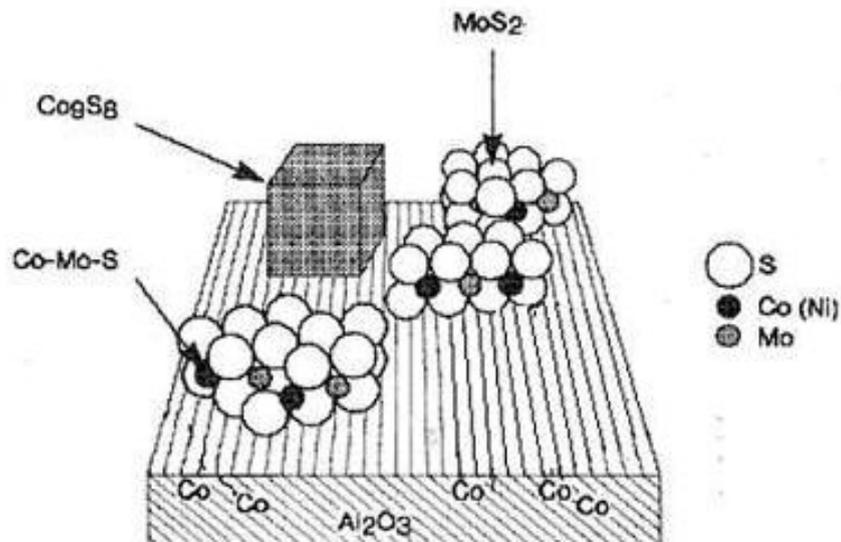


Figura I.4. Esquema de las diferentes fases del catalizador Co (Ni) soportado en alúmina [4].

La estructura CoMoS-I está formada por cúmulos de láminas simples de MoS_2 unidas al soporte por su plano basal figura I.5. Esta estructura tiene una fuerte interacción electrónica con el soporte, por lo que su actividad es menor que en la estructura “ CoMoS-II ”.

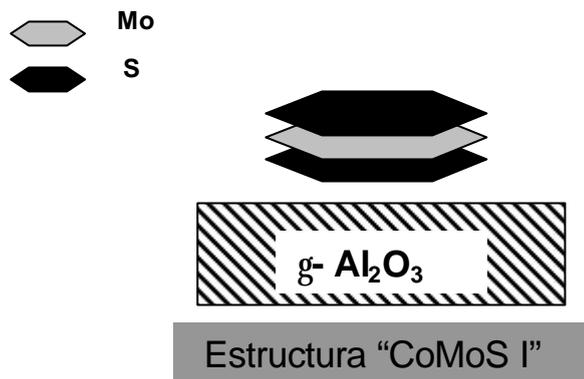


Figura I.5. Representación esquemática de la estructura "CoMoS-I".

La estructura "CoMoS-II", Figura I.6, está formada por cúmulos de multi-láminas de MoS_2 y está unida al soporte por su plano basal inferior, lo que le permite una menor interacción con el soporte, por lo que es más activa que la CoMoS-I.

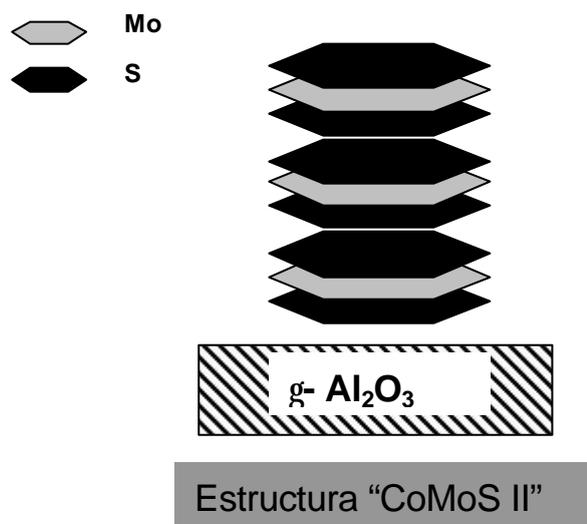


Figura I.6. Representación esquemática de la estructura "CoMoS-II", formada por varias láminas que permiten una menor interacción entre el catalizador y el soporte.

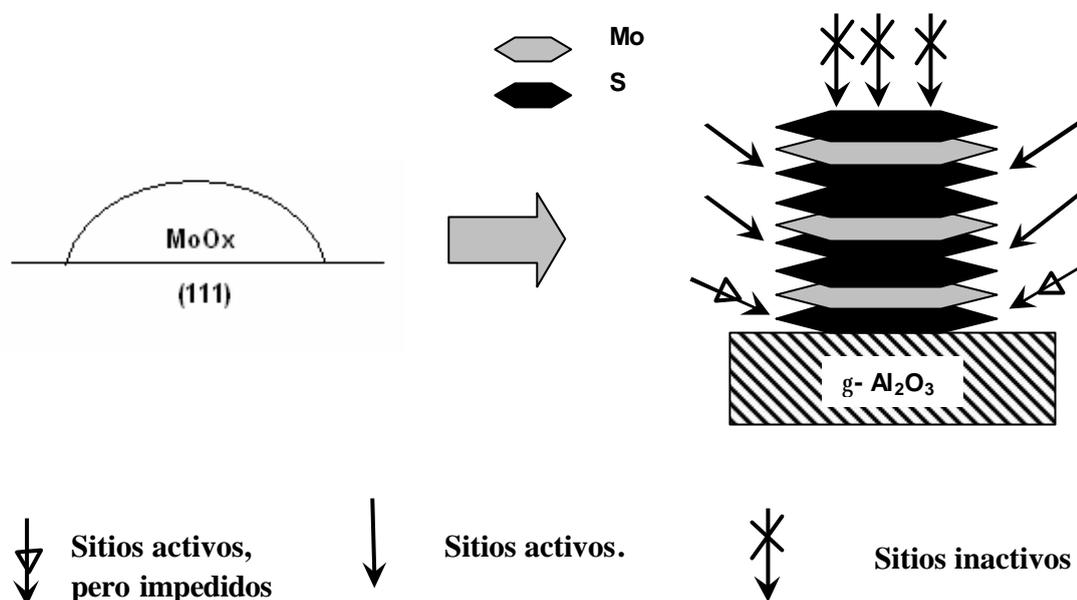


Figura I.7. Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase “CoMoS-II” [4].

En un estudio más reciente, Sakashita [12] reportó que además de las estructuras “CoMoS-I” y “CoMoS-II”, una estructura orientada permite alcanzar el máximo de dispersión de los sitios activos catalíticos. Este autor reporta que las estructuras de los precursores óxidos de molibdeno pueden asociarse a la fase sulfuro. La Figura I.7 presenta esquemáticamente un cúmulo de óxido de molibdeno soportado sobre el plano (111) de MgAl_2O_3 . En este tipo de estructura se presentan filas de átomos de oxígeno superficiales y en los huecos de éstos se encuentran átomos de Molibdeno (IV) octaédrico formando especies de cúmulos de óxido de Mo con modos de vibración Mo-O-Mo, esto se debe a que las micro estructuras MoO_x soportados en alúmina se presentan en forma de monoláminas, por la alta interacción que hay entre los átomos de oxígeno del soporte y del molibdeno [4, 13, 14]. Después de la sulfuración, Stockman y col. [15] reportan que las láminas de MoS_2 , tienen una interacción con el plano basal del soporte, pero hay una sulfuración deficiente, debido a una incompleta sustitución de oxígeno por sulfuro. Esto conduce a la estructura CoMoS-II.

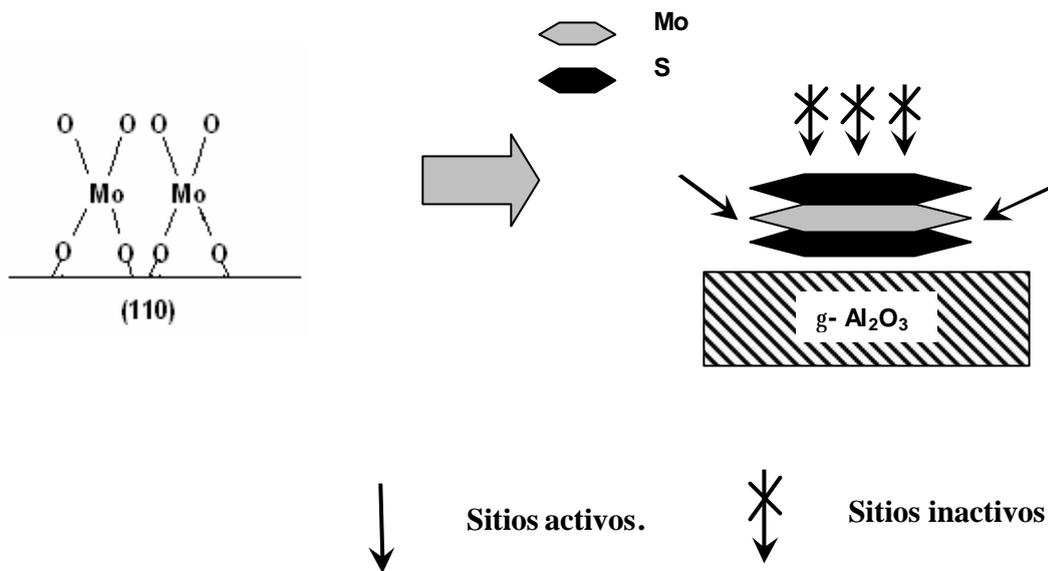


Figura I.8. Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase “CoMoS-I” [4].

En la Figura I.8 se muestra esquemáticamente el óxido de Mo (IV) tetraédrico sobre el plano (110) del MgAl_2O_4 ; estos átomos forman especies monoméricas del tipo Mo-O-Al y presentan modos de vibración de enlaces dobles Mo=O. Después de la sulfuración, los átomos de Mo en el plano (110) son fáciles de sulfurar, y hay una migración relativamente larga en la superficie de la molécula, provocando un desorden entre el plano (110) formando un cristal amorfo y delgado de MoS_2 en el plano basal. No hay enlaces esquinados formados en este plano [3] esta estructura la asocian a la estructura CoMoS-I.

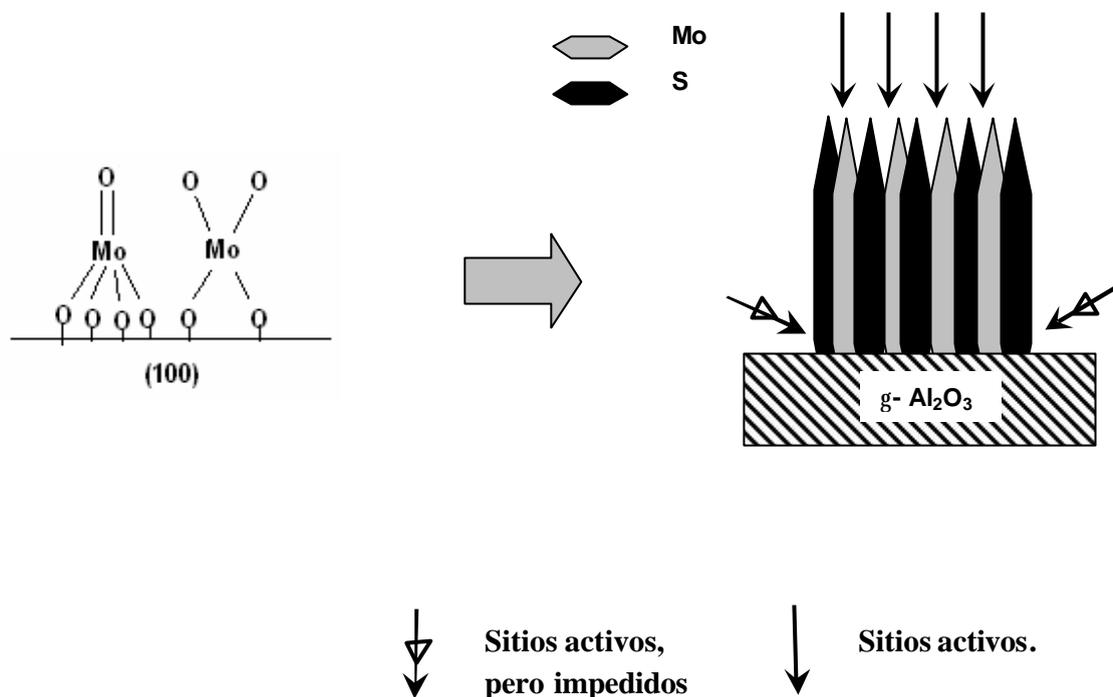


Figura I.9. Representación esquemática de la fase óxido precursora de la fase orientada de “CoMoS” [4].

En la figura I.9 se muestra esquemáticamente las estructuras orientadas de cúmulos de óxidos de Mo. Ambas estructuras poseen modos de vibración de enlaces dobles terminales Mo=O y de enlaces Mo-O-Mo en la superficie y un posible enlace largo entre O-Mo opuesto al enlace doble. Algunos átomos de Mo se pueden localizar con puentes entre 2 oxígenos con el soporte, como en el caso de los átomos de Mo que tienen 2 o 4 enlaces Mo-O-Al. Esto explica que la especie MoO_x sobre la orientación (100) tenga una alta dispersión [16]. Después de la sulfuración de estos óxidos de Mo se originan láminas de sulfuro de Mo orientadas perpendicularmente al plano. Esto sucede debido a que los átomos de Mo migran hacia la división de los enlaces Mo-O-Al, mientras que otros no migran, por lo cual se forman láminas perpendiculares a la superficie del soporte. Sin embargo, una sulfuración a alta temperatura puede regresar las laminas a un enlace con el plano basal, debido a las divisiones de Mo-O-Al como es reportado por Dumesic [17].

La estructura CoMoS puede ser más eficiente cuando los cúmulos de multi-láminas de MoS₂ están unidos a la superficie del soporte por sus esquinas, es decir, cuando los planos basales de los cúmulos de MoS₂ están perpendiculares a la superficie del soporte γ -Al₂O₃. Sin embargo, a altas temperaturas de sulfuración estos cúmulos pasan a cúmulos multi-láminas unidos por su plano basal inferior al soporte. La estabilidad de estas fases puede ser controlada por el efecto que le confiere el soporte.

En este sentido, Shimada y col [3, 18] reportaron que los cúmulos de MoS₂ soportados en TiO₂ con estructura Anatasa presentan una morfología de multi-láminas de MoS₂ unidas por las esquinas de las láminas al soporte, figura I.10.

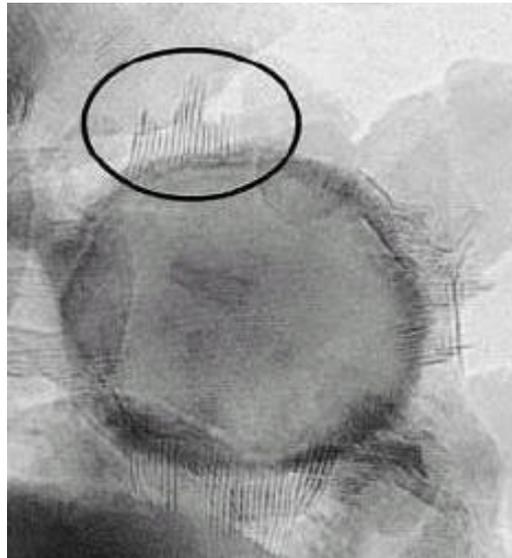


Figura I.10. Cúmulos de MoS₂ soportados en TiO₂ [3].

Esto permite que sobre los catalizadores soportados sobre TiO₂, exista una mayor disponibilidad de sitios activos y un menor efecto estérico. Como se mencionó anteriormente, el área BET del TiO₂ es baja, por lo cual se espera aumentarla con la adición de Al₂O₃ y así conferir una mayor estabilidad a la estructura de cúmulos de multi-láminas NiMoS unidos al soporte por las esquinas para obtener un máximo de dispersión de sitios catalíticos activos.

I.II.10. Óxido de titanio como soporte para catalizadores [19]

El óxido de titanio es un material de gran interés, por sus aplicaciones como: pigmento, en pinturas: blancura u opacidad, en plásticos, en papel y en alimentos. Las propiedades catalíticas del TiO_2 dependen principalmente de tres estructuras cristalinas, conocidas comúnmente como las fases Rutilo, Anatasa y Brookita.

El TiO_2 con estructura de rutilo es termodinámicamente el más estable y se obtiene a altas temperaturas. El 80% de los pigmentos se hacen con esta fase, debido a su alto índice de refracción, falta de absorción a la luz visible, gran estabilidad y su baja toxicidad.

El TiO_2 se usa como catalizador o soporte con la fase Anatasa. En esta fase el TiO_2 tiene aplicaciones en la oxidación selectiva de hidrocarburos, descomposición del isopropanol, amoxidación de hidrocarburos aromáticos, reducción catalítica selectiva de óxido nítrico [20]. En la tabla I.4 se presenta una comparación entre catalizadores NiMo preparados sobre varios materiales en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) [21]. En esta tabla se observa que el óxido de titanio TiO_2 conduce a un catalizador más activo que los otros soportes. Además, la relación ciclohexilo/bifenilo (CHB/BP) es superior, indicando que el catalizador soportado sobre TiO_2 es más hidrogénante. Matsuda y Kato [22] por su parte reportan que el catalizador NiMo sulfurado soportado sobre TiO_2 es más activo que el soportado en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno en una carga de nafta.

A pesar de sus buenas propiedades de soporte, el TiO_2 tiene una baja área superficial, en comparación con el óxido de aluminio Al_2O_3 y una baja resistencia mecánica [23], por lo que su utilización a escala industrial es limitada si no se mejoran las características de textura como el tamaño de poro y el área superficial, pero sin modificar las propiedades catalíticas. A fin de utilizar el óxido de titanio a escala industrial, en esta tesis se propone modificar la estructura del óxido de titanio con la introducción de óxidos de alúmina.

Tabla I.4. Reactividad de catalizadores “NiMoS” en la hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno como función del soporte [22].

Soporte	A_{BET} (m^2g^{-1})	MoO_3 (% peso)	NiO (% peso)	% HDS	K_{HDS} ($\text{mol}^{-1}\text{s, g}^{-1}$)	Rompimiento % mol	CHB/BP
TiO_2	110	10	2,6	23	0.24	8	0.6
Al_2O_3	208	12	3.1	18	0.22	2	0.4
CeO_2	55	8	2.1	25	0.19	7	1.0
SiO_2	254	12	3.1	3	0.04	0.1	<0.2
Actapulgita	104	8	2.1	3	0.06	1	<0.2
Carbón	1650	12	3.1	8	0.14	0.1	<0.2

I.II.11. Métodos de preparación de soportes a base de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La adición de otros óxidos puede mejorar las propiedades del TiO_2 , tanto en textura como en resistencia térmica. En este sentido, la adición de Al_2O_3 que tiene propiedades de textura estable puede conducir a catalizadores con propiedades catalíticas interesantes.

Las propiedades de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ dependen fuertemente de la concentración de TiO_2 , del método de preparación y de la temperatura de calcinación [21,22]. En la literatura se destacan los siguientes métodos de preparación de óxidos binarios $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$:

1.-Precipitación de hidróxidos de titanio sobre alúmina [24,25]

Este método conduce a sólidos cuya superficie disminuye con el aumento de la concentración de TiO_2 . Los análisis por microscopía electrónica por transmisión (STME) y espectroscopía de fotón de rayos X (XPS) muestran una distribución heterogénea del óxido de titanio. De esta manera, el TiO_2 ocupa menos del 50 % de la superficie de la alúmina [19].

2. Impregnación seca de una alúmina por $TiCl_4$ o por $Ti(OC_3H_7)_4$ [19, 25,26].

La superficie obtenida por esta técnica es inferior a la de la alúmina de partida ($150 \text{ m}^2/\text{g}$ para 2 a 14 % en masa de TiO_2). En este caso, los análisis de STME y XPS muestran una repartición regular del TiO_2 hasta 6 % en masa de TiO_2 y a partir de esta concentración la fase anatasa es detectada por XPS y espectroscopía Raman.

3. Ataque de $TiCl_4$ sobre una alúmina [27, 28, 29]

Los óxidos obtenidos presentan una superficie inferior a la de la alúmina de partida y disminuyendo con el número de ataques efectuados. La repartición de TiO_2 sobre la superficie, determinada por análisis de STEM y XPS, es homogénea y el máximo de recubrimiento de TiO_2 sobre la alúmina es esperada para un 6.6 % en masa.

4. Precipitación de hidróxidos a partir de propóxidos, sulfatos o de cloruros de titanio y de aluminio [27, 28, 29, 30, 31]

Este método de preparación da como resultado óxidos con un área superficial específica equivalente o superior a la de la alúmina, a cualquier concentración de TiO_2 . Los análisis de STME y XPS muestran una repartición homogénea del TiO_2 en superficie.

Como se mencionó, las características estructurales y texturales de los óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ dependen del método de preparación.

Además, últimamente se ha reportado [32] que con el método sol-gel debido a lo cual se puede sintetizar sólidos de $TiO_2-Al_2O_3$ con propiedades catalíticas, por lo que se usará también este método en la síntesis.

5.- Preparación del soporte de $TiO_2-Al_2O_3$, por el método de sol-gel.

Para la síntesis se utilizará el método reportado por Vargas y col. [32], el cual se describe enseguida: la síntesis de óxidos $Al_2O_3-TiO_2$ con 5, 10, 15, y 20 % en peso de TiO_2 . Se realizó con alcoxidos de aluminio y titanio (isopropóxido de aluminio) $Al(OC_3H_7)_3$, e isopropóxido de titanio $Ti(i-OPr)_4$, respectivamente.

Por lo que en este trabajo se utilizará el método de precipitación y sol-gel para la síntesis de los soportes. En este trabajo se estudió el efecto de la composición del óxido mixto de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en la distribución de las especies superficiales de los precursores óxidos de molibdeno y níquel y sobre su actividad catalítica en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT).

I.III. Justificación

En los municipios de Tula y Tizayuca se encuentran las zonas más contaminadas del Estado de Hidalgo. Además la proximidad de Pachuca con la ciudad de México el problema ambiental se agrava con contaminación del aire proveniente de las industrias y vehículos que emiten NO_x , SO_x , CO e hidrocarburos.

La quema de combustibles fósiles derivados del petróleo ha llevado a la imposición de normas ambientales relativas al contenido de azufre en los combustibles, las cuales son más drásticas en el diesel y gasolina. Primeramente en los países industrializados y en los últimos años en México, las normas ambientales proponen un contenido máximo de 50 ppm de azufre en gasolina y diesel. Por lo que la industria petrolera nacional requiere que sus procesos sean más eficientes sin repercutir en el precio de tales combustibles. En este sentido, la modificación del catalizador se presenta como la opción económica y tecnológica más aceptable para tratar de solucionar el problema del contenido de azufre en gasolina y diesel.

En los procesos de la industria petrolera para la limpieza y reformulación de combustibles se utilizan catalizadores a base $\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, pero éstos no eliminan completamente las moléculas azufradas como los dibenzotiofenos y los alquilo-dibenzotiofenos, éstas últimas impedidas estéricamente. En base los antecedentes, se propone solucionar este problema por medio de un catalizador NiO-MoO_3 soportado en óxidos binarios $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. Como se propuso en los antecedentes, la estructura y orientación de los catalizadores sulfuro de Ni y Mo es previamente formada durante la síntesis de los precursores óxidos. Por esto, es importante estudiar los precursores óxidos de Ni y Mo soportados en nuestros soportes a base de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Las especies superficiales de óxidos de Ni y Mo pueden ser estudiadas y caracterizadas por algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular. La espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis permite estudiar con éxito los óxidos de níquel superficiales. Estos pueden encontrarse como complejos de $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ con simetrías octaédrica y tetraédrica, respectivamente. [33].

