



UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLÁS DE HIDALGO

Facultad de Ingeniería Química



“INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE EN CATALIZADORES
TRIMETÁLICOS Ni-W-Mo PARA HIDRODESULFURACIÓN”

TESIS QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
INGENIERO QUÍMICO
PRESENTA

VIANEY RUIZ LÓPEZ

DR. JAIME ESPINO VALENCIA
ASESOR

Morelia, Michoacán.

Noviembre de 2006

*A mis padres Ubaldo y Ma. Guadalupe, por
brindarme la oportunidad de formar parte
de este mundo*

*A mis hermanos Ana y Ubaldo, por todo su
amor y apoyo*

Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mis padres Ubaldo y Ma. Guadalupe por todo el amor y apoyo que me han brindado durante el camino recorrido, sin ustedes el día de hoy no estaría aquí y no sería la mujer que soy, gracias por enseñarme a luchar para cumplir mis sueños, por todos los consejos que me han brindado y por la fe que han puesto en mí, los quiero mucho y les estoy infinitamente agradecida por el regalo más grande que nadie podrá darme, mi vida.

A mis hermanos Ana y Ubaldo, por escucharme y apoyarme siempre que lo he necesitado, gracias por ayudarme en todos los momentos difíciles de mi vida y por sus buenos consejos, gracias a ustedes me he dado cuenta de que con esfuerzo y dedicación siempre se obtienen buenos resultados.

A mi asesor el Dr. Jaime Espino Valencia, por la confianza depositada en la realización de este proyecto, le agradezco la oportunidad que me brindó y su gran ayuda.

A mis abuelitos, tíos, tías y primos, por aceptarme como soy y brindarme la oportunidad de formar parte de sus vidas.

A mis amigas Emilia y Maricruz, por todo el cariño que me han brindado durante el tiempo que tenemos de conocernos, por compartir conmigo alegrías y tristezas, por escucharme y aconsejarme cuando lo he necesitado, ocupan un lugar muy especial en mi corazón.

A todos mis amigos, entre ellos, Jorge, Zaida, Miguel, Raúl, Carmen, Alfredo, Pamela, Karla, Ecar y Alejandro por su apoyo y cariño, gracias por darme la oportunidad de formar parte de sus vidas y abrirme su corazón. A Irrahel, por todo el amor que me ha dado

y la confianza que ha depositado en mí, eres y seras siempre parte importante en mi vida.

A cada uno de mis profesores, por sus enseñanzas.

Agradezco al proyecto PROMEP PTC-104 por el apoyo económico y a las personas que me apoyaron con el equipo y caracterización de los materiales: Sra. Victoria Lucke (IIM-UMSNH), Dr. Francisco Paraguay (CIMAV), Ing. Wilberth Antunez (CIMAV), Ing. Carlos Ornelas (CIMAV), Dr. Jose Luis Rico (FIQ UMSNH), Dr. Gabriel Alonso Nuñez (CIMAV).

Finalmente quiero agradecer a todas las personas que durante alguna etapa de mi vida me brindaron su apoyo y cariño, y que aún cuando ya no están conmigo físicamente, siempre estarán en mi mente y en mi corazón.

Índice general

1. ANTECEDENTES	1
1.1. Aspectos básicos de la Catálisis	1
1.1.1. Pasos de una reacción catalítica	2
1.2. Catalizadores	3
1.2.1. Componentes de un catalizador	4
1.2.2. Clasificación de los catalizadores	5
1.2.3. Desactivación de los catalizadores	6
1.2.4. Métodos de preparación de los catalizadores	8
1.2.5. Actividad y Selectividad	9
1.2.6. Determinación del Área Superficial	10
1.3. Proceso Sol-Gel	11
1.4. Generalidades sobre el Petróleo.	13
1.4.1. Procesos catalíticos del petróleo	14
1.4.2. Reacciones de Hidrotratamiento	15
1.4.3. Proceso de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno	15
1.5. Catalizadores empleados para HDS	17
1.5.1. Comportamiento de los sulfuros de metales de transición (SMT)	21
1.5.2. Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración	22
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	25
2.1. Preparación del soporte	25
2.2. Síntesis de los precursores: <i>Tiotungstato de Amonio y Tiomolibdato de Amonio</i>	28
2.2.1. Síntesis de Tiotungstato de Amonio $(NH_4)_2WS_4$	28
2.2.2. Síntesis del Tiomolibdato de Amonio $(NH_4)_2MoS_4$	28
2.3. Preparación de los catalizadores soportados	29
2.3.1. Impregnación de las especies sobre el soporte	29