Por su parte, la espectroscopía Raman permite obtener información acerca de las especies superficiales de óxidos de molibdeno, entre las más comunes se encuentran las tetraédricas aisladas, MoO_4^{2-} , o los cúmulos poliméricos tales como el ión heptamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ o el ión octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$.

Las fases activas de TiO_2 y Al_2O_3 son la Anatasa y Gamma, respectivamente. Por lo que se estudiarán por difracción de rayos X en polvos [1]. El pH neto superficial del soporte fue estudiado por mediciones de potencial- ζ [34], en función de la concentración de los soportes.

I.IV. Objetivos.

1. Se realizará la síntesis de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, usando como materia prima los isopropóxidos de titanio y aluminio.
2. Síntesis de los catalizadores $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
3. Caracterización de soportes de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por medio de área BET, potencial - ζ , difracción de rayos X en polvo, Raman, UV-Vis.
4. Caracterización de catalizadores por medio de Raman, UV-Vis.
5. Evaluación de los catalizadores $\text{NiMo/TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

I.V. Bibliografía .

- [1] S. Inoue, A. Muto, H. Kudo, T. Ono, *Appl. Catalysis A: General* 269, 2004, 7-12.
- [2] M. Breysse, P. Afanasiev, C. Geartet, M. Vrinat, *Catalysis Today* 86, 2003, 5-16.
- [3] S. Hiromichi, *Catalysis Today* 86, 2003, 17-29.
- [4] H. Topsøe, B. S. Clausen, F.E. Massot, "Hydrotreating catalysis: Science and Technology", Ed. Springer- Verlag Berlin Heidelberg, Alemania, 1996.
- [5] Y. Sakashita, *Surface Science* 489, 2001, 45-58.
- [6] S. Rossini, *Catalysis Today* 77, 2003, 467-484.
- [7] B. Jiménez, "La contaminación ambiental en México", Ed. Limusa, México, 2001. 325-330.
- [8] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, "Informe de la situación del medio ambiente en México del 2002: compendios de estadísticas ambientales". México, 2003.
- [9] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, Norma oficial mexicana, NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005, Diario Oficial de la Federación, publicado el 30 de enero 2006. 64-81.
- [10] Y. Okamoto, M. Breysse, G. Murali, D. Song, C. Song, *Catalysis Today* 86, 2003, 1-3.
- [11] H. Schulz, W. Böhringer, F. Ousmanov, P. Waller, *Fuel Proc. Tech.*, 61, 1999, 5.
- [12] Y. Sakashita, *Surface Science* 489, 2001, 45-58.
- [13] F.P. Netzer, E. Bertel, A. Goldman, *Surf. Science* 201, 1988, 257
- [14] J.Y. Gui, D.A. Stern, F. Lu, A.T. Hubbard, *J. Electroanal. Chem.* 305, 1991, 37.
- [15] R. M. Stockmann, H. W. Zandbergen, A. D. Van Langeveld, J. A. Moulijn, *J. Mol. Catalysis A* 102, 1995, 147.
- [16] A. D. Desikan, L. Huang, S. T. Oyama, *J. Chem, Soc; Faraday Trans.* 88, 1992, 3357.
- [17] T.F. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catalysis.* 103, 1987, 366.
- [18] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catalysis*, 207, 2002, 361
- [19] W. Zhaobin, X. Quin, G. Xiexian, E.L. Sham, P. Grange, B. Delmon, *Appl. Catalysis* 63, 1990, 305-317.
- [20] M. Schneider, A. Baiker, *Catalysis Today* 35, 1997, 339-365.

- [21] F. Luck, Bull Soc. Chim. Belg. 100, 1991, 11-12.
- [22] S. Matsuda, A. Kato, Appl. Catalysis. 23, 1983, 149-165.
- [23] E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattoret, K. Tanabe, J. Catalysis 85,1984, 44
- [24] K. Foyer, J.R. Anderson, Appl. Catalysis 8, 1986, 139.
- [25] G.B.Mc. Vicker, J.J. Ziemiak, F.P. Daly, H. Ando, J.L. Smith, E.A. Sturn, J. Catalysis 108, 1985-1987, 401.
- [26] F.G. Lliambias, L. Bouyssieres, A.L. Agudo, Appl. Catalysis 65, 1990, 45.
- [27] A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, Haraishi, Polyhedron 5, 1986, 243.
- [28] E. Rodenas, T. Yamaguchi, H. Hattoret, K. Tanabe, J. Catalysis 85,1984, 44
- [29] M. Anpo, T. Kawamura, S. Kumada, K. Maruya, T. Onishi. J. Phys. Chem 22, 1986.
- [30] R. L. Mc.Conick, J. A. King, H. W. Waynes Jr, Ind. Eng. Chem. Res. 30, 1989 940.
- [31] J. Ramirez, L.R. Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, M. Breysse, Appl. Catalysis, A. General 93, 1993, 163-180.
- [32] A. Vargas, J.A. Montoya de la F.C. Maldonado M.J. Morales, Actas del Simposiom Iberoamericano de Catalysis, Margarita, Venezuela, 2002.
- [33] F. Iova, A. Trutia, Optical Materials 13, 200, 455-458.
- [34] A. Parks, Chem. Rev. 65, 1965, 177.

CAPÍTULO II

II. Metodología

El conocimiento de la composición química de un catalizador suele no ser suficiente para entender su actividad catalítica. Un catalizador estará definido solamente por la descripción detallada de la forma de preparación [1], es decir, las propiedades físicas y químicas de un catalizador serán determinadas por el método que se haya seguido para su elaboración. Los procedimientos de elaboración requieren de condiciones de síntesis muy particulares y a veces muy complejas. A continuación se explicarán los métodos de preparación y las técnicas para caracterización usadas en esta tesis.

II.1 Preparación de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10 y 95 % mol de TiO_2 se prepararon por los métodos de sol-gel y de precipitación con soluciones acuosas de NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, los cuales son llamados $\text{TiAl}(5:95)$, $\text{TiAl}(10:90)$ y $\text{TiAl}(95:5)$, respectivamente.

II.1.1. Método sol-gel

El método sol-gel consiste en preparar una solución a partir de alcóxidos metálicos y de algunas sales metálicas en medio alcohólicas o acuosas. Posteriormente, existe una hidrólisis controlada para generar un gel, sin llegar a la precipitación. El gel se seca por evaporación del líquido a presión atmosférica para formar un xerogel o bien a las condiciones críticas del solvente, generalmente bajo vacío, para formar un aerogel. El paso más importante en el método sol-gel es la hidrólisis, la cual puede ser representada por una serie de reacciones de adición o sustitución nucleofílica, las cuales son catalizadas por ácidos ó bases.

1. Hidrólisis de alcóxidos metálicos.



Ecuación II.1

M= metal

R= alquilo

2. Condensación con la formación de puentes hidroxilo



X= H ó R

3. Condensación con la formación de enlaces de oxígeno



X= H ó R

En este proceso se forma un polímero metaestable con una estructura abierta en la cual las unidades primarias interaccionan mediante enlaces químicos, enlaces de hidrógeno, fuerzas dipolo e interacciones de van der Waals. El solvente es sostenido dentro de esta estructura abierta para formar el gel [2].

Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10 y 95 % mol de TiO_2 se prepararon por el método sol-gel, figura II.1, a partir de los isopropóxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) y de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Las cantidades requeridas de isopropóxidos de aluminio y de titanio (cálculos anexo I) se disolvieron en alcohol iso-propílico, en una relación de 1 g de isopropóxido por 10 ml de alcohol. A fin de evitar la humedad del medio ambiente, se manipuló en atmósfera de N_2 . La emulsión se colocó en agitación y con un calentamiento suave para ocasionar un reflujo, durante 36 h. Durante este tiempo se agregó más alcohol hasta un volumen aproximado de 50 ml en intervalos de 1 h. Cuando la solución se observó homogénea, se realizó la hidrólisis con 100 ml de una solución de NH_4OH 0.01 M, la solución se agregó lentamente hasta la obtención del gel. El gel se colocó en un recipiente y se secó a $100\text{ }^\circ\text{C}$ durante 4 h. Después se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ ($5\text{ }^\circ\text{min}^{-1}$) durante 6 h.

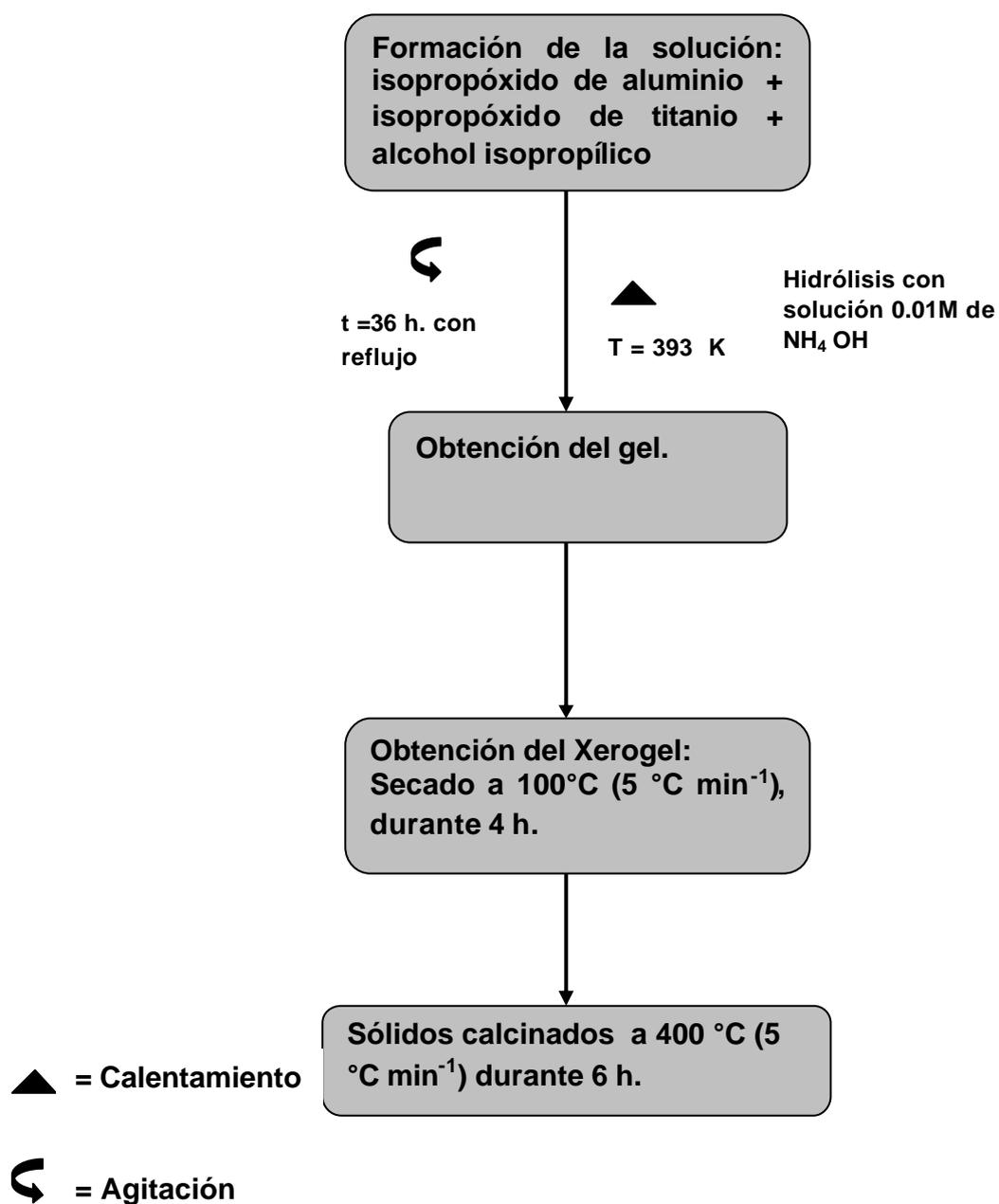


Figura II.1. Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ por el método sol-gel.

En nuestro caso, el proceso de sol-gel consiste en formar un gel a partir de una solución de alcóxidos de titanio y aluminio en medio alcohólico, en donde la consistencia final es gelatinosa y de un color blanco, como se muestra en la figura II.2.

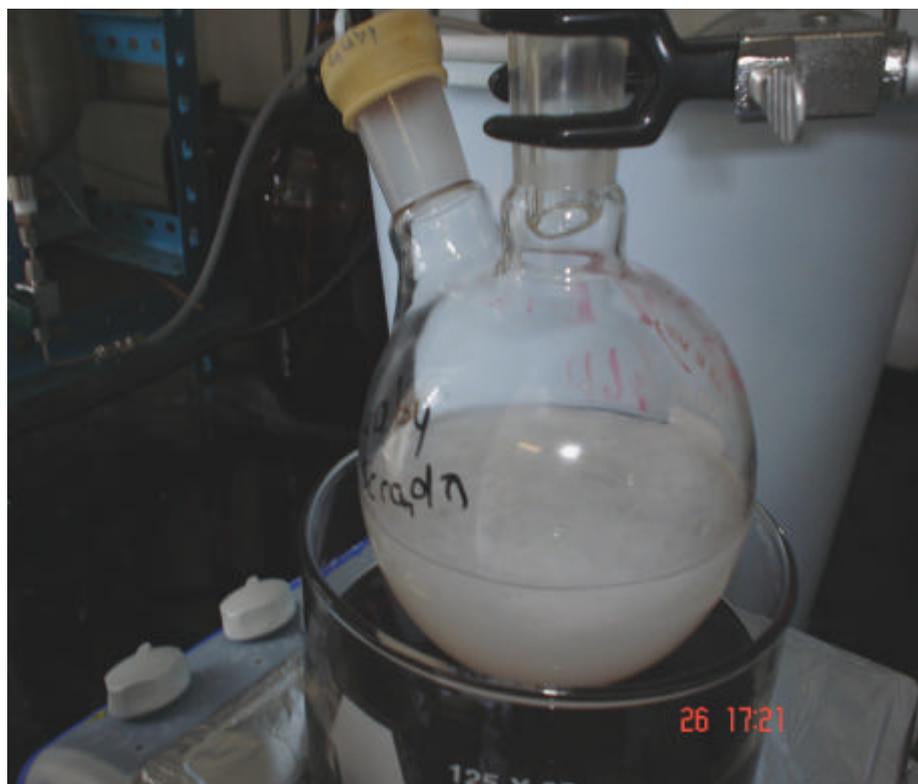


Figura II.2. Fotografía de un gel precursor de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II.1.2. Método de precipitación

La formación de un precipitado en una fase líquida se puede realizar por la evaporación del solvente, aumento o disminución del pH de la solución o un aumento en la concentración del soluto en solución. La formación del precipitado en un líquido es el resultado de los procesos de saturación de la solución, nucleación y crecimiento de las partículas o cristales. El pH, la temperatura, la naturaleza de los reactivos y la presencia de impurezas determinan la morfología, la textura y la estructura de los precipitados. Por ejemplo, dentro de condiciones para una alta dispersión de la estructura, el intervalo de nucleación de partículas del sólido es mucho más alto que el rango de nucleación de

un cristal, permitiendo así su formación, pero las partículas son muy pequeñas. Cuando el tamaño del núcleo es crítico las partículas son pequeñas y se encuentran únicamente en una fase metaestable y poco organizada. Esto tal vez sea consecuencia del cambio de una fase estable durante el tratamiento hidrótermico de los precipitados. Obtener una estructura estable es difícil en la práctica porque la evolución natural del sistema decrece en una saturación por la nucleación de los sólidos y la composición de los reactantes. Los niveles altos de saturación pueden ser obtenidos por un corto tiempo limitando el volumen de la solución. El problema de obtener un precipitado homogéneo con respecto al tamaño y a la estructura reduce los niveles de saturación a través del líquido antes de la nucleación. Las propiedades físicas y químicas de los precipitados en contacto con su solución madre cambian, debido a los procesos secundarios hasta una suspensión. Este proceso incrementa el tamaño de partícula, porque la solubilidad aumenta cuando el tamaño de partícula es más pequeño. Además de estos procesos, podemos decir que durante la aglomeración de los precipitados en una partícula coloidal es resultado del movimiento browniano o de fuerzas mecánicas [2].

Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10 y 95 % mol de TiO_2 se prepararon por el método de precipitación, figura II.3, a partir de los isopropóxidos de aluminio ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$) y de titanio ($\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$). Las cantidades requeridas de isopropóxidos de aluminio y de titanio se disolvieron en alcohol iso-propílico, en una relación de 1 g de isopropóxido por 10 ml de alcohol. A fin de evitar la humedad del medio ambiente, se manipuló en atmósfera de N_2 . La emulsión se colocó en agitación y calentamiento durante 3 h. Durante este tiempo se agregó más alcohol hasta un volumen aproximado de 50 ml en intervalos de 1 h. Cuando la solución se observó homogénea se realizó la precipitación. El precipitado se obtiene por hidrólisis para lo cual se agregaron 100 ml de una solución acuosa 0.01 M $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, observándose inmediatamente un precipitado en el fondo del matraz, como se muestra en la figura II.4. El sólido obtenido se filtra y se lava agua desionizada por 3 ocasiones. El precipitado se secó a 100 °C durante 4 h. Transcurrido este tiempo el sólido se molió en un mortero para homogeneizarlo y después se calcinó a una temperatura de 400 °C (5°min^{-1}) durante 6 h.

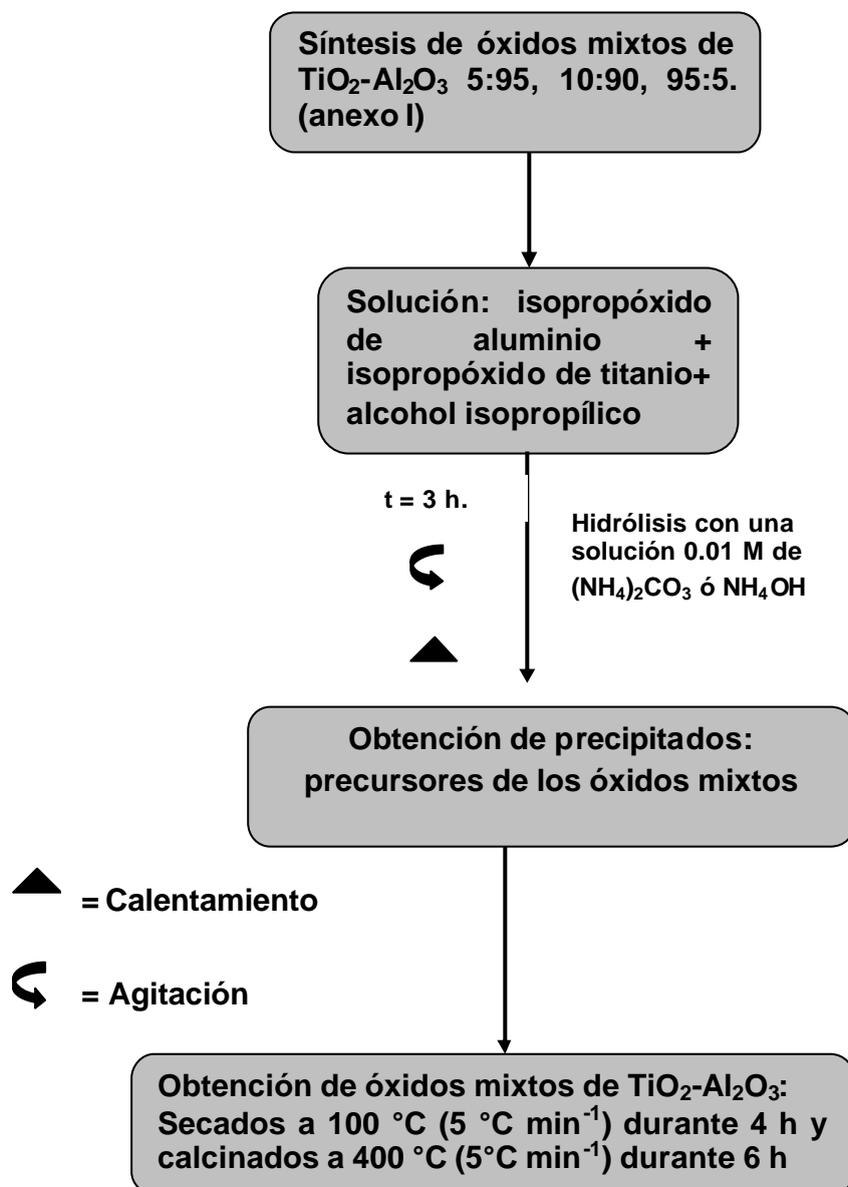


Figura II.3. Esquema de la preparación de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ por el método de precipitación



Figura II.4. Fotografía de un precipitado precursor de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

II.2. Preparación de catalizadores NiMo/TiO₂-Al₂O₃.

Con la finalidad de tener catalizadores con 12 % peso de MoO_3 y una relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo})= 0.3$ (anexo II), los soportes sintetizados se impregnaron por el método de llenado de poro con una solución acuosa de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$) y de heptamolibdato de amonio tetrahidratado ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}4\text{H}_2\text{O}$).

Las sales de níquel y de molibdeno se disolvieron en una solución acuosa de NH_4OH al 0.5 % v/v con un pH de 9.

Los sólidos impregnados se dejaron reposar 24 h a temperatura ambiente y después se secaron a 100 °C por 12 h. Finalmente, los sólidos se calcinaron a 400 °C (5 °C min^{-1}) durante 4 h.

II.3. Caracterización fisicoquímica.

Las técnicas de caracterización son una herramienta útil, para conocer más acerca de la estructura, morfología, textura y química superficial de diferentes tipos de materiales. Por lo tanto en este apartado se mencionan las técnicas de caracterización y su utilidad para este trabajo.

II.3.1. Difracción de rayos X de polvos

Los rayos X permiten determinar los ángulos y las longitudes en una estructura. La capacidad de los rayos X depende del número de electrones en un átomo. Los átomos de un cristal están alineados en planos, cada plano difracta los rayos X. Para Henry Bragg los rayos X chocan sobre el cristal en un ángulo θ . Los rayos incidentes en una longitud de onda λ se reflejan de manera especular (como si se tratara de un espejo) y el ángulo de incidencia es igual al ángulo de refracción [4]. Para encontrar estos ángulos, es necesaria la siguiente ecuación de Bragg:

$$n \lambda = 2d \sin \theta \quad \text{Ecuación II.4}$$

Donde:

d = distancia que hay entre planos.

λ = longitud de onda.

θ = ángulo de incidencia o ángulo oblicuo.

n = No. de reflexiones

Los sólidos sintetizados se caracterizaron por difracción de rayos X, con la ayuda de un difractómetro Philips equipado con un cátodo de cobre $\text{Cu}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$), en el dominio del ángulo $2\theta = 15^\circ$ a 80° con una velocidad de 2° min^{-1} .

II.3.2. Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman permite obtener información detallada acerca de la estructura molecular de los óxidos de molibdeno superficiales. La importancia de esta técnica se basa en la razón de que cada estado molecular posee un espectro vibración único que es asociado a su estructura [4].

Los espectros Raman se obtuvieron con un espectrómetro GX Raman FT-IR de Perkin Elmer, equipado con láser Nd:YAG (1064 nm) y detector InGaAs. El barrido se realizó con potencia láser 40-300 mW entre 1200-100 cm^{-1} , con 4-2 cm^{-1} de resolución.

II.3.3. Espectroscopía de reflectancia difusa Ultra Violeta-Visible (EDR-UV-Vis)

La espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis permite obtener información de la simetría local de los iones de níquel y molibdeno. Los espectros UV-Vis fueron obtenidos en un espectrómetro Perkin-Elmer Lambda 40 equipado con una esfera de integración Labsphere de 150 mm de diámetro. Como referencia de reflectancia difusa se usó el estándar Spectralon-SRS-99-010 (reflectancia del 99 %); los datos de reflectancia son presentados aplicando la función de Kubelka-Munk, ecuación II.5. La teoría de Kubelka-Munk asume que la radiación que incide en un medio dispersante sufre simultáneamente un proceso de absorción y dispersión, en forma que la radiación reflejada puede describirse en función de las constantes de absorción k y de dispersión s . En el caso de muestras opacas y de espesor infinito.

$$F(R_{00}) = \frac{(1 - R_{00})^2}{2R_{00}} \quad \text{Ecuación II.5}$$

Donde:

R = Reflectancia absoluta de la muestra, que es la fracción de radiación incidente que es reflejada.

Las muestras fueron colocadas en una celda de cuarzo, los espectros se obtuvieron en el dominio de longitud de onda entre 1100 a 200 nm, con un intervalo de 1 nm, smooth 0, slit= 2 nm y una velocidad de 960 nm min⁻¹.

II.3.4. Fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET)

El área superficial se obtuvo por fisisorción de N₂ con un equipo Quantacrom, aplicando la ecuación de Elmer, Teller y Braunnet (BET). Previo al análisis, las muestras se desgasificaron a T= 300 °C y P= 0.0001 mmHg por 12 h.

II.3.5. Potencial- ζ

La medición del potencial- ζ se realizó en un equipo Malvern ZetaSizer3000. 0.05g sólido/L de sólido fueron colocados en suspensión con una concentración 10⁻² M de KNO₃ a diferentes pH. Para controlar los pH se emplearon soluciones de HNO₃ 1:1 y de NH₄OH 1:1.

II.3.6. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores secos a 100 °C y calcinados a 400 °C se activaron por sulfuración con una corriente gaseosa de 4 L h⁻¹ de 10 % v/v H₂S/H₂ a T= 400 °C (5 ° min⁻¹) durante 4h. Los catalizadores activos se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en una micro-planta piloto a T= 300 °C y P= 30 bar, con un reactor de lecho fijo alimentado por 1.2 X10⁻⁴ Lh⁻¹ de una disolución de 0.37 mol dibenzotiofeno por litro de n-hexadecano y un flujo de 2.2 Lh⁻¹ H₂. La actividad se evaluó durante 8 h, tomando muestras cada hora.

Los productos de la reacción se analizaron en un cromatógrafo Perkin Elmer AUTOSYSTEM XL equipado con detector FID y una columna capilar Altech (SE-30, L= 30 m, DI=0.32 mm). Los tiempos de retención de los componentes de la reacción se muestran en la tabla II.1. El bifenilo (BF) es el producto de la hidrodesulfuración directa del dibenzotiofeno, el ciclohexilo (CH) de la hidrogenación del bifenilo y de la

desulfuración vía hidrogenación del dibenzotiofeno. El hexadecano es el solvente y el dodecano es usado como referencia interna.

Tabla II.1. Tiempos de retención de cromatografía de gases.

Componentes	Tiempo de retención (min)
Bifenilo (BF)	9.50
Ciclohexilbenceno (CHB)	8.12
Dodecano	5.5
Dibenzotiofeno (DBT)	18.5
Hexadecano	16.5

La conversión se obtuvo con la siguiente fórmula:

$$x_{DBT} = \frac{C_{DBT_0} - C_{DBT}}{C_{DBT_0}} = \frac{\left(\frac{A_{DBT_0'}}{A_{Dodecano}}\right) - \left(\frac{A_{DBT}}{A_{Dodecano}}\right)}{\left(\frac{A_{DBT_0'}}{A_{Dodecano}}\right)} \quad \text{Ecuación II.6}$$

Donde:

A= área obtenida del cromatograma.

x_{DBT} = conversión del dibenzotiofeno.

DBT_0 = dibenzotiofeno al inicio de la reacción

DBT = dibenzotiofeno a un tiempo de la reacción

La velocidad de reacción se estimó a partir de:

$$-r = \frac{(F_{0DBT}) * (x_{DBT})}{m_{catalizador}} \quad \text{Ecuación II.7}$$

Donde:

F_{0DBT} = flujo molar de DBT a la entrada.

x_{DBT} = conversión de DBT.

m = masa del catalizador (gramos)

-r = velocidad de transformación

II.3. Bibliografía

- [1] J. Germain, "La catalyse heterogene" Dunod Paris, 1959, 29
- [2] J. Schwartz, C. Contescu, A. Contescu, Chem. Rev. 95, 1955, 477-510.
- [3] D. Dowden, Dwells, Catalysis techin. Paris 2, 148-190.
- [4] K. Laidler, J. Meiser, "Fisicoquímica", Ed. Cecsa, México, 2005. 762, 829-831.

CAPITULO III**III. Efecto del metodo de preparación y la concentración: soportes**

Con la finalidad de obtener óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con áreas superficiales propias para los catalizadores de hidrodesulfuración, estos óxidos se sintetizaron por los métodos de sol-gel y de precipitación. En este último se utilizaron como agentes de precipitación soluciones acuosas de hidróxido de amonio NH_4OH y de carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. En este capítulo se presentan los resultados de difracción de rayos X, fisisorción de nitrógeno, espectroscopía Raman y $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$. La discusión de resultados se realizará en función de los efectos del método de preparación y de la concentración de TiO_2 .

III.1 Caracterización por Difracción de Rayos X en polvos (DRX)

La actividad de las fases depende de la estructura del soporte, como se menciona en la introducción, en esta tesis se buscan soportes de catalizador a base de TiO_2 con estructura tetragonal en fase Anatasa, ya que está favorece la actividad de catalizadores de hidrodesulfuración.

III.1.1. DRX de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel

En la figura III.1 se muestran los difractogramas de rayos X de soportes preparados por el método sol-gel. En los tres sólidos se observan picos a $2\theta = 38,46$ y 67 , los cuales se asocian al óxido de aluminio con estructura cúbica llamada: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS-10-425).

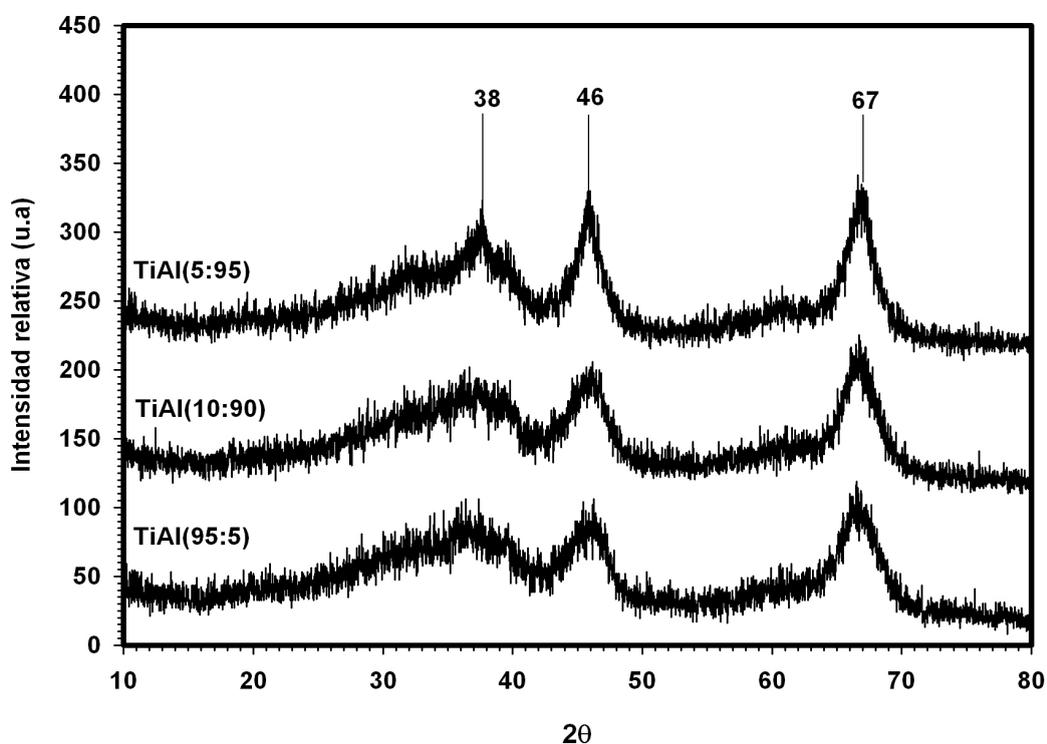


Figura III.1. Difractogramas de rayos X en polvo de soportes a diferentes concentraciones y preparados por el método sol-gel.

Cuando la concentración de titanio aumenta, la intensidad de los picos disminuye. Sin embargo los picos asociados a la fase cristalina Anatasa ó rutilo del TiO_2 no son observados, esto posiblemente debido a que el TiO_2 se encuentra amorfo. En cuanto al Al_2O_3 , se observa que la forma de los DRX corresponde a nano-partículas, pero no se estimó el tamaño de partícula. Espino y col. [2] reportan en sus resultados de DRX, estructuras poco cristalinas de catalizadores Ni y Co soportados con $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por la vía sol-gel, tal como las observadas en la figura V.1. Estos autores reportan que los resultados obtenidos se deben al método utilizado el cual promueve una alta área superficial, pero que no permite controlar el tamaño de poro [3]

III.1.2. DRX de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método precipitación con una solución de NH_4OH

En la Figura III.2 se muestran los difractogramas de los soportes preparados por el método de precipitación. Los sólidos con TiAl (5:95) y TiAl (95:5) presentan picos a $2\theta=25, 38, 48, 54$ y 62 , los cuales son asociados a la estructura tetragonal del óxido de titanio, llamada Anatasa (ficha JPDS – 21-1272). En el sólido TiAl (10:90) se observan picos en $2\theta=38, 46,$ y 67 , que corresponden a la estructura de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, (ficha PDF 10-425). Este sólido muestra una estructura poco cristalina, esto debido al reacomodo de las moléculas durante el método de preparación. Los picos alrededor de $2\theta=26$ se asignaron a la presencia de la estructura tetragonal del óxido de titanio llamada Rutilo. (Ficha PDF 21-1276).

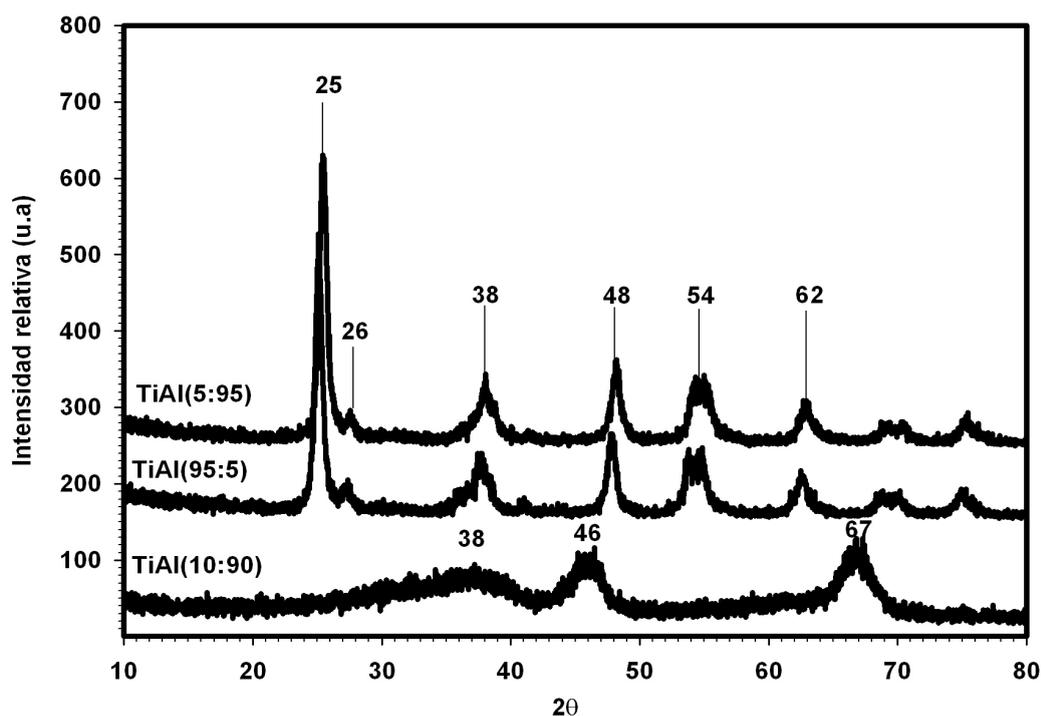


Figura III.2. Difractograma de rayos X en polvo de soportes preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH .

III.1.3. DRX de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

En la Figura III.3 se presentan tres difractogramas de los sólidos preparados por la técnica de precipitación con una solución de carbonato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los sólidos con TiAl (95:5) y TiAl (10:90) presentan picos correspondientes a la fase Anatasa, con valores de $2\theta = 25, 38, 48, 54$ y 62 (ficha JCPDS-21-1272) esta cristalinidad se aprecia mejor en el sólido con alto contenido de óxido de titanio. En el sólido con TiAl(5:95) los picos a $2\theta = 38, 46$, y 67 , se atribuyen a la fase de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (ficha JCPDS-10-425). Además presenta una estructura poco cristalina, por lo cual no se presenta la fase del titanio Anatasa, esto se concluye considerando que se tiene un menor contenido de titanio, lo cual puede ser un factor para que sólo se tenga la estructura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

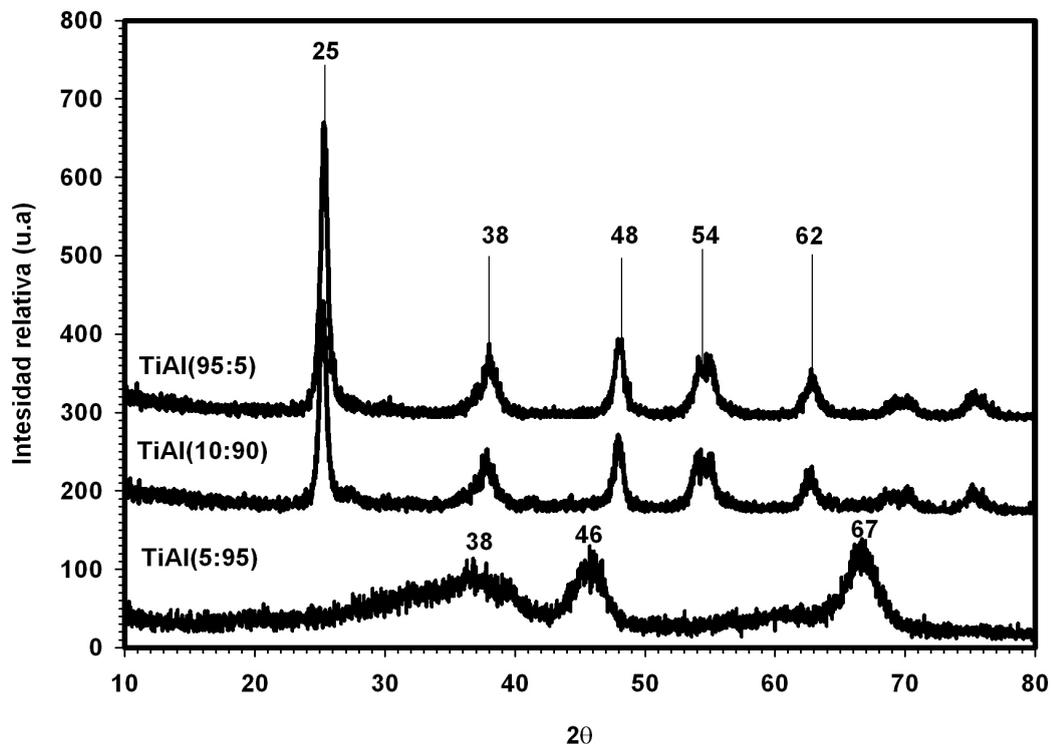


Figura III.3. Difractograma de óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Como se mencionó en el capítulo II de antecedentes, Shimada y col. [4] reportan que la estructura Anatasa favorece los cúmulos de multi-láminas de MoS₂ unidos a la superficie del soporte por sus esquinas, es decir, los planos basales de los cúmulos de MoS₂ están perpendiculares a la superficie del soporte, Figura II.11. En base a esta información se puede sugerir que los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ que poseen la estructura Anatasa son preparados por el método de precipitación mientras que los preparados por el método sol-gel no presentan esta estructura. Sin embargo, no se descartan los óxidos mixtos preparados por el método sol-gel, debido a las propiedades que se discutirán a continuación.

III.2. Caracterización de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ por fisisorción de nitrógeno (Área superficial BET)

La adsorción es un fenómeno fisicoquímico de gran importancia, debido a sus aplicaciones múltiples en la industria química y en el laboratorio, por lo que en este trabajo se utilizará como herramienta para caracterizar los sólidos obtenidos. Durante la adsorción de un gas o de un soluto en disolución, sus partículas se acumulan sobre la superficie de otro material. La sustancia que se adsorbe se denomina adsorbato y el material sobre el que lo hace es el adsorbente (el proceso inverso de la adsorción se conoce como desorción). En la adsorción física o fisisorción los enlaces son del tipo van der Waals (interacciones dipolo-dipolo), y son débiles, pero de largo alcance. La fuerza de interacción depende de la geometría del adsorbato [1]. Con la fisisorción de nitrógeno, se obtienen datos tales como el tamaño de poro, el área superficial BET y el volumen de poro. Éste último es importante para la impregnación del catalizador ya que permite conocer la cantidad de solución exacta para su impregnación.

Los sólidos preparados con concentraciones de TiAl (95:5), TiAl (10:90), y TiAl (5:95) mol de TiO₂ con los métodos de precipitación con hidróxido de amonio NH₄OH y carbonato de amonio (NH₄)₂CO₃ y sol-gel, se sometieron a la medición de su área BET, los datos obtenidos se presentan en la tabla III.1. El método Sol-gel se obtienen áreas de entre 280 y 360 m²g⁻¹, las cuales son las mejores en comparación a los métodos de

preparación por precipitación. Las áreas más bajas fueron obtenidas por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Tabla III.1. Áreas superficiales BET de los sólidos preparados.

Sólidos	Sol-gel (m^2g^{-1})	Precipitación con NH_4OH (m^2g^{-1})	Precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ (m^2g^{-1})
TiAl (95:5)	364	28	84
TiAl (10:90)	327	340	275
TiAl (5:95)	280	44	-----

Lo anterior sugiere que el método de sol-gel favorece las propiedades texturales de los soportes. Mientras que los métodos de precipitación favorecen las propiedades estructurales de los sólidos preparados. Esta sugerencia se basa en los resultados obtenidos con difracción de rayos X, en donde los sólidos preparados por sol-gel presentan estructuras γ -alúmina, y con precipitación se observan la estructura anatasa del óxido de titanio.

La actividad del catalizador depende de la cantidad de fase activa depositada en su superficie, por lo que un sólido con alta área superficial como la que se obtuvo por el método sol-gel permitirá un catalizador más activo debido a la dispersión. Por otra parte, los óxidos con estructura Anatasa permiten la formación de la estructura orientada de MoS_2 . Por lo que es interesante estudiar el efecto de ambos soportes en la distribución de las especies de óxidos de Mo y Ni, se verá con más detalle en el capítulo IV.

III.3. Efecto del contenido de Al_2O_3 sobre el pH neto superficial del TiO_2 : Potencial- ζ .

El método de potencial- ζ se basa en la suposición de que cuando el óxido es colocado en una disolución al mismo pH del punto cero de carga (p_{cc}), éste no causará cambios en el pH de la solución. De esta manera podemos asociar el p_{cc} ó punto isoeléctrico

(*p.i.e.*) al pH neto superficial del óxido [5]. En una gráfica de potencial- ζ función del pH de una solución coloidal, el punto en donde $\zeta=0$ es llamado el punto isoelectrico (*p. i. e.*), el hecho de que es independiente de la fuerza iónica del KNO_3 sugiere que el *p. i. e.* es en este caso, el mismo que el punto cero de carga (*pcc*). En su revisión, Parks [6] reporta los siguientes puntos isoelectricos: $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3= 8.0$, $\text{Al}(\text{OH})_3= 9.25$ y TiO_2 (Anatasa)= 6.2, los cuales serán usados como referencia.

III.3.1 Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de sol-gel

En la Figura III.4 se observan las intersecciones de las curvas a $\zeta=0$ para los tres sólidos preparados con el método de sol-gel. Los pH netos superficiales son: $\text{TiAl}(95:5) \cong 7.0$, $\text{TiAl}(90:10) \cong 7.2$ y $\text{TiAl}(5:95) \cong 8.1$, este último presentó en los resultados de DRX la fase $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

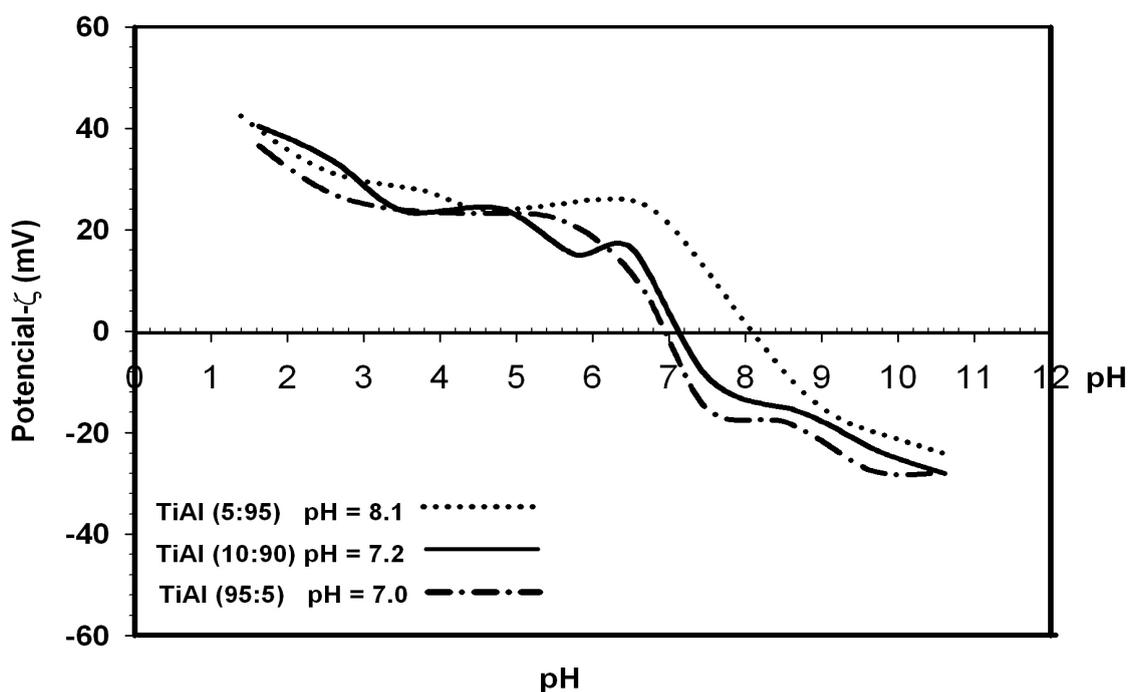


Figura III.4. Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel, como una función del pH de disoluciones acuosas de KNO_3 .