2.3.2. Activación de los catalizadores soportados	29
2.4. Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción HDS del DBT	30
2.5. Técnicas de Caracterización	32
2.5.1. Área Superficial, Distribución y tamaño de poro e Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2	32
2.5.2. Difracción de rayos X (DRX)	34
2.5.3. Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)	35
3. RESULTADOS Y DISCUSION	39
3.1. Caracterización por adsorción de nitrógeno	39
3.1.1. Área Superficial Específica por BET	39
3.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno	41
3.1.3. Distribución y Tamaño de diámetro de poro por el método BJH . .	43
3.2. Difracción de rayos X (DRX)	45
3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)	48
3.4. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)	51
3.5. Actividad Catalítica y Selectividad	52
4. CONCLUSIONES	59
4.1. Sugerencias para trabajo futuro	60
Bibliografía	62

Índice de Tablas

1.1. Adsorción física y Quimisorción	3
1.2. Clasificación de catalizadores heterogéneos.	6
1.3. Clasificación del crudo de acuerdo a los grados API	14
2.1. Cantidades adicionadas para la preparación de los soportes vía sol-gel . . .	26
2.2. Nombre de los catalizadores soportados	29
3.1. Áreas superficiales, Volúmen de Poro y Tamaño promedio de poro de los catalizadores.	40
3.2. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por medio del análisis químico (EDS).	51
3.3. Conversiones de DBT alcanzadas a 5 horas de reacción y productos de reacción.	54
3.4. Constantes de actividad catalítica y selectividades de los diferentes catalizadores preparados.	55

Índice de figuras

1.1. Rutas de reacción propuestas para Dibenzotiofeno	16
1.2. a) Celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W; b) Modelo de “arista-borde” propuesto para un monocristal de MoS_2	21
1.3. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos.	24
2.1. Diagrama de Preparación de los Soportes.	27
2.2. Preparación de los Catalizadores	30
2.3. Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica	31
2.4. Isotermas de adsorción de nitrógeno	34
3.1. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores.	42
3.2. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores.	44
3.3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores antes de reacción de HDS.	46
3.4. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores después de reacción de HDS.	47
3.5. Micrografías de MEB de los catalizadores.	49
3.6. Micrografías de MEB de los catalizadores.	50
3.7. Micrografías de MEB de los catalizadores.	51
3.8. Conversión de DBT a 5 horas de reacción.	53
3.9. Comportamiento de la selectividad durante la reacción de HDS.	56

Lista de acrónimos

HDT	Hidrotratamiento
HC	Hidrocraqueo
HDS	Hidrodeshidrosulfuración
HDM	Hidrodeshidrometalización
HDO	Hidrodeshidroxigenación
DRX	Difracción de Rayos X
MEB	Microscopía electrónica de barrido
EDS	Espectroscopía de Energía Dispersiva
BET	Método de Brunauer, Emmet y Teller
API	American Petroleum Institute
BT	Benzotiofeno
DBT	Dibenzotiofeno
DSD	Desulfuración directa
THDBT	Tetrahidrodibenzotiofeno
CHB	Ciclohexilbenceno
HYD	Hidrogenación
TTA	Tiotungstato de Amonio
TMA	Tiomolibdato de Amonio
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry
BJH	Método para determinar la distribución de tamaño de poro propuesto por Barret, Joyner y Halenda

Resumen

INFLUENCIA DE LA COMPOSICIÓN DEL SOPORTE EN CATALIZADORES TRIMETÁLICOS Ni-W-Mo PARA HIDRODESULFURACIÓN

El presente trabajo tiene como finalidad realizar la síntesis de catalizadores trimetálicos de Ni-W-Mo, soportados en óxidos mixtos de aluminio-titanio, para posteriormente medir su actividad en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno. La síntesis del soporte óxido mixto fue realizada mediante el proceso Sol-Gel, a partir de precursores orgánicos, variando las concentraciones de óxido de titanio de un 0 % al 50 % en óxido de aluminio. Una vez preparado el gel, éste fue envejecido durante 24hrs, posteriormente fue secado a temperatura ambiente durante aproximadamente 2 a 3 días. El soporte seco fue calcinado a 500°C bajo flujo de aire durante cuatro horas y posteriormente tamizado con un número de malla entre 25-40, obteniendo así soportes con tamaño de partícula similares.

Posterior a esto, se procedió a sintetizar las tiosales de molibdeno y tungsteno haciendo pasar una corriente de H_2S a los precursores de heptamolibdato y metatungstato de amonio en solución respectivamente, con la finalidad de soportar las especies activas Mo y W en forma de tioles y usando como promotor al Níquel. Las especies fueron soportadas por el método de co-impregnación sobre el óxido de Aluminio-Titanio, manteniendo una relación atómica constante de Ni-W-Mo 2:1:1 y 18 % en peso de (W+Mo). Después de cada impregnación los materiales fueron secados en estufa durante 2 horas, varias impregnaciones fueron necesarias para incorporar la cantidad de especies activas y promotor. Los materiales obtenidos fueron activados y reducidos bajo flujo de H_2S en hidrógeno (15 % v/v).