Por su parte, los sólidos TiAl(10:90) y TiAl(95:5), muestran un pH similar de 7.2 y 7.0, respectivamente. Considerando los resultados de DRX se presentaron las fases de la γ - Al_2O_3 se puede concluir parcialmente que el pH neto superficial es un factor determinante en la formación de las fases de los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 , por lo cual los sólidos con menor contenido de TiO_2 poseen un carácter más básico. Esto es debido posiblemente a la especie de: γ - Al_2O_3 identificada por DRX, ya que al formar esta especie significa que el soporte no posee propiedades estructurales, es amorfo.

III.3.2 Óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH .

En la figura III.5 se presentan los resultados de potencial-? de de los óxidos mixtos de TiO_2 - Al_2O_3 preparados por precipitación con NH_4OH . Donde se observa que los sólidos con un mayor pH=7 tienen una menor concentración Al_2O_3 , este es el caso del sólido de TiAl(5:95), mientras tanto el sólido TiAl(95:5) que contienen una mayor concentración de TiO_2 , tiene un valor de pH = 4.8.

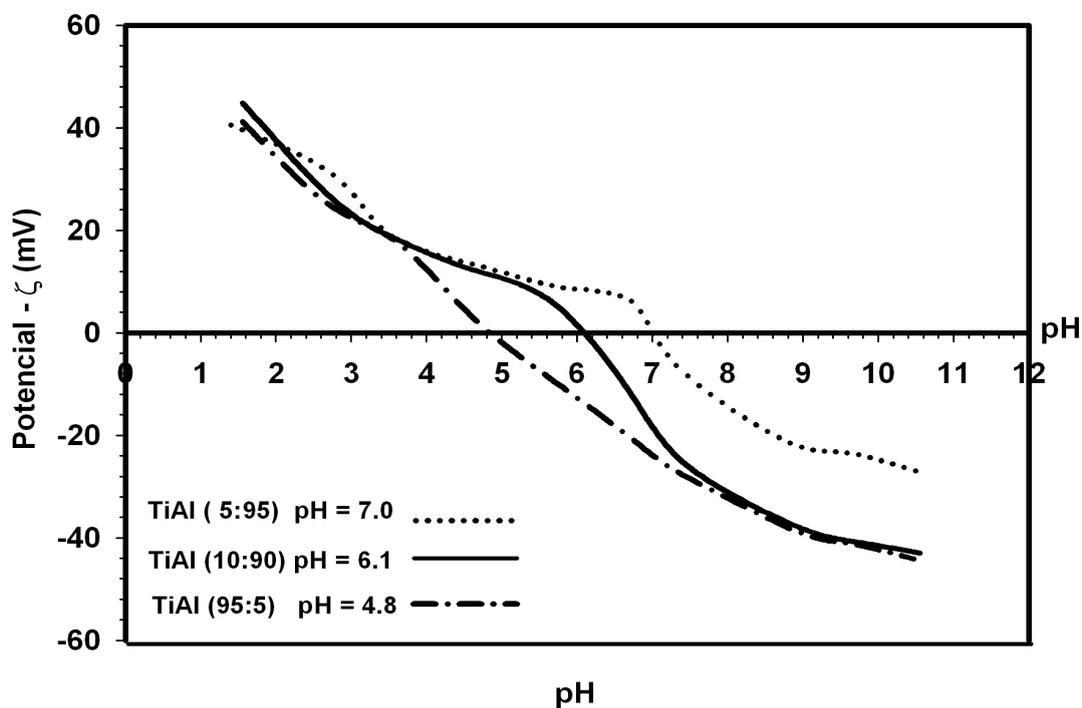


Figura III.5. Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con NH_4OH como una función del pH en disoluciones acuosas de KNO_3

Por último, el sólido de TiAl (10:90) con un valor de $\text{pH} = 6.1$ coincide con el valor para una fase Anatasa, y coincide con los resultados de DRX. Por lo tanto, podemos concluir que a mayor concentración de titanio se observa más cristalinidad, coincidiendo también con los resultados de difracción de rayos X en polvo. Así mismo el carácter ácido es inversamente proporcional a la concentración de titanio.

III.3.3. Óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

La Figura III.6 muestra los sólidos preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. El sólido de TiAl(10:90) presenta un pH neto superficial alrededor de 6.3. En

comparación con los otros sólidos, este presenta un pH neto superficial mayor, coincidiendo con el valor asignado a la especie de Anatasa del TiO_2 .

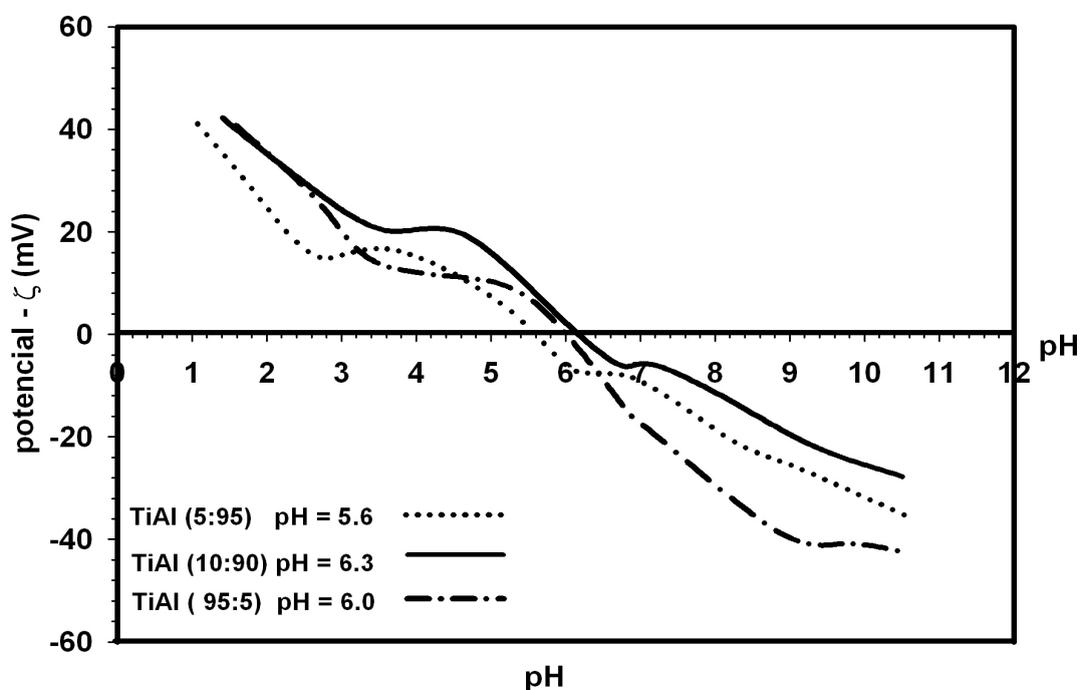


Figura III.6. Variación del potencial- ζ de 0.5 g L^{-1} coloidal de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ como una función del pH de disoluciones acuosas de KNO_3

Los sólidos TiAl (5:95) y TiAl (95:5) presentan un pH neto superficial de 5.6 y 6.0, respectivamente, aunque no corresponden a la fase de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. En los resultados de DRX se presenta esta fase esto puede ser consecuencia del método de preparación y tal vez de la solución precipitante. Cabe señalar que el sólido de TiAl(95:5) que tiene una mayor concentración de titanio presenta un carácter más ácido.

Considerando los métodos presentados, podemos concluir que el punto de carga cero del TiO_2 depende de la concentración de titanio y del método de preparación; este último es más importante. La importancia de pH neto superficial de los soportes

sintetizados se discutirá en el efecto del soporte en la distribución de especies de Ni y Mo en el capítulo V de caracterización de catalizadores.

III.4. Espectroscopía Raman de soportes con óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$

La espectroscopía de láser Raman ha incrementado su uso, por los detalles que proporciona acerca de la estructura molecular en soportes de óxidos mixtos. Esto se debe a la baja intensidad relativa de las bandas presentadas en los soportes de óxidos mixtos tales como: SiO_2 , Al_2O_3 y MgO . La alta dispersión de las fases del soporte, permite una buena calidad de los datos obtenidos en Raman. Adicionalmente, los resultados de Raman dependen de la simetría y del tipo de enlace que exista entre el complejo del óxido con el metal, y en consecuencia pueden ser usados para escoger entre varias estructuras que sean adecuadas para dar las especies químicas presentes en un compuesto [7]. Por lo tanto, en este trabajo se hizo uso de la técnica de Raman, por la utilidad que tiene para la solución de la estructura de las moléculas y que a continuación discutiremos.

III.4.1. Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel

En la Figura III.7, se presentan los espectros de Raman de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel, a diferentes concentraciones. En los tres sólidos: TiAl (5:95), TiAl (10:90) y TiAl (95:5), no se observan bandas correspondientes al óxido de titanio TiO_2 . Bandas de de baja intensidad se observan en 210, 500 y 680 cm^{-1} pueden ser asociadas a la especie de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Lo cual se confirma con los resultados de DRX, en los cuales solo se observó la estructura $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

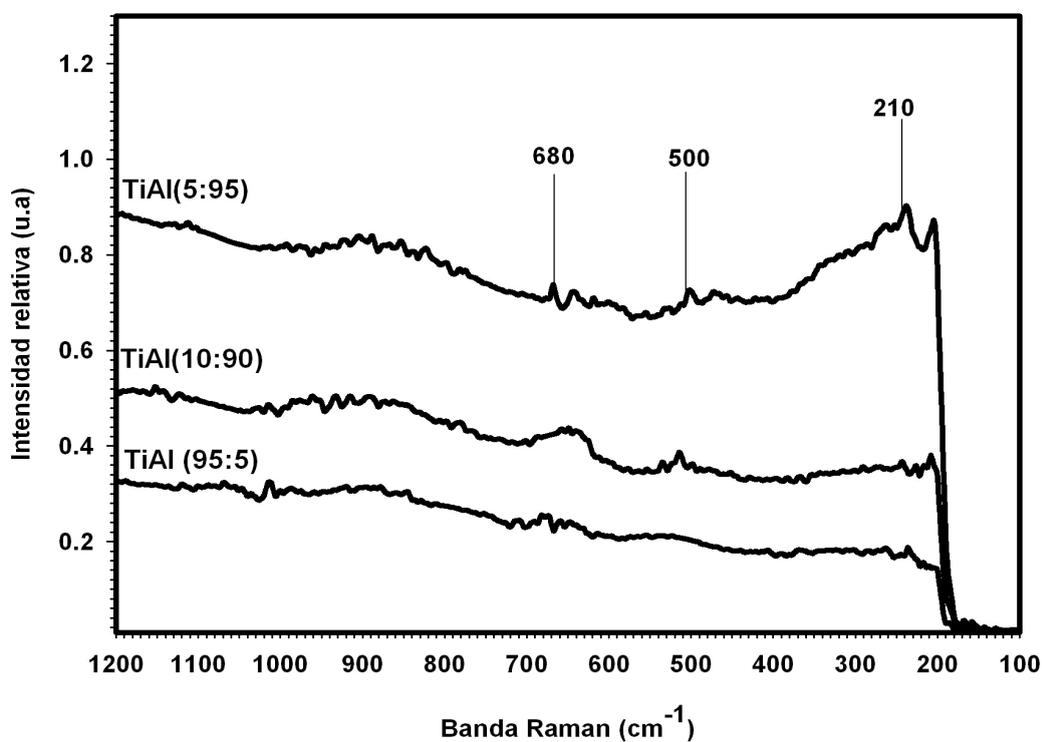


Figura III.7. Espectros de Raman de óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel.

III.4.2. Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método precipitación con una solución de NH₄OH.

En la Figura III.8, se puede observar que en los sólidos de TiAl (95:5) y TiAl (5:95), presentan bandas intensas con valores de 640, 520, 399, y 200 cm⁻¹, que son correspondientes al óxido de titanio TiO₂ [8], con estructura Anatasa.

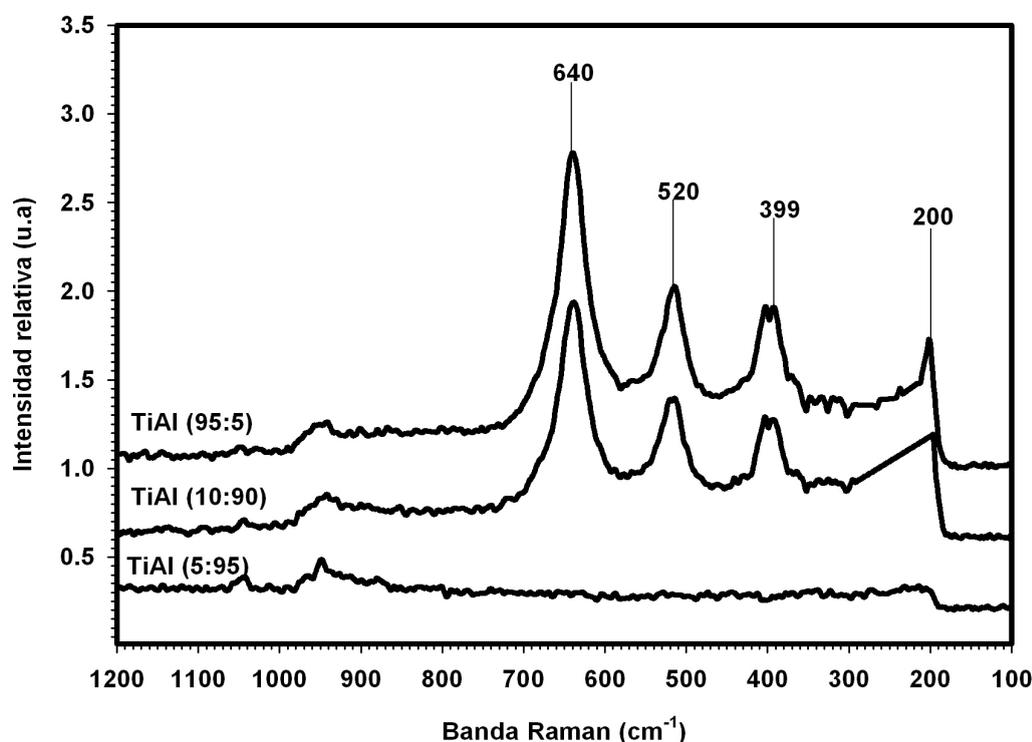


Figura III.8. Espectros Raman de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de precipitación con una solución NH₄OH.

Esto se puede explicar por el alto contenido de titanio que presentan los sólidos, ya que por lo tanto se tiene una mayor libertad de movimiento para vibrar, sin embargo para el sólido TiAl(5:95) que tiene un menor contenido de óxido de titanio no se aprecian bandas en estos valores.

III.4.3. Caracterización por espectroscopía Raman de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de precipitación con una solución de (NH₄)₂CO₃

En la Figura III.9, se puede observar que el sólido de TiAl (95:5) se muestra bandas con valores de 640, 520, 399, y 210 cm⁻¹; estas bandas son características del óxido de titanio TiO₂. En los sólidos de TiAl (10:90) y TiAl (5:95) no se observa ninguna banda como una consecuencia de un mayor acomodo de las especies del soporte, provocando así que no tengan un movimiento libre para vibrar como en el sólido de TiAl (95:5).

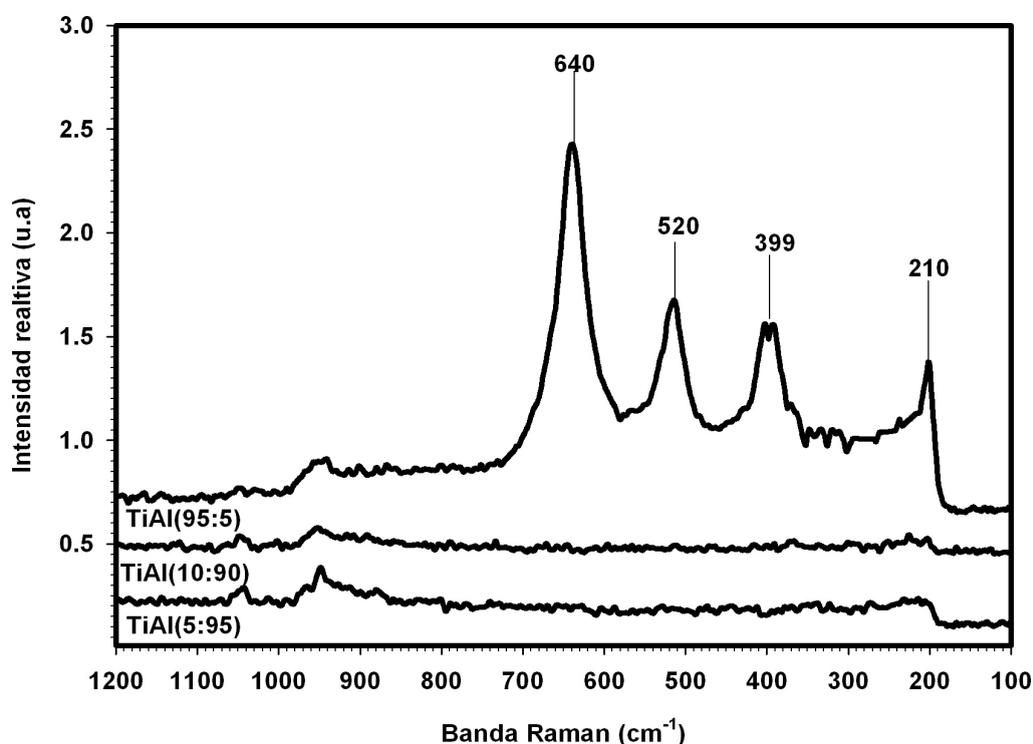


Figura III.9. Espectros Raman de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de precipitación con una solución de (NH₄)₂CO₃.

III.5. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados de difracción de rayos X de polvos, fisisorción de nitrógeno, potencial- ζ y espectroscopía Raman de óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ con concentraciones de 5, 10 y 95 % mol de TiO₂. Estos soportes se prepararon por tres métodos: sol-gel, precipitación con una solución de NH₄OH y precipitación con una solución de (NH₄)₂CO₃.

Los resultados de difracción de rayos X permiten concluir que las propiedades estructurales de los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ dependen del método de preparación. Así, los soportes preparados por precipitación con un alto contenido de TiO₂ presentan una estructura de TiO₂ Anatasa mientras que en los sólidos con alto contenido de Al₂O₃

presentan la estructura γ -alúmina. En el caso de los sólidos preparados por el método sol-gel, estos presentaron en todos los casos de estudio una estructura amorfa para el TiO_2 y de γ -alúmina.

Los resultados de fisisorción de nitrógeno de los sólidos preparados por sol-gel muestran las mejores áreas superficiales que van de 364-280 m^2g^{-1} , mientras que los sólidos preparados por precipitación presentan áreas variables y relativamente bajas, entre 340-28 m^2g^{-1} .

Los resultados de potencial- ζ permiten concluir que el pH neto superficial de los soportes sintetizados depende del método de preparación. En el caso de los sólidos preparados por sol-gel se observaron pH relativamente básicos, entre 7 y 8, mientras que en los sólidos preparados por precipitación con NH_4OH presentaron un pH neto superficial entre 5 y 7.

Finalmente, los sólidos preparados por precipitación con carbonatos se obtuvo un pH neto superficial alrededor de 6. A partir de los resultados de espectroscopía Raman mostrados se concluye que el método sol-gel conduce a especies superficiales de γ -alúmina y amorfas para el TiO_2 . En cambio, por el método de precipitación con amoníaco se identificaron las bandas correspondientes a la estructura del óxido de titanio Anatasa.

Por lo que se concluye que el método de preparación en este caso el de sol-gel es un factor importante para optimizar los soportes de catalizadores de hidrotratamiento, por las características texturales podemos decir que el método sol-gel es el más adecuado para un catalizador óptimo, pero sin descartar los sólidos preparados con carbonatos.

III.6. Bibliografía

- [1] P.W. Atkins. "Fisicoquímica" 3ª edición. Ed. Addison-Wesley Iberoamericana, 1991, 647-652.
- [2] J. Espino, I. Labres, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Alonso, XVIII simposio Iberoamericano de catálisis.
- [3] T. Klimova, E. Carmona, J. Ramirez, J. of Materials Sc., 33, 1988, 1981-1990.
- [4].H. Shimada, Catal. Today, 86 2003, 17-29.
- [5]. R. J. Hunter, "Zeta potencial in colloid science: Principles and applications", Ed. R. H. Ottewill, R. L. Rowell London, 1981.
- [6]. A. G. Parks, Chem. Rev 65, 1965,177.
- [7] S. Chung, M. Leuges, and S. Bare, The J. Phys. Chemistry 96, 1992, 25.
- [8]. J. Stencel, Raman "Spectroscopy for catalysts" Ed. Van Nostrand Reinhold, 1990, 67-68.

CAPÍTULO IV

IV. Efecto del soporte sobre los óxidos de Ni y Mo superficiales

En los catalizadores de óxidos de níquel-molibdeno soportados pueden encontrarse diferentes estructuras superficiales; las más comunes pueden tener forma de especies tetraédricas aisladas MoO_4^{2-} , o cúmulos poliméricos tales como el ion heptamolibdato $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y el ion octamolibdato $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, o cristales de molibdeno octaédrico MoO_3 . Los óxidos de níquel pueden encontrarse como complejos de $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ con simetrías octaédrica y tetraédrica, respectivamente. Estas estructuras superficiales dependen de la estructura y composición del soporte, las sales precursoras, el pH de la solución de impregnación, la cantidad depositada sobre el soporte y la temperatura de calcinación. Algunas de las técnicas de caracterización que proporcionan detalles acerca de la estructura molecular son: estructura fina por absorción de rayos X extendido (EXAFS) [1], espectroscopía de absorción de rayos X de ángulo cercano (XANES) [2], espectroscopía infrarroja (IR) [3], espectroscopía foto electrónica de rayos X (XPS) [4, 5], resonancia magnética nuclear de estado sólido ^{95}Mo [6, 7], la espectroscopía Raman [2, 4-5, 6-9] y la espectroscopía de reflectancia difusa Uv-vis [6, 10 -14]

IV.1. Caracterización por espectroscopía de absorbancia UV-Visible de las soluciones de impregnación.

En condiciones ambientales, los catalizadores en forma de óxidos de níquel pueden tener una cantidad significativa de humedad; debido a esto, estas especies pueden ser similares a las encontradas en disoluciones acuosas. Por lo que, los espectros de absorbancia UV-Visible se obtuvieron con las soluciones de impregnación a pH de 6 y 9, en la región de 200-1100 nm. En la figura IV.1 se pueden observar las especies de molibdeno con simetría tetraédrica (260-280 nm) y octaédrica (300-320 nm) [6]. Sin embargo, estas bandas pueden ser traslapadas por las originadas por las transferencias de carga de $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Ti}^{4+}$ [15,16], las cuales también generan bandas en la región entre 200 y 400 nm, y no pueden ser identificadas unas de otras. Por este motivo, los espectros de

los catalizadores se presentan en la región entre 400-1100 nm. En esta región se distinguen más las bandas y por lo tanto se pueden asignar las simetrías locales de los iones níquel en solución y sobre el soporte. Las bandas alrededor de 620 y 650 nm se asignan al complejo $(\text{NiO}_4)^{6-}$, ion Ni^{2+} con simetría en coordinación tetraédrica. Las bandas alrededor de 710 - 760 nm pueden ser asignadas al ion Ni^{2+} con simetría en coordinación octaédrica $(\text{NiO}_6)^{10-}$ [17].

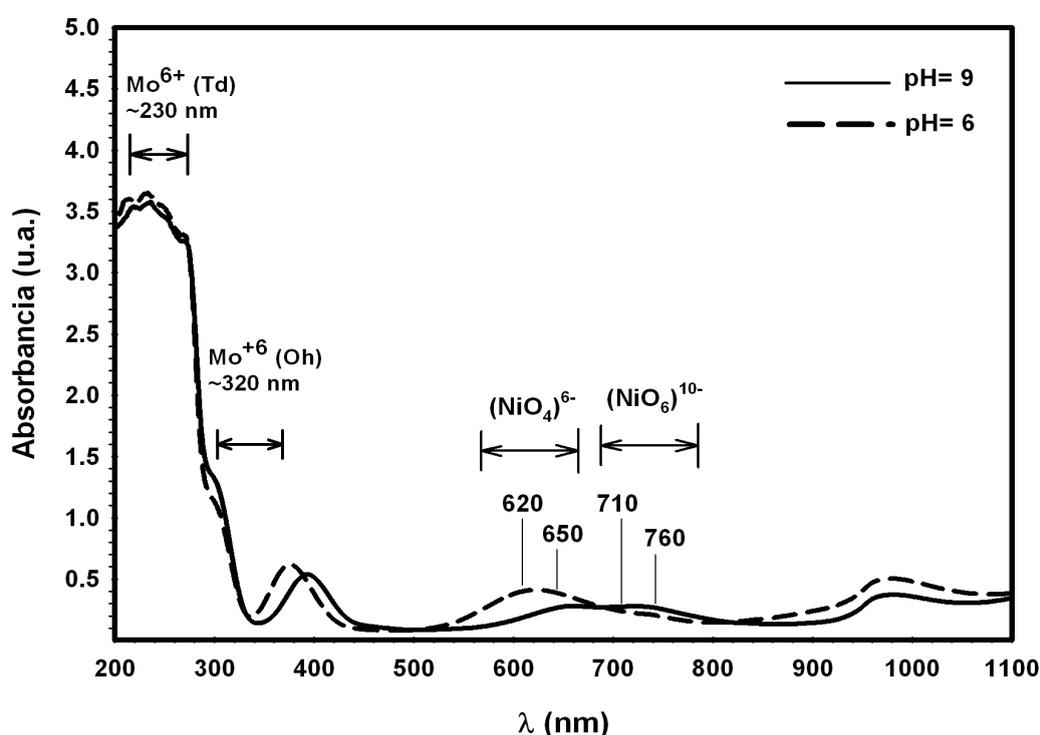


Figura IV.1. Espectros de absorción UV-Vis de las soluciones de impregnación de heptamolibdato de amonio 0.2 M y nitrato de níquel 0.8 M a diferentes pH [20,21].

La figura IV.2 muestra una ampliación de la figura IV.1 en el intervalo de 400 a 1100 nm, se observa que la solución de impregnación con pH= 9 muestra una banda de absorción intensa alrededor de 620 nm. Esto sugiere que a pH básicos, las especies $(\text{NiO}_4)^{6-}$ predominan en la disolución de impregnación. En la solución de impregnación a pH= 6, las bandas de absorción son similares para las especies $(\text{NiO}_4)^{6-}$ y $(\text{NiO}_6)^{10-}$, respectivamente. Esto sugiere que a pH= 6 pueden encontrarse ambas especies.

Estudios previos [12, 13] de óxidos de níquel soportados en alúmina reportan que la simetría de coordinación del ion níquel depende del grado de interacción entre el ion Ni^{2+} y la alúmina, y por tanto estas bandas pueden ser desplazadas debido a estas interacciones. Como ejemplo de este fenómeno se presentan las bandas reportadas por Iova y col. [13] del ion Ni^{2+} sobre la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ obtenidas por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Vis. La banda a 650 nm se atribuye a la especie $(\text{NiO}_4)^{6-}$, níquel con simetría tetraédrica (Td) con alta interacción con el soporte.

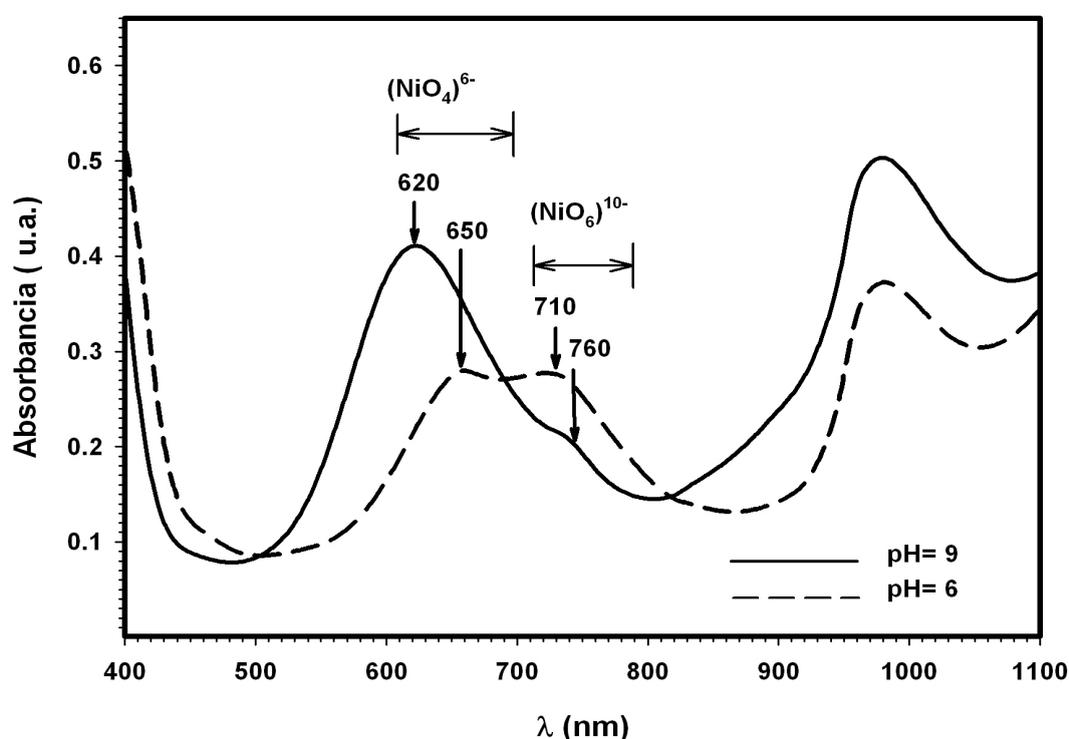


Figura IV.2. Espectro de Uv-Visible con soluciones de impregnación a diferentes pH de 400 – 1100 nm. Bandas para la asignación de la simetría local de ion Ni^{2+} [20,21].

Las bandas a 710 y 760 nm se atribuyen al complejo $(\text{NiO}_6)^{10-}$, níquel en simetría octaédrica (Oh) con una baja interacción entre el ion Ni^{2+} y el soporte. Mientras tanto, Lepetit y col. [14] asignan la banda alrededor de 900 nm a los iones Ni^{2+} con una simetría octaédrica distorsionada

IV.2. Caracterización por espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel.

A fin de estudiar el efecto del pH neto superficial del soporte sobre la distribución de especies de Ni y Mo superficiales durante el proceso de impregnación, los catalizadores obtenidos se impregnaron con una solución a $\text{pH} = 9$ en donde se encuentran mayoritariamente especies $(\text{NiO}_4)^{6-}$, figura IV.2.

IV.2.1. Catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$

En la figura IV.3 se muestran los espectros de ERD-UV-Vis de los catalizadores NiMo soportados en $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y secos a $100\text{ }^\circ\text{C}$. Los tres soportes presentan bandas anchas en la región de 400 a 1100 nm. Los catalizadores NiMo/TiAl (10:90) y NiMo/TiAl (95:5) presentan un triplete similar con bandas a 660, 710 y 760 nm.

Dado que se realizó una impregnación a $\text{pH} = 9$, en la cual se encuentran mayoritariamente las especies del ion Ni^{2+} con estructura tetraédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ éstas se polimerizan en contacto con el soporte, por lo que se observa un triplete que es similar al observado en la solución a $\text{pH} = 6$, figura IV.2. Lo que sugiere que la distribución de especies superficiales de óxidos de níquel es controlada por el pH neto superficial de los soportes y no del pH de la solución de impregnación.

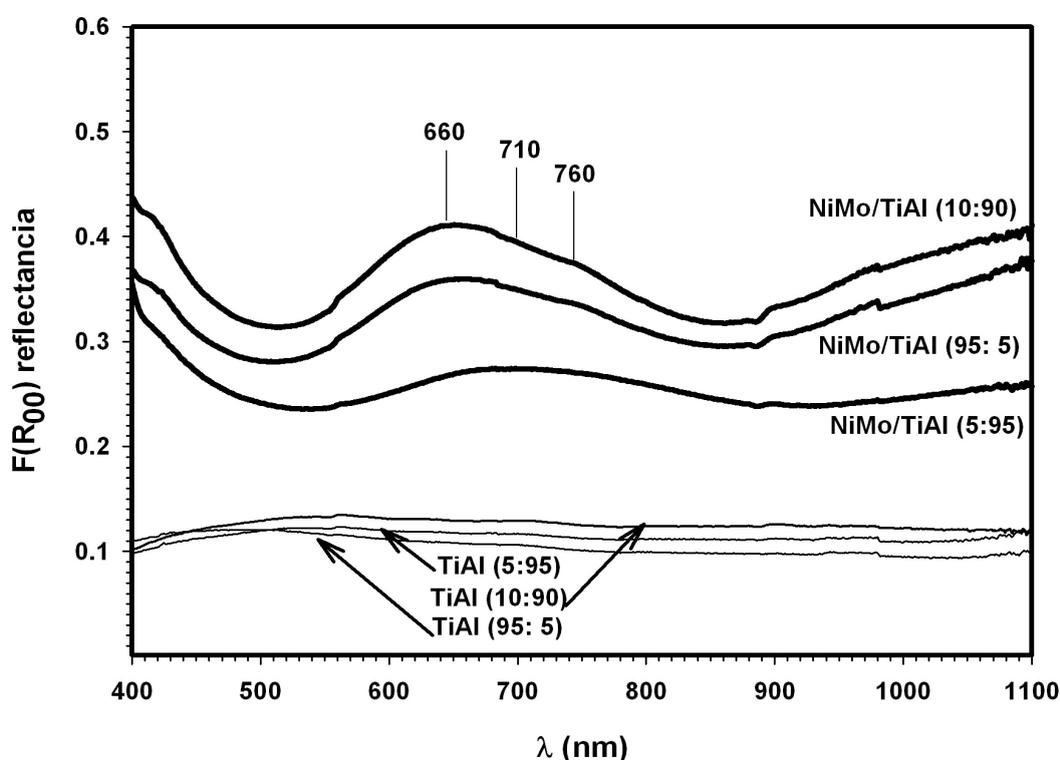


Figura IV.3. Espectro de reflectancia difusa UV-Vis de catalizadores, con soportes preparados por el método sol-gel, secados a 100°C.

La banda a 660 nm se asocia a la simetría del Ni^{+2} tetraédrica y ésta se presenta con una mayor intensidad, lo que sugiere que el Ni (Td) es favorecido por el contenido de TiO_2 y el pH neto superficial = 7-7.2. El catalizador NiMo/TiAl (5:95) presenta un triplete con bandas pocas intensas, lo que sugiere que el alto contenido de alúmina y el pH neto superficial = 8 afectan las simetrías del ion Ni^{2+} . Esto concuerda con los colores observados de los catalizadores: verde intenso para los soportados sobre TiAl (10:90) y TiAl (95:5) y verde claro para el soportado sobre TiAl (5:95).

IV.2.2. Catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel calcinados a 400°C.

Durante el proceso de preparación de catalizadores es necesaria la calcinación, con el fin de anclar las especies de óxidos de níquel al soporte y además de favorecer las especies óxidos precursores de la fase sulfuro.

En la figura IV.4 se muestran los espectros de los catalizadores de NiMo/TiAl calcinados a 400 °C durante 4 h, la banda alrededor de 890 se asigna al Ni^{2+} con simetría octaédrica distorsionada [14], la banda en 800 nm corresponde a la fase Molibdato de níquel, NiMoO_4 [5]. Las bandas alrededor de 580 y 680 nm se pueden asignar a la especie Ni^{2+} con simetría tetraédrica distorsionada, que se produce debido a la alta interacción con el soporte.

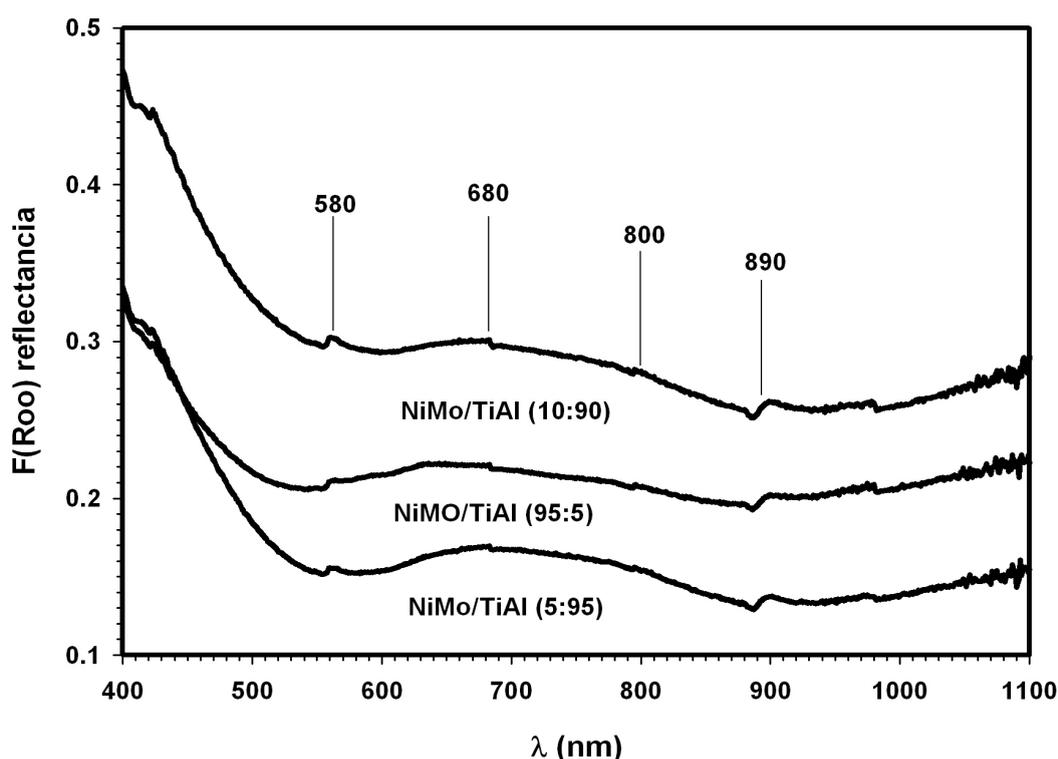


Figura IV.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Visible de catalizadores NiMo soportados sobre $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel y calcinados a $T = 400$ °C.

Estos resultados permiten concluir que durante el método de preparación el pH neto superficial afecta directamente la distribución de especies superficiales de Ni^{2+} y que después del proceso de calcinación existe un reacomodo en la simetría de los iones Ni^{2+} , el cual es controlado por la composición del soporte. En el capítulo V, se discutirán estos efectos sobre la actividad de los catalizadores.

IV.3. Caracterización por ERD-UV-Vis de catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH

Después del estudio anterior, realizado a los soportes preparados por el método de sol-gel, es interesante estudiar el comportamiento de la simetría local del ion níquel cuando este es depositado sobre los soportes preparados por precipitación con una solución de hidróxido de amonio antes y después del proceso de calcinación.

IV.3.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH secados a $100\text{ }^\circ\text{C}$

En la figura IV.5 se presentan los resultados de ERD-UV-Vis de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por precipitación con una solución de hidróxido de amonio. El catalizador NiMo/TiAl (5:95) presenta una banda a 650 nm la cual se atribuye a la simetría tetraédrica del ion Ni^{2+} . Las bandas a 710 y 760 nm corresponde a al ion Ni^{2+} en simetría octaédrica, la cual presenta una mayor intensidad. Lo anterior sugiere una baja interacción del Ni^{2+} con el soporte. Por último, el NiMo/TiAl (95:5) presenta bandas de muy baja intensidad, por lo cual no se distinguen. Probablemente el pH neto superficial del soporte de 4.8 confiera una fuerte interacción níquel-soporte, teniendo como consecuencia que las bandas correspondientes a las simetrías mencionadas anteriormente no se distingan.

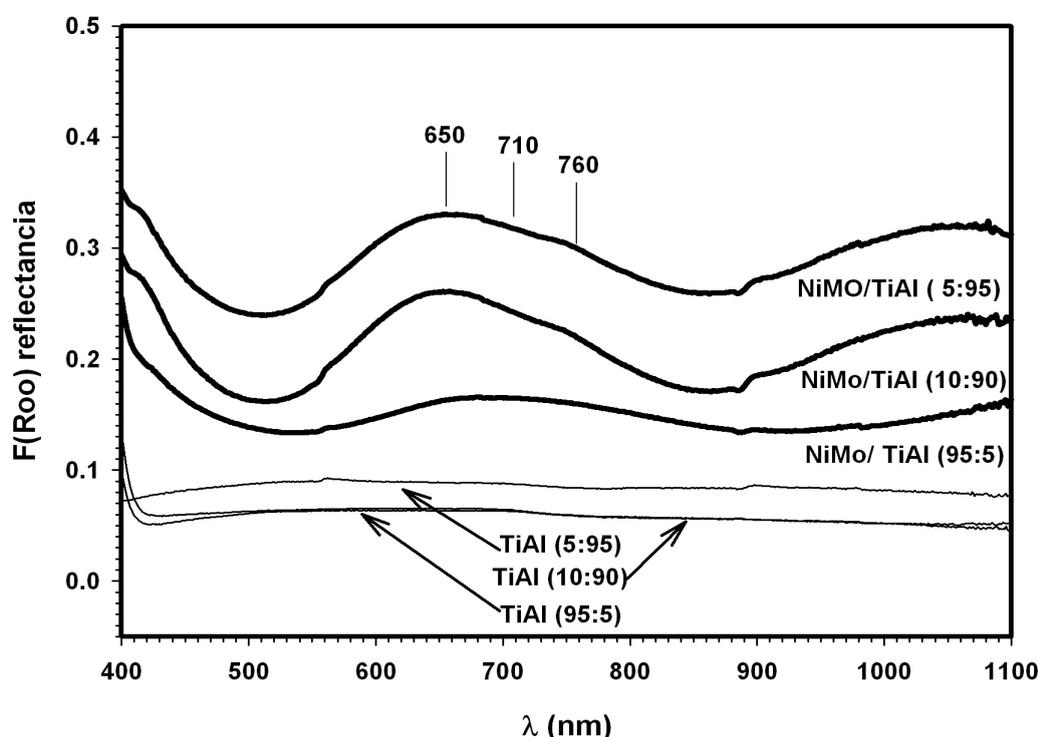


Figura IV.5. Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores con soportes preparados por precipitación con NH_4OH y secos a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

Por lo tanto, el método de preparación afecta la simetría del ion Ni^{2+} , este es más importante que el efecto de la concentración de Al_2O_3 como en el caso del NiMo/TiAl (5:95).

IV.3.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$

La figura IV.6 muestra los ERD-UV-Vis de los catalizadores calcinados a $T = 400\text{ }^\circ\text{C}$ de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por precipitación con NH_4OH . El catalizador NiMo/TiAl (10:90) presenta un triplete con bandas a 680, 710 y 760 nm, la intensidad de la banda a 680 nm sugiere que el ion níquel presenta mayoritariamente una simetría local tetraédrica. Lo que sugiere una fuerte interacción con el soporte.

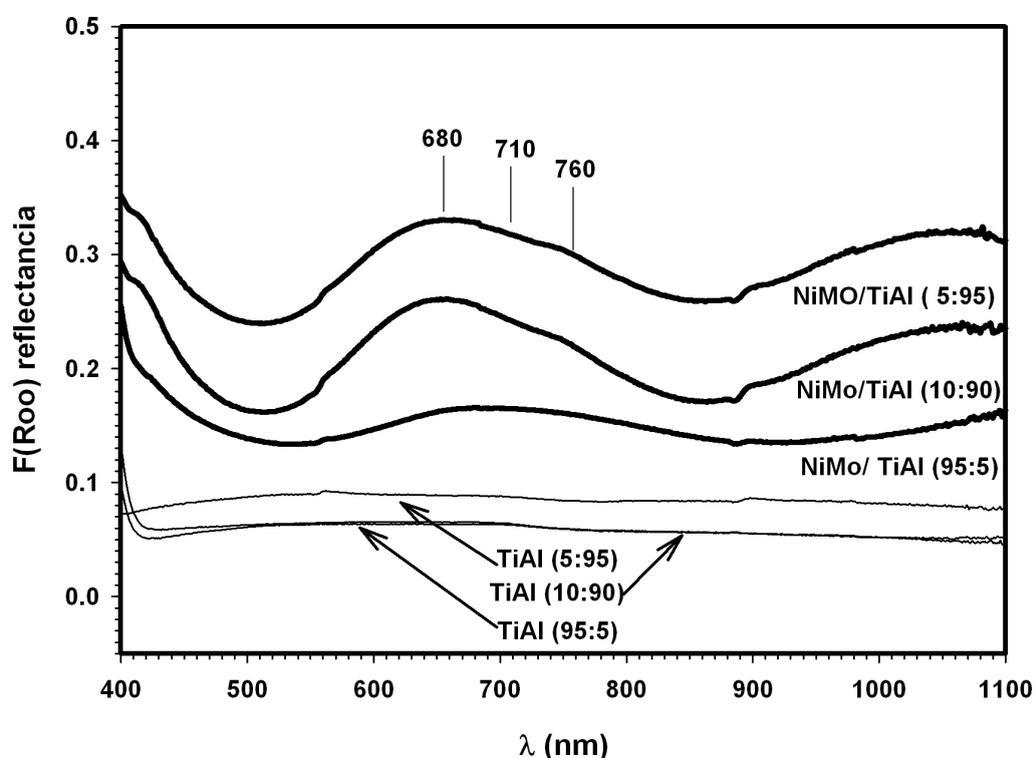


Figura IV.6. Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores con soportes preparados por precipitación con NH_4OH , calcinados a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Los catalizadores NiMo/TiAl (5:95) y NiMo/TiAl (95:5) muestran bandas a 710 y 760 nm que se atribuyen al ion níquel con simetría octaédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$.

IV.4. Caracterización por ERD-UV-Vis de catalizadores óxidos de NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

Los estudios de DRX, A_{BET} y potencial- ζ mostraron que las propiedades texturales y estructurales dependen de la concentración de TiO_2 , del pH neto superficial y de la introducción de los carbonatos durante la precipitación de los óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo que en esta sección se estudia el efecto de estas propiedades en la simetría local del ion níquel.

IV.4.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ secados a 100°C .