Obtenidos los catalizadores trimetálicos soportados, se procedió a su caracterización mediante medición de área superficial específica por el método BET, distribución y ta-

maño de poro por el método BJH, Difracción de rayos X (DRX), Microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La actividad catalítica fué evaluada en un reactor por lotes de alta presión de medio litro, los productos resultantes fueron analizados en un cromatógrafo de gases.

Los resultados obtenidos mostraron buena dispersión de los materiales en el soporte, además de buenas áreas superficiales y tamaño de poro. No se observó segregación de sulfuros de Níquel, presentando buena estabilidad antes y después de reacción. En general, la actividad catalítica fué muy buena comparada con catalizadores bimetálicos empleados comúnmente en este tipo de reacción. Una característica interesante que presentaron algunos de los catalizadores soportados en óxidos mixtos fué la formación de especies compuestas principalmente por Ni y S, sin embargo es difícil predecir el origen de las mismas por lo que se requiere de otro tipo de pruebas para su caracterización.

Abstract

INFLUENCE OF THE SUPPORT COMPOSITION IN Ni-W-Mo CATALYSTS FOR HYDRODESULFURATION

The aim of this work is the synthesis of trimetallic Ni-W-Mo catalysts supported on titanium-aluminum mixed oxides, to be tested in the Hydrodesulfuration of dibenzothiophene. The supports were synthesized by the Sol-Gel process, using organic precursors, with variation in the amounts of titanium oxide (0 wt %-50 wt %) on aluminum oxide. Once the gel was prepared, an aging process was performed during 24 hrs. After that, the gel was dried at room temperature for about 2 or 3 days. The dried supports were calcined at 500°C under air flow for 4 hrs and sifted between 25-40 mesh with the purpose of obtained similar size pore.

Subsequent, molybdenum and tungsten thiosalts were synthesized by reaction of heptamolibdate and metatungstate of ammonium precursors under H_2S flow. The Mo and W sulfurs were supported on the titanium-aluminum mixed oxides by the use of the thiosalts above prepared; also Ni promoter was added at the supports. The species were supported by the co-impregnation method at a Ni:W:Mo atomic ratio of 2:1:1 and 18 wt % of (W+Mo). After each impregnation, the materials were dried for 2 hrs, many impregnations were performed. The activation and reduction of the catalysts was made under H_2S/H_2 (15 %v/v) flow.

Once the supported trimetallic catalysts were prepared, they were characterized by specific surface area measurements (BET), distribution and pore size by BJH method, X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM) and Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). The catalytic activity was evaluated in a batch reactor of high pressure analyzing several samples by gas chromatograph.

The results showed a good dispersion of the materials in the supports, moreover high specific surface areas and good pore sizes were found. Besides, nickel sulfide segregation was not observed and samples showed good stability before and after reaction. The catalytic activity was better than those presented by some other catalysts used to perform this reaction. An interesting characteristic that it was found in some of the supported mixed oxide catalysts was the presence of Ni and S needle-like species, however, it results difficult to understand and give an explanation of the source of these species at this point, therefore, it would be helpful the use of more characterizing techniques.

Introducción

La calidad del aire urbano está directamente relacionada con la calidad de los combustibles utilizados. Por esta razón con frecuencia las entidades reguladoras del medio ambiente utilizan como estrategia para mantener o mejorar la calidad del aire, fijar por ley o decreto, las especificaciones de calidad mínima para los combustibles. Los estándares sobre la calidad del aire se refieren a las concentraciones máximas de dióxido de azufre (SO_2), óxidos de nitrógeno (NO_x), material particulado, monóxido de carbono (CO) y oxidantes fotoquímicos-ozono (O_3).

En cualquier proceso de combustión donde el combustible utilizado contiene azufre este se transforma casi totalmente en óxidos de azufre SO_2 y SO_3 , representando entre el 95 %-98 % del total.

La protección ambiental contra la contaminación por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. El proceso de refinación involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 bar y temperaturas entre 300 y 700K), con el fin de prepararla para una conversión posterior y mejorar su calidad. Dentro de los procesos de hidrotratamiento se encuentran el hidrocrackeo (HC), hidrodesulfuración (HDS), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesoxigenación (HDO) y ciertos procesos de hidroisomerización [1].

La hidrodesulfuración (HDS) de fracciones del petróleo es uno de los procesos de mayor relevancia ya que tiene como objetivos el conseguir una mejora en la calidad de un producto en cuanto a olor, color, estabilidad, o evitar posibles inconvenientes en el posterior tratamiento de una sustancia. Durante el proceso de HDS se eliminan compuestos de

azufre, nitrógeno, diolefinas, etc., por lo que se aplica a un gran número de combustibles como medio preventivo de contaminación atmosférica, principalmente mediante anhídrido sulfuroso [2].