En la figura IV.7 se muestran los espectros de Uv-Visible de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Los catalizadores NiMo/TiAl (10:90) y NiMo/TiAl (5:95) presentan un triplete con bandas a 650, 710 y 760 nm. La banda intensa a 650 nm corresponde a una geometría tetraédrica del ion níquel, y las bandas menos intensas a 710 y 760 nm corresponden a una geometría octaédrica del ion Ni^{2+} .

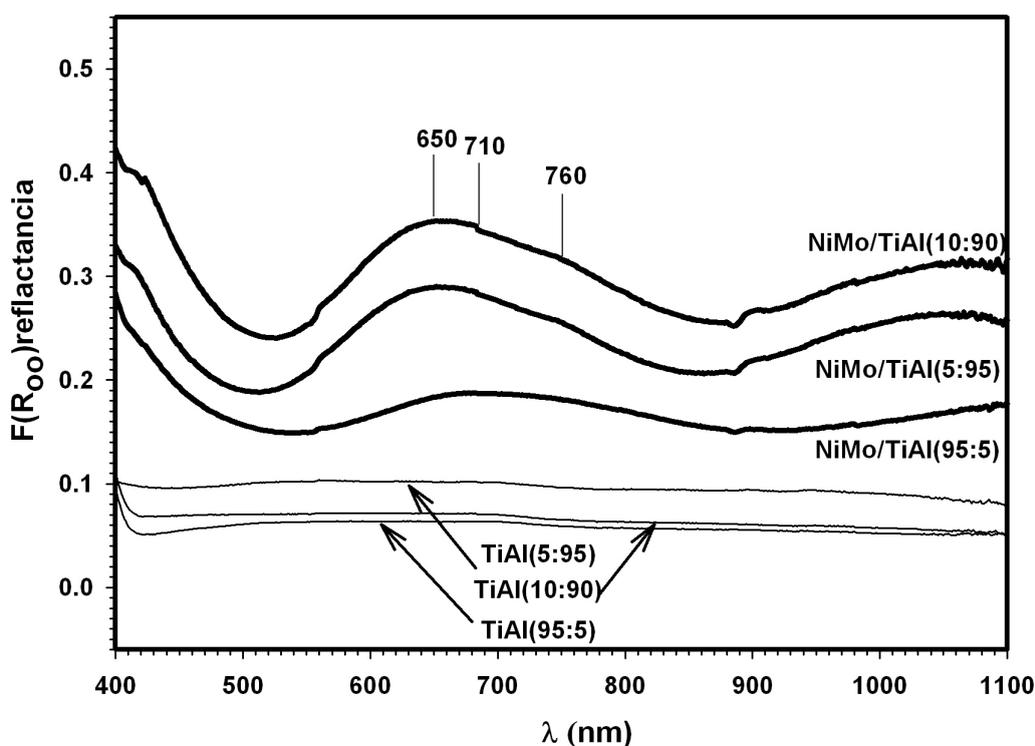


Figura IV.7. Espectros de RD-UV-Vis de catalizadores NiMo/TiAl soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, preparados por precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y secados a 100°C .

Estos soportes se impregnaron con una solución a $\text{pH} = 9$ en la cual predominan principalmente especies de $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ y debido a que presentaron un pH neto superficial de 6.3 para el TiAl (10:90) y de 5.6 para el TiAl (5:95), capítulo III, se esperaría como en

los casos de los sólidos preparados por el método de sol-gel y de precipitación con NH_4OH que el pH neto superficial del soporte controle la simetría local del ion níquel. Sin embargo, la intensidad de la banda a 650 nm sugiere que la presencia de los carbonatos modifica la superficie. El catalizador NiMo/TiAl (95:5) presenta un doblete a 710 y 760 nm, el cual se atribuye a una simetría octaédrica del ion Ni^{2+} . Este soporte presentó un pH neto superficial de 5.9. Por lo que también en este caso el método de precipitación con carbonatos modifica las especies de níquel y estas especies dependen más de la concentración de la alúmina.

IV.4.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinados a 400 °C

En la figura IV.8 se muestran los espectros de los catalizadores de NiMo/TiAl calcinados a 400 °C durante 4 h. Se puede observar en los catalizadores de NiMo/TiAl (95:5) y NiMo/TiAl (10:90) con un pH neto superficial de 6.0 y 6.3, respectivamente, bandas alrededor de 560 y 680 nm correspondiente a la especie de Ni^{2+} con simetría octaédrica distorsionada. Esto tal vez sea consecuencia de la interacción del catalizador con el soporte. En cambio en el catalizador NiMo/TiAl (5:95), con un pH neto superficial de 5.6, no se pueden distinguir con facilidad las bandas. Como en los casos anteriores; esto puede ser consecuencia de la fuerte interacción del soporte con el catalizador y pH que se muestra más ácido que en los catalizadores anteriores.

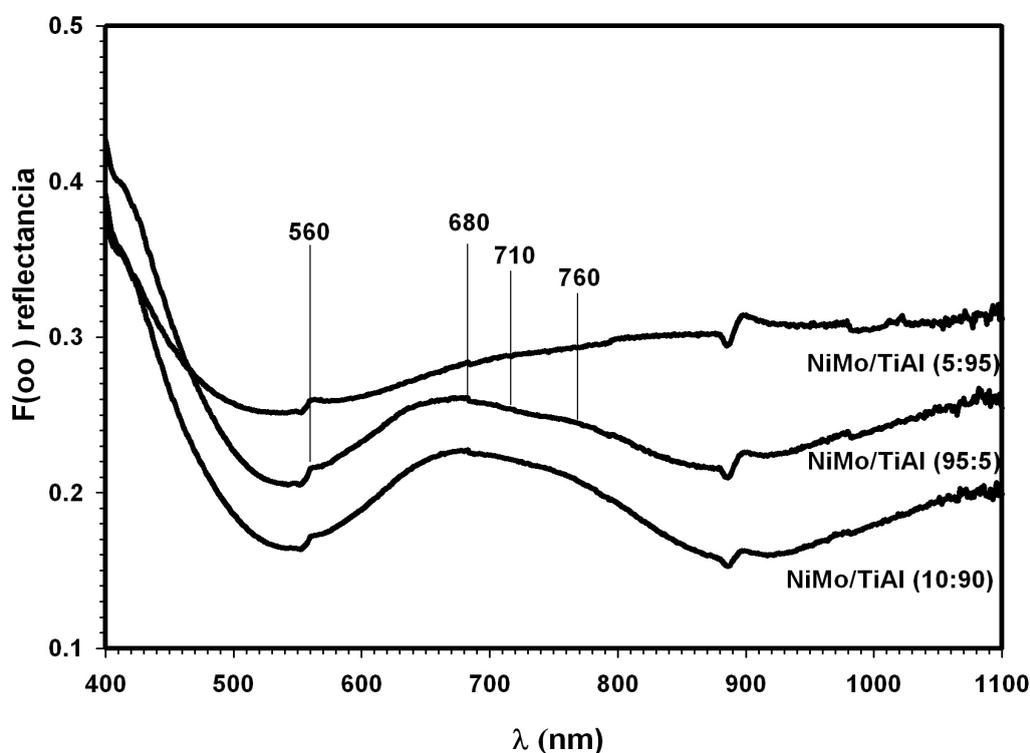


Figura IV.8. Espectros de RD-UV-Vis de los catalizadores NiMo/TiAl soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ preparados por precipitación con una solución de (NH₄)₂CO₃ y calcinados a 400 °C.

Por lo tanto, las especies de Ni²⁺ en los sólidos preparados por el método de precipitación con (NH₄)₂CO₃ dependen del pH neto superficial, ya que éste afecta en la interacción de las diferentes especies. Así mismo, la banda de absorción en 710 nm puede ser asignada a la banda de un triplete-singlete de un Ni²⁺ con coordinación octaédrica y una pequeña banda a 760 nm que se atribuye [Ni²⁺6O²⁻] con simetría local octaédrica. Es importante señalar que en este intervalo también están traslapadas las bandas de coordinación tetraédrica del níquel, pero conforme va disminuyendo la concentración de titanio las bandas de las especies ya no son distinguibles

IV.5 Espectroscopía Raman de soluciones de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$

Los catalizadores de óxido de molibdeno soportados poseen una significativa cantidad de humedad en condiciones ambientales. Así las especies hidratadas de óxido de molibdeno pueden ser similares a aquellas encontradas en disoluciones acuosa [18]. Considerando lo anterior, los espectros Raman de las disoluciones de impregnación en función del pH se muestran en la figura IV.9.

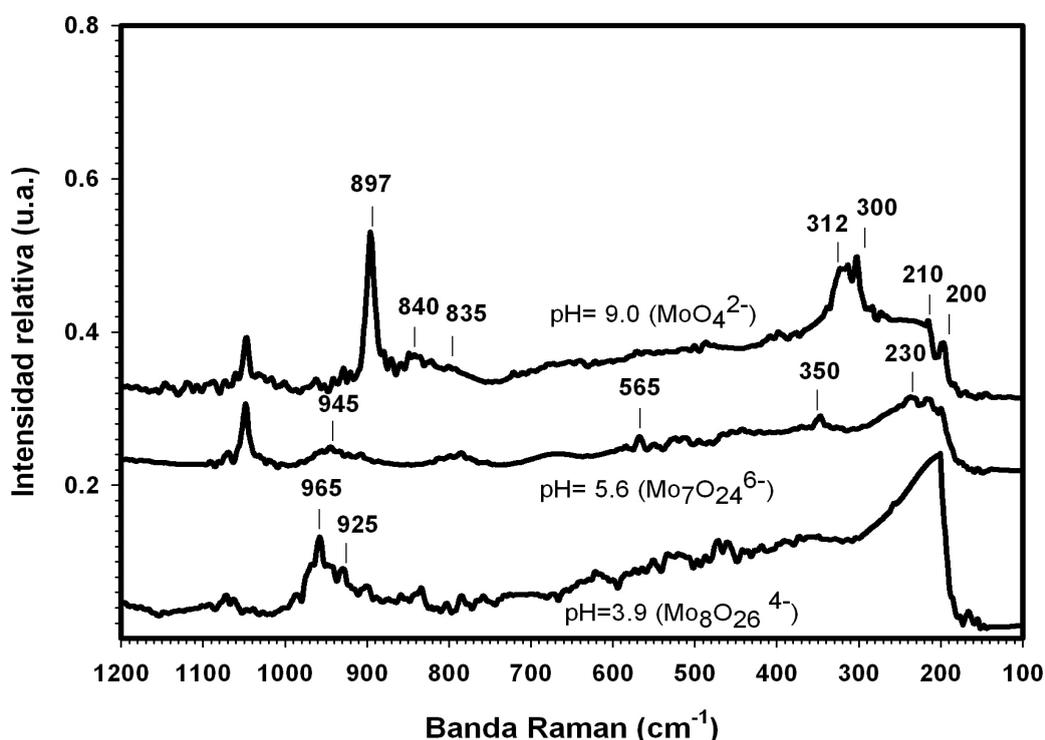


Figura IV.9. Espectros Raman de disoluciones acuosas de las sales de $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ en función del pH, $T = 25^\circ\text{C}$ [20,21].

El espectro Raman de la disolución de impregnación a $\text{pH}=9$ muestra bandas a 897, 840, 835, 312, 300, 210 y 200 cm^{-1} las cuales corresponden a especies aisladas del ion molibdeno MoO_4^{2-} con simetría de coordinación tetraédrica (Td). La solución de impregnación con $\text{pH}= 5.6$ muestra bandas menos intensas a 945, 565, 350 y 230 cm^{-1} las cuales corresponden al cúmulo $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, ion molibdeno con simetría de coordinación octaédrica (Oh), y a un $\text{pH} = 3.9$ se muestran bandas en 965, 925 y 210

cm^{-1} valores correspondientes a cúmulos de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, las cuales son especies poliméricas con coordinación octaédrica [2, 7,18]. Además, las regiones en las que se encuentran las bandas permiten conocer la orientación de los cúmulos de óxidos de molibdeno. Las bandas que se encuentran en las regiones de 890-1000 y 830-970 cm^{-1} son atribuidas a los modos de vibración simétrica y asimétrica del enlace terminal Mo=O; las bandas alrededor de 310-370 cm^{-1} son los modos correspondientes del estiramiento de deformación del enlace terminal Mo=O [11]. Las bandas a ~560 y 210 cm^{-1} son asignadas a los modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo, respectivamente [2, 6].

Con el fin de poner en evidencia el control del pH neto superficial del soporte sobre las especies superficiales de óxidos de níquel y molibdeno, los soportes $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ se impregnaron con una solución a un pH= 9, en la cual se presentan especies de molibdeno tetraédricas.

IV.6. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel

En esta sección se presentan los resultados acerca de las especies superficiales de Mo por medio de espectroscopía Raman de los catalizadores preparados por el método sol-gel.

IV.6.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel secados a 100°C

En la figura IV.10 se muestran de sólidos preparados por el método sol-gel y secados a 100°C. Estos sólidos se impregnaron con una solución a pH=9. Los tres sólidos TiAl (5:95), TiAl (10:90) y TiAl (95:5), presentan bandas con un valor de banda de 847 cm^{-1} características de la especie MoO_4^{2-} y bandas en 210 y 965 cm^{-1} ; estas bandas son características de especies de Mo con simetría octaédrica [2, 7, 18].

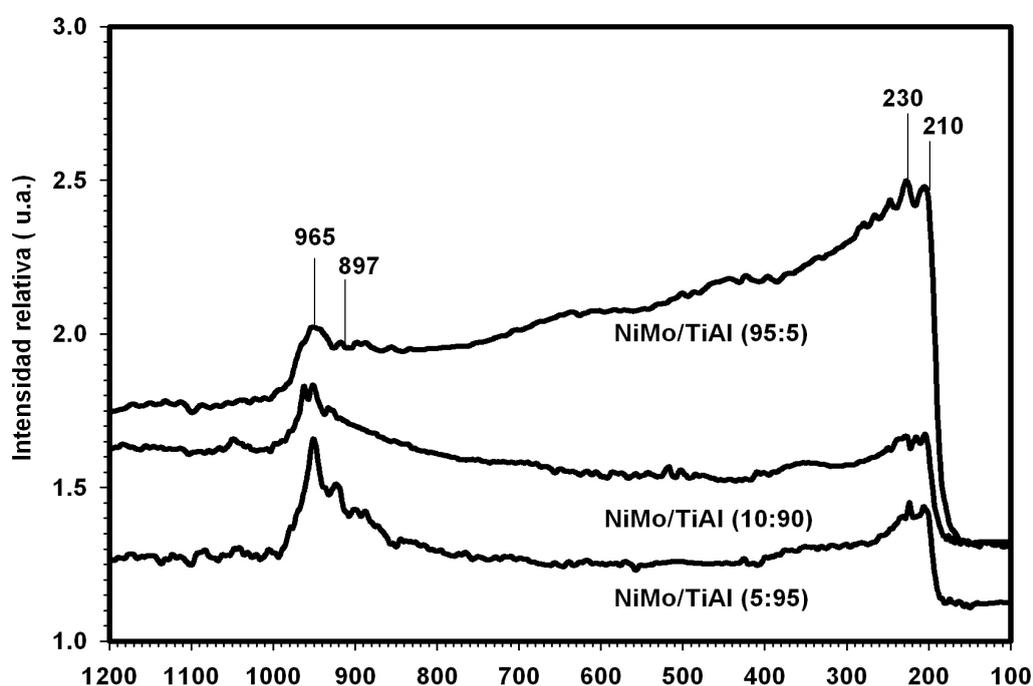


Figura IV.10. Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel en función del contenido de titanio, secados a 100°C .

Estas bandas alrededor de 965 y 210 cm^{-1} , son características de la especie $\text{Mo}_8\text{O}_{24}^{4-}$, sugieren que las especies de la solución sufren una polimerización sobre el soporte al pasar del monómero MoO_4^{2-} en solución al polímero $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, por efecto del pH neto superficial del soporte, como se observó con los estudios de potencial- ζ . Esto sugiere que las especies superficiales del óxido de molibdeno dependen del pH neto superficial del soporte. Resultados similares de óxidos de vanadio impregnados sobre titania y alúmina ya han sido reportados [2, 7]. Además, en el precursor NiMo/TiAl (5:95) se observa que la banda a 210 cm^{-1} es más intensa que la banda a 965 cm^{-1} ; esto indica que los cúmulos de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ tienen modos de estiramiento simétrico Mo-O-Mo y deformación de Mo-O-Mo. Contrariamente, en los precursores NiMo/TiAl (10:90) y NiMo/TiAl(95:5) se observa que la banda a 965 cm^{-1} es más intensa que las bandas a 210 cm^{-1} , lo que sugiere también que el cúmulo $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ tiene enlaces del tipo Mo-O-

Mo. Como se mencionó en la sección I.II.7, los modos de estiramiento simétrico y de deformación Mo-O-Mo sugieren que los cúmulos de óxido de molibdeno están orientados con su plano basal inferior unido al soporte. La fuerza de los enlaces Mo-O-S soporte permitirá conocer si la sulfuración de estas especies son precursoras de la estructura CoMoS-II o la fase orientada CoMoS-I, respectivamente. La banda a 897 cm^{-1} corresponde a la especie aislada de molibdeno MoO_4^{2-} y la pequeña banda a 230 cm^{-1} corresponde a una mínima cantidad de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ con modos de vibración terminales Mo=O.

IV.6.2 Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel calcinados a 400°C

En la figura IV.11, se muestran los espectros de Raman de los catalizadores preparados por el método sol-gel, calcinados 400°C . Los espectros Raman no muestran bandas Raman correspondientes a los modos de vibración Mo-O-Mo y Mo=O ni al de los óxidos de titanio. Esto es debido probablemente a que la fuerte interacción metal-soporte no permite la vibración Mo-O-Mo o bien ocasiona la posible migración del Mo dentro de la estructura del soporte. Sin embargo, los resultados de UV-Vis mostrados en la figura IV.5 muestran que el ion Ni^{2+} presenta principalmente especies tetraédricas, las cuales estarían unidas al soporte formando espinelas de $\text{Ni}^{2+}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{Ni}^{2+}/\text{TiO}_2$, sin interactuar con el Mo.

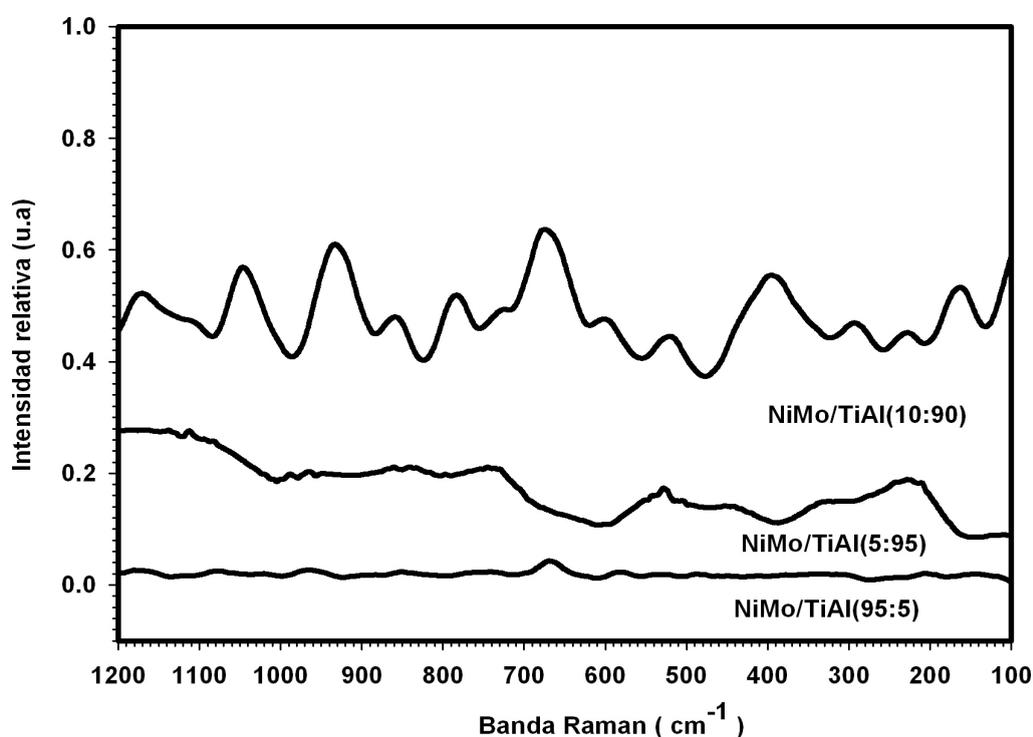


Figura IV.11. Espectros Raman de los catalizadores NiMo soportados en los óxidos mixtos de TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel en función del contenido de titanio, calcinados a 400 °C.

IV.7. Catalizadores por espectroscopia Raman de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método de precipitación con una solución de NH₄OH

En esta sección se presentan resultados de los catalizadores preparados por el método de precipitación con una solución de NH₄OH, tanto de los catalizadores secos a 100 °C y calcinados a 400 °C

IV.7.1 Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH secados a 100°C

En la figura IV.12, se muestran los espectros Raman de los catalizadores preparados por el método de precipitación con NH_4OH , se pueden observar bandas con valores de 643 , 520 y 399 cm^{-1} características del óxido de titanio con estructura Anatasa.

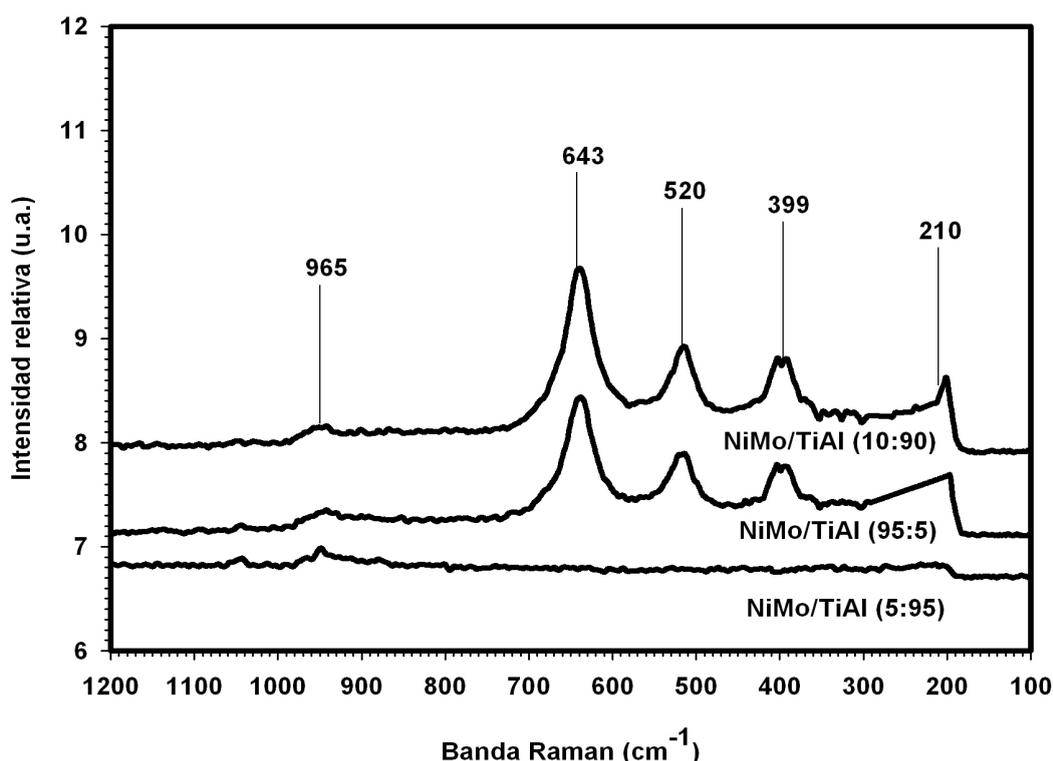


Figura IV.12. Espectros Raman de catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con NH_4OH , en función del contenido de titanio, secados a 100°C .

En los tres catalizadores se observa la banda a 965 cm^{-1} correspondiente a la especie polimérica de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. Las bandas características del óxido de titanio son observadas en los soporte con la misma concentración de titanio, pero conforme la concentración disminuye, estas bandas desaparecen. Ya que los catalizadores de TiAl (95:5) y TiAl (10:90) fueron impregnados a un pH de 9, los resultados anteriores sugieren que se tiene una mayor interacción metal-soporte, que disminuye con el sólido de TiAl (5:95).

Las bandas a 210 y 965 cm^{-1} son características de especies de Mo con simetría octaédrica. Por lo tanto, el método de preparación es un factor importante para la formación de especies de molibdeno.

IV.7.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con una solución de NH_4OH y calcinados a 400°C

En la figura IV.13, se presentan los espectros de Raman de catalizadores calcinados a 400°C , preparados por el método de precipitación con NH_4OH . En los catalizadores NiMo/TiAl (95:5) y NiMo/TiAl (10:90), no se observan las bandas características de las especies de molibdeno, esto se debe a que estas especies están bien ancladas en la superficie del soporte y por lo tanto no tienen una vibración que se pueda detectar con el equipo de Raman.

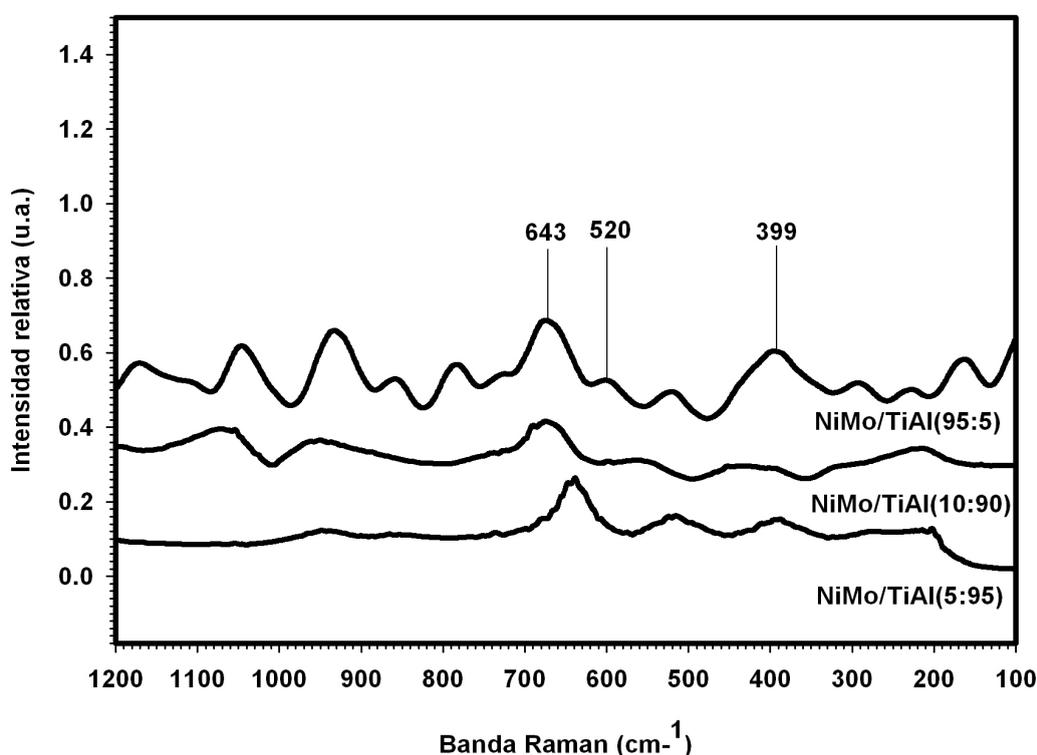


Figura IV.13. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio, calcinados a 400°C ; método de precipitación NH_4OH .

En los sólidos con las mismas concentraciones pero secos pasa lo contrario, ya que sí se observan las bandas características de óxido de titanio. En cuanto al catalizador de NiMo/TiAl (5:95), se pueden observar pequeñas bandas a 643, 520, 399 cm^{-1} [19]. Estas bandas como ya se mencionó, son características de la estructura Anatasa del óxido de titanio, lo que tal vez se deba a una débil interacción metal-soporte.

IV.8. Caracterización por espectroscopía Raman de los catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

En esta sección se presentan resultados de los catalizadores preparados por el método de precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, tanto secos a 100 °C como calcinados a 400° C.

IV.8.1. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ secados a 100°C

En la figura IV.14, se presentan los espectros de Raman para los catalizadores preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ y secados a 100°C. Se puede observar que el catalizador NiMo/TiAl (95:5) muestra bandas con valores de 643, 520, 399 y 210 cm^{-1} ; que son asignadas al óxido de titanio en su fase Anatasa. Esto se puede asociar al mayor contenido de titanio que tienen estos catalizadores. En cuanto a los sólidos de NiMo/TiAl(10:90) y NiMo/TiAl (5:95) no se observan estas bandas, pero en los tres catalizadores se puede observar una pequeña banda a 965 cm^{-1} , que es característica de la especie $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ correspondiente a cúmulos poliméricos de óxidos de Mo en coordinación octaédrica.

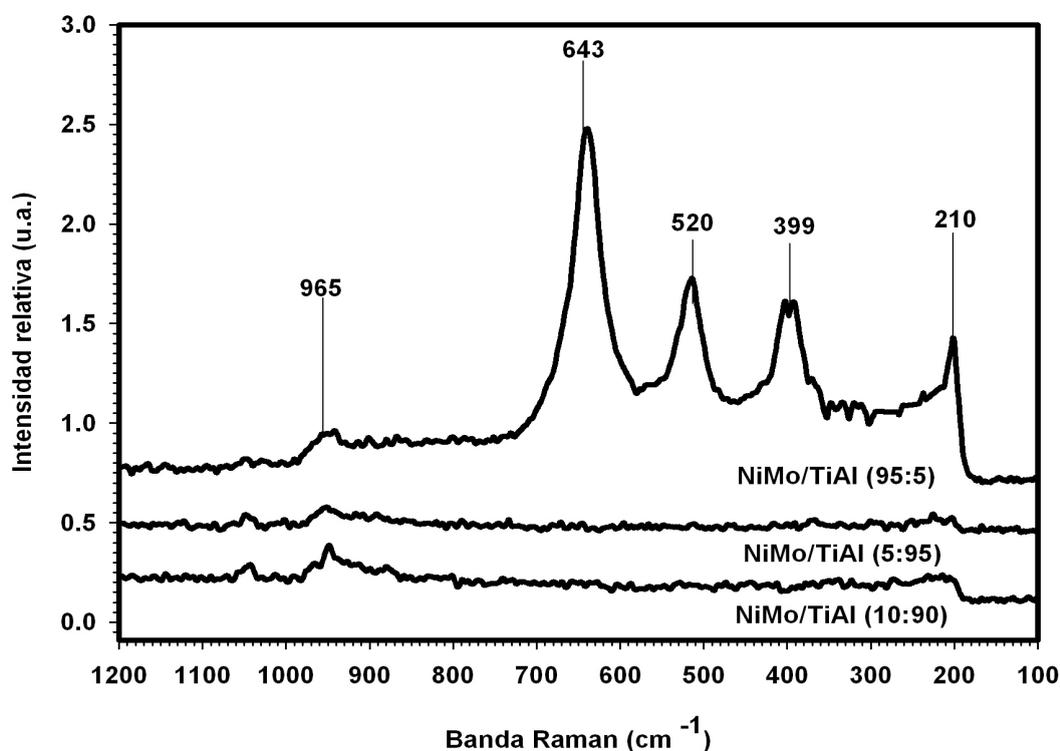


Figura IV.14. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio y secados a 100 °C, preparados por el método de precipitación $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

IV.8.2. Catalizadores NiMo soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinados a 400°C

En la figura IV.14, se presentan los catalizadores preparados por precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, no se observan bandas definidas en ninguno de los tres sólidos.

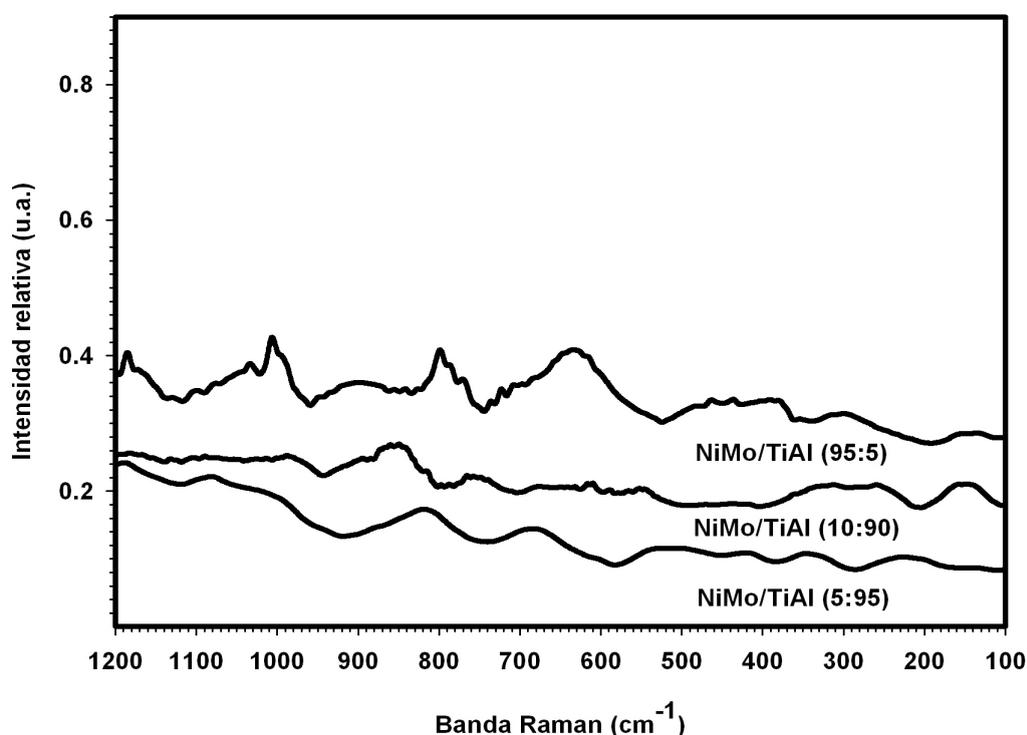


Figura IV.15. Espectros Raman de los catalizadores NiMo/TiAl en función del contenido de titanio y calcinados a 400 °C, preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$.

Por lo tanto se puede sugerir que las especies que forman este catalizador interactúan fuertemente con el soporte evitando así los modos de vibración Mo=O y Mo-O-Mo [11].

IV.9. Conclusiones

En este capítulo se presentaron los resultados de espectroscopías de reflectancia difusa UV-Visible y Raman de los catalizadores níquel-molibdeno soportados sobre sólidos a base de óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con concentraciones de 5, 10 y 95 % mol de TiO_2 . Estos soportes se prepararon por tres métodos: por sol-gel, por precipitación con una solución de NH_4OH y por precipitación con una solución de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Un resumen de de los resultados se muestra en la tabla IV.1.

Tabla IV.1. Principales resultados de espectroscopías Raman y UV-Visible

Raman	Simetría (Mo)	UV-Visible	Simetría (Ni)
Método sol-gel (sin calcinar)			
NiMo/TiAl (5:95)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (95:5)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , Mo ₇ O ₂₄ ⁶⁻	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
Método sol-gel (calcinado)			
NiMo/TiAl (5:95)	-----	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	-----	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh
NiMo/TiAl (95:5)	-----	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
Método de precipitación NH₄OH (sin calcinar)			
NiMo/TiAl (5:95)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , a	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (95:5)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , a	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
Método de precipitación NH₄OH (calcinaados)			
NiMo/TiAl (5:95)	-----	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	-----	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (95:5)	-----	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
Método de precipitación (NH₄)₂CO₃ (sin calcinar)			
NiMo/TiAl (5:95)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (95:5)	Mo ₈ O ₂₆ ⁴⁻ , a	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
Método de precipitación (NH₄)₂CO₃ (calcinaados)			
NiMo/TiAl (5:95)	-----	NiMo/TiAl (5:95)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (10:90)	-----	NiMo/TiAl (10:90)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td
NiMo/TiAl (95:5)	-----	NiMo/TiAl (95:5)	[Ni ²⁺ 6O ²⁻] Oh [Ni ²⁺ 4O ²⁻]Td

a = fase Anatasa del TiO₂, ----- No hay aparecen bandas, Td = tetraédrico,

Oh = octaédrico

Como se mencionó en la introducción, en los catalizadores a base de sulfuros de níquel y molibdeno soportados en γ -alúmina pueden presentar las especies de MoS₂, NiS₉ y la fase más activa llamada "NiMoS". Además, la interacción con el soporte puede formar las espinelas de aluminato de níquel NiAl₂O₄ que esta acomodada en la superficie de

los iones de níquel octaédrico y tetraédricos [12]. Estas especies dependen de los precursores óxidos de Ni y Mo formados durante la impregnación y calcinación.

Durante la impregnación la espectroscopía de reflectancia difusa UV-Visible mostró que la simetría local del ion Ni^{2+} depende del método de preparación del sólido. En los sólidos con alta concentración de óxido de titanio se observó $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ tetraédrico en los óxidos preparados por sol-gel, mientras que en los preparados por precipitación se observan bandas ligeras de Ni^{2+} octaédrico, tabla IV.1. En los sólidos con alta concentración de Al_2O_3 , los sol-gel no mostraron bandas y los sólidos preparados por precipitación presentan bandas Ni^{2+} tetraédrico y octaédrico.

Por su parte, la espectroscopía Raman mostró que el pH neto superficial del soporte conduce a una polimerización de los monómeros de MoO_4^{2-} a polímeros de $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ y $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ sobre todos los soportes sintetizados. Los cuales, a excepción del sólido sol-gel con alta concentración de Al_2O_3 , el cual presentó modos de vibración Mo-O-Mo, los demás catalizadores presentaron modos de vibración Mo=O terminal, tabla IV.1.

En conclusión, durante el proceso de impregnación la distribución de especies superficiales de Ni y Mo depende de un efecto del soporte. Además, las especies de níquel y molibdeno formarían una combinación de especies de hidróxidos superficiales, como se muestra en la figura IV.16.

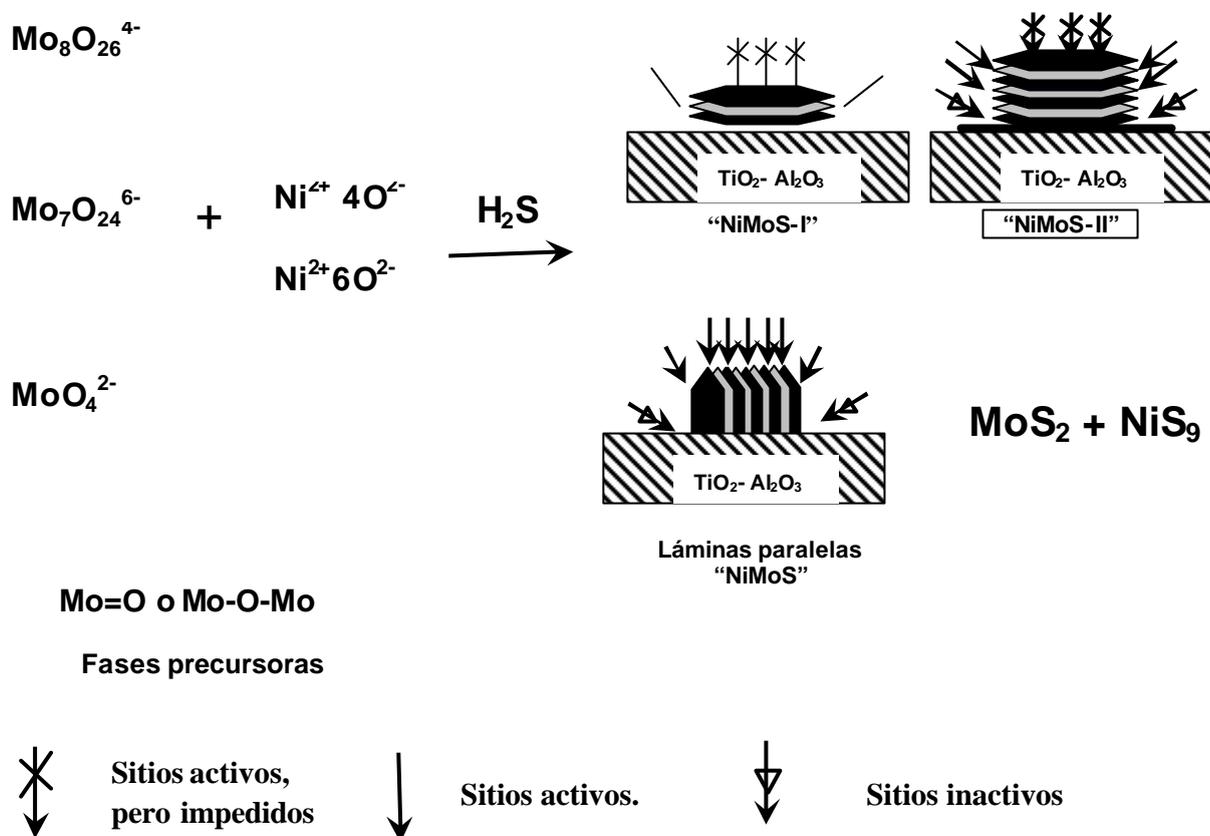


Figura IV.16. Probables rutas de reacción, para los precursores de Ni y Mo.

Después de la calcinación, la fuerte interacción metal-soporte mostró un fuerte anclaje de las especies de molibdeno sobre el soporte, evitando así una vibración orientada o al menos lo suficientemente débil para que sea detectada por el equipo de Raman. Por lo tanto, podemos concluir que los factores que afectan la distribución de estructuras superficiales de óxidos de Mo y Ni en un catalizador son: el pH neto superficial y el método de preparación, durante la impregnación. Además, la calcinación es un factor determinante para la aparición de estas especies, ya que puede producir un anclaje fuerte metal-soporte.

IV.10. Bibliografía

- [1] H. Shimada, N. Matsubayashi, T. Sato, Y. Yoshimura, A. Nishijama, N. Kosugi, H. Kuruda, *J. Catalysis* 138, 1992, 746-749.
- [2] H. Hu, I. Wachs, S. R. Bare, *J. Phys. Chem.* 99, 1995, 10897-10910.
- [3] Y. Okamoto, T. Imanaka, *J. Phys. Chem.* 92, 1998, 7102-7112.
- [4] P. Spevack, N. McIntyre, *J. Phys. Chem.* 97, 1993, 11020-11030.
- [5] P. Dufresne, E. Payen, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Phys. Chem.* 85, 1981, 2344-2351.
- [6] H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 83, 1979, 1166-1173.
- [7] G. Deo, I. E. Wachs. 95, 1991, 5889-5895.
- [8] H. Jeziorowski, H. Knozinger, *J. Phys. Chem.* 832, 1978, 2002-2005.
- [9] J. Carter, P. Khulbe, J. Gray, J. Van Zee, S. Angel, *Anal. Chim. Acta* 514, 2004, 241-245.
- [10] M. Vuurman, I. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 5008-5016.
- [11] S. Chang, M. Leugers, S. Bare, *J. Phys. Chem.* 96, 1992, 10358-10365.
- [12] M. Jocono, M. Schavello, A. Cimino, *J. Phys. Chem.* 75, 1971, 1044-1050.
- [13] F. Iova, A. Trutia, *Optical Mat.* 13, 2000, 455-458.
- [14] C. Lepetit, M. Che, *J. Phys. Chem.* 100, 1996, 3137-3143.
- [15] J. Ramirez, L. Ruiz, L. Cedeno, V. Harle, M. Vrinat and M. Breysse, *Appl. Catalysis. A: General* 93, 1993, 163.
- [16] J. Ramirez, R. Cuevas, L. Gasque, M. Vrinat, M. Breysse, *J. Catalysis* 71, 1991, 351.
- [17] A. Lever, "Inorganic Electronic Spectroscopy, Studies in phys". *Theoretical Chem.* 33; 2nd edición, Ed. Elsevier: Amsterdam, 1984, 507-711.
- [18] D. S. Kim, K. Segawa, T. Soeya, I. E. Wachs, *J. Catalysis* 136, 1992, 539.
- [19] J. Stencel, "Raman Spectroscopy for catalyst", Ed. Van Nostrand Reinold, New York. 1990, 67-68
- [20] A. Guevara, "Estructuras superficiales óxidos de molibdeno y níquel soportados en TiO₂-Al₂O₃, TiO₂-ZrO₂: Caracterización por Raman y reflectancia UV-vis" 2º encuentro de Química Inorgánica, Pachuca de Soto, Hgo., 23-24 Junio, 2005;

[21] A. Guevara , “Effect of preparation method and Al₂O₃ content on interaction between TiO₂-Al₂O₃ mixed oxides supports and superficial Ni-Mo oxides” 3er Congreso International sol-gel Science and Applications, 4-8 Septiembre 2006, Guanajuato, México.

CAPÍTULO V**V. Evaluación catalítica**

A fin de evaluar la actividad catalítica, los catalizadores sintetizados se evaluaron en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno, el cual fue alimentado disuelto en hexadecano. Los catalizadores se activaron antes y después del proceso de calcinación. Por lo que los resultados se presentaran en orden de catalizadores secos y después activados; y catalizadores calcinados y después activados.

V.1. Reacción general.

Paul Sabatier (1923) consideró la catálisis como el resultado de la formación y transformación de los intermediarios superficiales y su principio dice: “existe una optima interacción reactivo-catalizador por lo cual la velocidad de reacción reacciona al máximo”, por lo tanto la interacción no será débil para que ocurra la formación del complejo superficial y no será muy fuerte para que no permita la desorción de los productos de reacción [1]. Por lo cual se puede considerar que la reacción es de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) figura V.1.

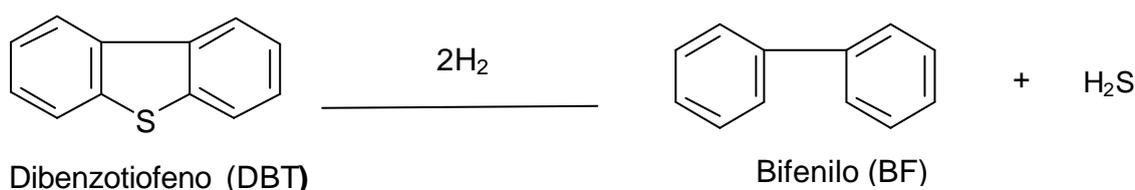


Figura V.1. Reacción general de primer orden en función del consumo de dibenzotiofeno (DBT) [2].

Se considera que la reacción es de primer orden en función del DBT, la velocidad de transformación se cálculo a partir de la siguiente ecuación

$$-r = \frac{(F_{DBT}) * (x_{DBT})}{m_{catalizador}} \quad \text{Ecuación V.1}$$

Donde:

-r = velocidad de transformación

F_{DBT0} = flujo molar inicial de DBT a la entrada del reactor (mol/s)

m = masa del catalizador (g)

x_{DBT} = conversión de DBT = moles de DBT convertidos/moles de DBT alimentados.

La ecuación V.1 considera un reactor integral y una velocidad de pseudo-primer orden con respecto al DBT, además del flujo de reactivo y masa de catalizador. Los catalizadores NiMo/TiAl fueron previamente sulfurados a 400 ° C por 4 h con un flujo de 4 L/h 15 % V/V H₂S/H₂. La evaluación catalítica de catalizadores se realizó en una planta micropiloto a temperatura de 300°C y presión de 30 bar, con 0.1 g de catalizador tanto calcinados como no calcinados, ésta masa se cargo en un reactor de lecho fijo alimentado por 1.2×10^{-4} de una solución de 0.37 mol dibenzotiofeno/n-hexadecano y un flujo de 2.2 L/h H₂.

Los productos de la HDS de DBT son dibenzotiofeno, ciclohexilbenceno y dicitclohexilo, además de productos de rompimiento catalítico. La conversión normalmente se estima por medio de la ecuación V.2.

$$x_{DBT} = \frac{\sum A_{productos}}{A_{total}} \quad \text{Ecuación V.2}$$

Donde:

$\sum A_{\text{productos}}$ = es la suma de las áreas de los productos bifenilo, ciclohexilbenceno, dicitclohexilo y productos de craqueo.

$$A_{\text{total}} = \sum A_{\text{productos}} + A_{\text{DBT}} \quad \text{Ecuación V.3}$$

Dado que los productos de craqueo son difíciles de separar y cuantificar de los cromatogramas obtenidos por cromatografía de gases, no se estimó la conversión y se optó por calcular la conversión a partir de la disminución del área del dibenzotiofeno respecto a un estándar interno, en este caso el n-dodecano (C_{12}). Por lo que la conversión se estimó por la ecuación V.4.

$$x_{\text{DBT}} = \frac{\left(\frac{A_{\text{DBT}}}{A_{\text{C}_{12}}}\right) - \left(\frac{A_{\text{DBT}}}{A_{\text{C}_{12}}}\right)_0}{\left(\frac{A_{\text{DBT}}}{A_{\text{C}_{12}}}\right)_0} \quad \text{Ecuación V.4}$$

En donde A_{DBT} y $A_{\text{C}_{12}}$ son las áreas del DBT y dodecano, respectivamente. El subíndice 0, indica las condiciones iniciales, sin reacción.

V.1.1. Velocidades de transformación de los catalizadores NiMoS/TiAl con soportes preparados por el método sol-gel.

La tabla V.1 muestra las velocidades de reacción de los catalizadores de NiMoS/TiO₂-Al₂O₃ preparados por el método sol-gel sulfurados sin calcinación, después de 2 y de 8 h de reacción.

Tabla V.1. Velocidades de transformación del dibenzotiofeno, después de 2 y de 8 h de reacción en presencia de catalizadores sulfuros de níquel-molibdeno sin calcinación soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método sol-gel. $T= 300^\circ \text{C}$, $P = 30 \text{ bar}$.

Catalizador	$r (\text{E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1})$ 2 h	$r (\text{E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1})$ 8 h
NiMoS/TiAl (5:95)	1.8	1.2
NiMoS/TiAl (10:90)	2.0	1.8
NiMoS/TiAl (95:5)	1.6	1.7
NiMoS/ Al_2O_3	1.4	1.1 (7h)

Se puede observar que en el caso del catalizador de NiMoS/TiAl (5:95) en un tiempo de reacción de 2 h se tiene una velocidad de $1.8 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ y baja drásticamente después de 8 h a $1.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$. En cambio, en el catalizador de NiMoS/TiAl (10:90) se puede observar velocidad de $2.0 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ en 2 h, que relativamente se mantiene a $1.8 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ después de 8 h y por último el catalizador de NiMoS/TiAl (95:5) en donde la velocidad de reacción es estable ya que en un tiempo de 2 h la velocidad de reacción es de $1.6 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$ y en 8 h una velocidad que disminuye lentamente a $1.7 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{g}^{-1}$. De esta serie de catalizadores el más activo resulto el NiMoS/TiAl(10:90), además su actividad es 63% mayor que la actividad de un catalizador comercial soportado sobre óxido de aluminio. En base a los resultados de Raman y de ERD-UV-Vis mostrados en el capítulo IV, sugieren una polimerización de especies monoméricas de MoO_4^{2-} a especies poliméricas de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$. La diferencia entonces reside en que el catalizador NiMo/TiAl(10:90) tiene el mayor contenido de alúmina, por lo tanto es el más activo de la serie, ya que presentó principalmente especies de $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ con modos de vibración Mo-O-Mo y una pequeña proporción de la especie $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ con modos de vibración del molibdeno Mo=O.

En base a la propuesta de Sakashita, discutida en el Capítulo II, se sugiere que los cúmulos de óxidos de molibdeno con enlaces terminales Mo=O encontrados en el NiMo/TiAl(10:90) son los precursores de la estructura NiMoS-II orientada que es la más

activa. Por su parte, los cúmulos de óxido de Mo con enlaces Mo-O-Mo encontrados en el NiMo/TiAl(10:90) es la precursora de estructura NiMoS-II normal que es menos activa de la estructura orientada, como se observa con las velocidades de reacción.

V.1.2. Velocidades de transformación de los catalizadores NiMoS/TiAl con soportes preparados por el método de precipitación con NH_4OH y $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$

En la tabla V.2 se muestran las velocidades de transformación del dibenzotiofeno en presencia de los catalizadores NiMoS soportados en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación con NH_4OH y con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Estos catalizadores se analizaron tanto calcinados como sin calcinar; las muestras de reacción fueron tomadas después de 2 y 8 h de reacción.

Tabla V.2. Velocidades de transformación del dibenzotiofeno, después de 2 y de 8 h de reacción, en presencia de catalizadores sulfuros de níquel-molibdeno soportado en óxidos mixtos $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ preparados por el método de precipitación.

Catalizador	r ($\text{E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) 2 h	r ($\text{E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$) 8 h
NiMoS/TiAl (5:95) NH_4OH sin calcinar	2.0	2.2
NiMoS/TiAl (10:90) NH_4OH sin calcinar	2.2	1.4
NiMoS/TiAl (10:90) NH_4OH y calcinado	1.0	2.2
NiMoS/TiAl (10:90) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sin calcinar	2.2	2.1
NiMoS/TiAl (10:90) $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinado	2.0	2.2
NiMoS/ Al_2O_3	1.4	1.1 (7h)

Los catalizadores soportados en óxidos mixtos preparados por precipitación poseen una alta y estable actividad durante la reacción. Después del proceso de calcinación el catalizador NiMoS/TiAl(10:90) es menos activo que el catalizador sulfurado sin calcinación.

La actividad de esta serie de catalizadores es mayor que la del catalizador soportado en Al_2O_3 . La discusión de estos resultados se realizará en base a la tabla V.3. en donde se muestra un resumen de las velocidades de reacción después de 2 y de 8 h, así como las especies de Mo detectadas por espectroscopía Raman y las especies de Ni detectadas por espectroscopía UV-Vis para los catalizadores NiMoS/TiAl.

Tabla V.3. Resultados de velocidades de reacción en 2 y 8 h, espectroscopía Raman, espectroscopía UV-Vis para los catalizadores NiMoS/TiAl

Catalizador NiMoS/TiAl	$r = (\text{E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1})$ en 2 y 8 h		Especies en Raman	Especies en UV-Vis
NiMoS/TiAl (5:95) s-g sin calcinar	1.8	1.2	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (10:90) s-g sin calcinar	2.0	1.8	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (95:5) s-g sin calcinar	1.6	1.7	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$ $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (5:95) precipitado NH_4OH sin calcinar	2.0	2.2	-----	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (10:90) precipitado con NH_4OH sin calcinar	2.2	1.4	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$, a	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (10:90) precipitado con NH_4OH y calcinado	1.0	2.2	-----	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (10:90) precipitado con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ sin calcinar	2.2	2.1	$\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td
NiMoS/TiAl (10:90) precipitado con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ calcinado	2.0	2.2	-----	$[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ Oh, $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ Td

a = fase Anatasa del TiO_2 , ----- No hay aparecen bandas, Td = tetraédrico, Oh = octaédrico

El catalizador NiMoS/TiAl (5:95) sin calcinar, presenta una velocidad de reacción en 2h de $2.0 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$, pero al final de la reacción sube a $2.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1} \text{ g}^{-1}$ en los resultados de espectroscopía Raman éste catalizador no se presentan bandas para las especies de Mo, en cambio para la espectroscopía ERD-Uv-Vis se observan las bandas

características de las especies de Ni octaédrica $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y tetraédrica $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ los resultados en Raman sugieren que las especies de Mo están fuertemente ancladas al soporte y presenta las especies superficiales de Ni octaédrica y tetraédrica, el aumento de la actividad es posible a que durante la reacción estas especies sean mejor sulfuradas y por tanto mejor actividad.

Mientras tanto el catalizador NiMoS/TiAl (10:90) sin calcinar, muestra la fase Anatasa y una pequeña banda correspondiente al Mo octaédrico. Así mismo, los resultados de ERD-Uv-Vis presentan en combinación las especies $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, cuya velocidad de transformación en 2 h la velocidad es de $2.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ y en 8 h baja a $1.4 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$. Esto tal vez se debe a la fase Anatasa detectada por Raman, a pesar de que se tiene una pequeña proporción de Mo octaédrico que no es suficiente para que haya una buena interacción con las especies de Ni y por consiguiente una buena velocidad de transformación.

Para el catalizador NiMoS/TiAl (10:90) calcinado, en los espectros de Raman no se observaron bandas y esto se debe a que las especies tienen un acomodo regular, por lo cual se tiene un fuerte anclaje y una fuerte interacción metal-soporte. Los resultados de ERD-Uv-Vis muestran que se cuenta con las especies de Ni $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ estas bandas son intensas y se pueden distinguir. Sin embargo, la velocidad de transformación observada en 2 h es de $1.0 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ y sube en un tiempo de 8 horas a $2.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$, este fenómeno es similar al catalizados NiMoS/TiAl (5:95), durante la reacción se sufre un cambio en la morfología del catalizador aumentando su actividad catalítica a 8 horas de reacción.

En el caso de los catalizadores con soportes preparados por el método de precipitación con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, el catalizador NiMoS/TiAl (10:90) sin calcinar, los resultados de Raman sugieren especies poliméricas del Mo con una geometría local octaédrica. Los estudios ERD-Uv-Vis muestran que al igual que en los otros casos se tienen especies de Ni $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, la velocidad de transformación en un tiempo de 2 h es de $2.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ y $2.1 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ en un tiempo de 8 h. Por lo tanto podemos concluir que la

combinación de las especies de Mo y Ni y el arreglo de las moléculas hace que la velocidad se mantenga, en cambio para el NiMoS/TiAl (10:90) calcinado, en los resultados de Raman no se observan bandas. Esto por un fuerte anclaje de las moléculas además de un arreglo regular de las mismas. Los espectros ERD-Uv-Vis, se presentan bandas características de las especies $[\text{Ni}^{2+}6\text{O}^{2-}]$ y $[\text{Ni}^{2+}4\text{O}^{2-}]$, esto trae como consecuencia que la velocidad de transformación en un tiempo de 2 h sea de $2.0 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$ y en un tiempo de 8 h suba a $2.2 \text{ E}^{-7} \text{ mol s}^{-1}\text{g}^{-1}$.

En base a estos resultados podemos concluir que los catalizadores de NiMoS/TiAl(5:95) sin calcinar precipitado con NH_4OH y NiMoS/TiAl(10:90) sin calcinar, NiMoS/TiAl (10:90) calcinado precipitados con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tienen una velocidad de reacción mayor que al catalizador comercial NiMoS/ Al_2O_3 . Para los catalizadores NiMoS/TiAl(10:90) sin calcinar y NiMoS/TiAl(10:90) calcinado ambos precipitados con NH_4OH , tienen velocidades de reacción inestables tanto al final como al inicio.

V.2. Conclusiones parciales.

La evaluación de los catalizadores en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mostró que la actividad depende del método de preparación del soporte y del proceso de calcinación. En los catalizadores con soportes preparados por el método de sol-gel la mejor actividad y estabilidad se observó con el catalizador NiMoS/TiAl(10:90), así mismo la actividad de este catalizador es mayor que la velocidad del catalizador comercial. Para la serie de los catalizadores con soportes preparados por el método de precipitación se observa que para el NiMoS/TiAl (5:95) sin calcinar precipitado con NH_4OH , NiMoS/TiAl (10:90) sin calcinar, y NiMoS/TiAl (10:90) calcinado precipitado con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ tienen una velocidad de transformación mayor que la del catalizador comercial. En resumen, la mejor actividad se observa en los catalizadores con soportes preparados por precipitación, y los menos activos fueron los catalizadores preparados por el método sol-gel. Es importante señalar que la solución precipitante es un factor muy importante que afecta la velocidad de transformación así como calcinar ó no calcinar ya que pueden provocar un reacomodo en las especies.

V.3. Bibliografía

[1] P. Sabatier "Catalysis in Organic Chemistry", Ed. The Library press, 1923

[2] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massot "Hydrotrating Catalysis science and technology", Ed. Springer, 1996, 112-116.

CAPÍTULO VI

VI. Conclusiones Generales

El área superficial BET, el pH neto superficial, el potencial- ζ , las estructuras de TiO_2 y Al_2O_3 detectadas por DRX, ERD-UV-Vis y Raman de los soportes dependen del método de preparación. Los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ con mejores cualidades para ser usados como soportes de catalizador fueron obtenidos por los métodos de precipitación y los menos adecuados son los preparados por el método sol-gel.

Durante este estudio se siguió la evolución de las especies de óxidos de Mo y Ni por medio de la espectroscopia Raman y UV-Vis durante el proceso de impregnación y calcinación. Lo que permite concluir que los factores que afectan la distribución de estructuras superficiales de óxidos de Mo y Ni durante el proceso de impregnación son el pH neto superficial, el método de preparación del soporte y la calcinación que es un factor determinante para la velocidad de transformación y para la aparición de especies de óxidos de Mo y Ni diferentes a las impregnadas, debido al anclaje fuerte ó débil entre el metal y el soporte ocasionado por el método de preparación del soporte. Con base en los resultados de este trabajo se concluye que la distribución de especies superficiales de Ni y Mo pueden ser controladas por la composición del soporte, el método de preparación del soporte y la calcinación de los catalizadores.

De esta manera, se explicaron las actividades presentadas en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno en hexadecano. Por lo que se puede concluir que los catalizadores más adecuados para una hidrodesulfuración de diesel son: NiMoS/TiAl (5:95) sin calcinar precipitado con NH_4OH y NiMoS/TiAl(10:90) sin calcinar NiMoS/TiAl(10:90) calcinado precipitados con $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ debido a que tienen velocidades de reacción altas y estables.

VI.1. Perspectivas

Además de los resultados presentados en esta tesis, es importante mencionar que aun quedan varios parámetros que estudiar, tales como el pH de la solución de impregnación en los catalizadores, realizar las evaluaciones catalíticas con catalizadores calcinados, solo por mencionar algunas.

Anexos I: Cálculos para las concentraciones de los óxidos mixtos de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

X = moles TiO_2

Y = moles Al_2O_3

XPM = peso molecular del TiO_2 (g/mol)

YPM = peso molecular del Al_2O_3 (g/mol)

m = masa

m_T = masa total.

z = gramos totales de sólido $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$.

a = moles totales de $\text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ en z gramos

$g\text{Al}_2\text{O}_3$ = gramos de Al_2O_3

$g\text{TiO}_2$ = gramos de TiO_2

$m\text{TiO}_2 = (X) (XPM)$ I

$m\text{Al}_2\text{O}_3 = (Y) (YPM)$ II

Sumando I y II tenemos:

$m\text{TiO}_2 + m\text{Al}_2\text{O}_3 = m_T \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ III

Tomando en cuenta que m_T es equivalente a un 1 mol y z gramos totales de sólido tenemos:

1 mol ----- $m_T \text{TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$
 a ----- z IV

Multiplicando X y Y por a tenemos:

$(X) (a) = b$ moles TiO_2 V

$(Y) (a) = c$ moles Al_2O_3 VI

Multiplicando V y VI por XPM y YPM tenemos:

$g\text{TiO}_2 = (b \text{ moles } \text{TiO}_2) (XPM)$ VII

$g\text{Al}_2\text{O}_3 = (c \text{ moles } \text{Al}_2\text{O}_3) (YPM)$ VIII

Tomando en cuenta el peso molecular de 1 aluminio y el peso del óxido mixto Al_2O_3 tenemos:

$$26.981 \text{ gAl mol Al}^{-1} / 101.959 \text{ gAl}_2\text{O}_3 \text{ molAl}_2\text{O}_3^{-1} = d \text{ moles totales} \quad \text{IX}$$

Multiplicando a IX y VIII tenemos:

$$(\text{gAl}_2\text{O}_3) (d \text{ moles totales}) 2 = e \text{ gramos totales de Al}_2\text{O}_3 \quad \text{X}$$

Tomando en cuenta el peso molecular del isopropóxido de aluminio y del aluminio tenemos:

$$204.24 \text{ g-IsoAl mol-IsoAl}^{-1} / 26.981 \text{ gAl molAl}^{-1} = f \text{ g IsoAl} \quad \text{XI}$$

Para obtener los gramos totales del isopropóxido de aluminio, multiplicamos X y XI.

$$\text{gisopropóxidoAl} = (e \text{ gramos totales de Al}_2\text{O}_3) (f \text{ gramos totales isoAl}) \quad \text{XII}$$

Los gramos totales del isopropóxido de titanio se calculan de la misma manera que para los gramos de isopropóxido de aluminio, pero se debe de considerar la densidad de éste.

Anexo II. Cálculos para la impregnación de los catalizadores con las sales de $\text{NiNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (relación molar de $\text{Ni}/(\text{Ni}+\text{Mo}) = 0.3$) y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (concentración del MoO_3 12% m/m)

$$\text{PM Mo} = 95.94 \text{ g Mo/mol Mo}$$

$$\text{PM MoO}_3 = 143.85 \text{ gMoO}_3/\text{mol MoO}_3$$

$$\text{PM hep} = 1235.86 \text{ g (NH}_4)_6 \text{ Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O} / \text{mol(NH}_4)_6 \text{ Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$$

gMo = gramos de Molibdeno

ghep = gramos de $(\text{NH}_4)_6 \text{ Mo}_7\text{O}_{24} \cdot \text{H}_2\text{O}$

gMoO_3 = gramos de MoO_3

Impregnación con 12 % m/m de MoO_3

$$0.12 = \text{gMoO}_3 / (\text{gMoO}_3 + \text{gsoporte}) \quad \text{I}$$

Despejando para obtener los gramos de MoO_3 (gMoO_3) tenemos:

$$\text{gMoO}_3 = 0.12 (\text{gMoO}_3) + 0.12 (\text{gsoporte}) \quad \text{II}$$

Tomando en cuenta que necesitamos los gramos de Mo sustituimos II en III

$$\text{gMo} = \text{gMoO}_3 \left(\frac{\text{PM Mo}}{\text{PM MoO}_3} \right) \quad \text{III}$$

Para encontrar los gramos totales a pesar de $(\text{NH}_4)_6 \text{Mo}_7\text{O}_{24} \text{H}_2\text{O}$, sustituimos III en IV.

$$\text{ghep} = \text{gMo} \left(\frac{\text{PM hep}}{\text{PM Mo}} * 7 \right) \quad \text{IV}$$

$$\text{PM Ni} = 58.71 \text{ gNi} / \text{molNi}$$

$$\text{PM Ni} (\text{NO}_3)_2 = 290 \text{ g Ni} (\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O} / \text{mol Ni} (\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$$

gNi = gramos de níquel

$n\text{Ni}$ = moles de níquel

$n\text{Mo}$ = moles de molibdeno

Para el níquel tenemos una relación molar de 0.3 tenemos:

$$0.3 = n\text{Ni} / n\text{Ni} + n\text{Mo} \text{ (relación molar)} \quad \text{I}$$

Despejando para obtener los moles de níquel:

$$n\text{Ni} = 0.3 (n\text{Ni}) + 0.3 (n\text{Mo}) \quad \text{II}$$

Sustituyendo I en III para obtener los gramos de níquel

$$\text{gNi} = n\text{Ni} (\text{PM Ni})$$

Finalmente para obtener los gramos de $\text{Ni} (\text{NO}_3)_2 6\text{H}_2\text{O}$

$$\text{gNi} (\text{NO}_3)_2 = \text{gNi} \left(\frac{\text{PM Ni} (\text{NO}_3)_2}{\text{PM Ni}} \right) \quad \text{IV}$$



“Estudio de las propiedades texturales y estructurales de óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$: Sol-gel vs. Precipitación”

Gabriela Lozano Hernández, A. Guevara Lara.

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Centro de Investigación Químicas. Carr. Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Cd.Universitaria, Pachuca de Soto, Hidalgo

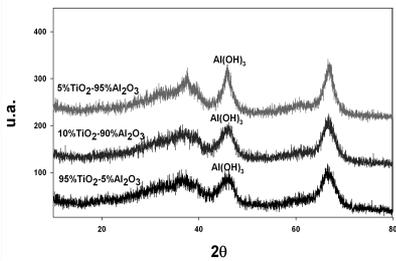
Introducción:

Las funciones catalíticas de los catalizadores de hidrot ratamiento dependen en gran parte del soporte. Las propiedades del soporte tanto texturales y estructurales son función del método de preparación. En este trabajo realizamos un estudio comparativo de los métodos de Sol-gel y de precipitación en la preparación de soportes, con base en óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ con diferentes concentraciones.

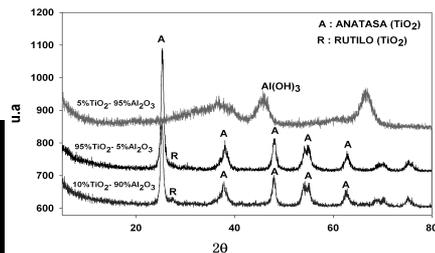
Objetivos:

Estudiar las propiedades texturales y estructurales de los óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ preparados por los métodos Sol-gel y precipitación.

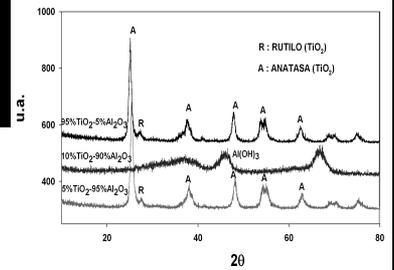
Método de sol-gel



Precipitación con una solución de $(NH_4)_2CO_3$



Precipitación con una solución de NH_4OH



Método	Composición	a_{BET} (m^2/g)
Sol-gel	95% TiO_2	364
	10% TiO_2	327
	5% TiO_2	279
Prec. NH_3	95% TiO_2	44
	10% TiO_2	339
	5% TiO_2	27
Prec. CO_3	10% TiO_2	275
	5% TiO_2	84

Conclusiones.

El método Sol-gel favorece las propiedades texturales y el método de precipitación la estructurales. A partir de las propiedades requeridas, el método de preparación puede controlar las propiedades catalíticas deseadas en el soporte.

Referencias.

1. Mineral powder diffraction file data book JCPDS International Centre for diffraction data 1993.
2. T. Klimova, E. Carmona, J. Ramirez, J. Materials Science, 33 (1998) 1981-1990.