Los primeros catalizadores empleados para HDS fueron monometálicos, como es el caso del catalizador de molibdeno soportado. Actualmente, el sistema catalítico que se ha utilizado en mayor proporción en los procesos de HDT, está compuesto por un elemento del grupo VIII y un elemento del grupo VI de la tabla periódica, debido a la resistencia que estos elementos presentan contra el envenenamiento y su capacidad de remoción de heteroátomos (N, S, O) en presencia de grandes cantidades de hidrógeno. Además se emplea un soporte de alta superficie específica para mejorar la dispersión de los metales. La forma activa de estos catalizadores es aquella en la que los metales se encuentran como sulfuros, constituyendo, la reducción-sulfuración de las formas oxidadas su procedimiento de activación [1,3].

En los últimos años ha incrementado de manera sustancial la investigación básica en HDT en aspectos como: la textura del catalizador, nuevos soportes, modificadores, nuevas fases activas y la existencia de diferentes sitios activos [4]. Lo que ha llevado a la generación de nuevos catalizadores con mejores características como área superficial, actividad catalítica, estabilidad térmica, estabilidad mecánica y selectividad.

Con respecto al soporte, el uso de óxido de titanio (TiO_2) ha atraído la atención debido a su alta actividad catalítica en HDS, comparado con soportes de óxido de aluminio (Al_2O_3). Sin embargo, este tipo de material presenta la desventaja de tener baja área superficial y poca estabilidad en su fase anatasa. Por ello, en el presente trabajo se propone la utilización de soportes de óxidos mixtos de titanio y aluminio, tomando en cuenta las buenas propiedades del TiO_2 (buena actividad) y el Al_2O_3 (excelentes propiedades mecánicas, térmicas y texturales) [5,6].

Soled y col. [7] sintetizaron precursores trimetálicos de Ni-W-Mo utilizando diferentes métodos como precipitación directa, precipitación con control de pH, entre otros, encontrando que la sustitución parcial del Mo por el W produce fases amorfas, las cuales al reducirse y sulfurarse generan catalizadores con altas actividades catalíticas. De esta investigación surgió un nuevo catalizador llamado NEBULA, el cual presenta tres veces más

actividad que los utilizados en la industria del petróleo.

Tomando como base los resultados obtenidos para el catalizador NEBULA, la influencia que ejerce el utilizar un soporte de óxidos mixtos titanio-aluminio, y las exigencias actuales de generar menores contaminantes para el ambiente, este trabajo tiene como finalidad la preparación de catalizadores trimetálicos Ni-W-Mo soportados en óxidos mixtos de titanio-aluminio preparados mediante el método Sol-Gel, para ser probados en la reacción de HDS del dibenzotiofeno. Estudiando la influencia que tiene la composición de Ti en Al sobre la actividad catalítica y propiedades texturales de los catalizadores.

De acuerdo a lo anterior, se espera obtener materiales con buenas áreas superficiales, buenas propiedades morfológicas y estructurales y mejor actividad catalítica y selectividad comparados con los reportados en la literatura.

Objetivos

General.

Determinar la influencia que produce la composición del soporte óxido mixto de Al-Ti en catalizadores trimetálicos Ni-W-Mo, sobre la actividad y propiedades texturales y estructurales, para ser probados en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

Específicos.

- Sintetizar soportes de óxido mixto, variando en ellos la composición de óxido de Titanio desde un 10 hasta un 50 % en óxido de Aluminio, además de los soportes puros, con la finalidad de estudiar el efecto que producen en catalizadores trimetálicos de Ni-W-Mo sobre la actividad catalítica.
- Evaluar las propiedades morfológicas y estructurales de los catalizadores obtenidos mediante algunas técnicas como Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de barrido (MEB), Análisis Químico (EDS) y Área superficial específica por BET.
- Evaluar la actividad y selectividad en la reacción de Hidrodesulfuración usando como molécula tipo el Dibenzotiofeno.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1. Aspectos básicos de la Catálisis

El término *catálisis* agrupa el conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente.

De acuerdo con las condiciones en las que se llevan a cabo las reacciones es posible separar el fenómeno catalítico en tres dominios independientes.

- a) *Catálisis homogénea*: Donde todas las especies cinéticamente activas, comprendiendo el catalizador, constituyen una misma fase, con una velocidad de reacción similar en todos los puntos. Se considera también en esta rama el caso en que uno de los reactivos es un gas y que los otros, con el catalizador, pertenecen a una misma fase líquida. Debido a la solubilidad del gas la transformación se produce en todo el líquido y no en la interfase gas-líquido. En este tipo de catálisis las velocidades son generalmente elevadas, los venenos inofensivos y la posibilidad de estudio de mecanismos de reacción más fácil.
- b) *Catálisis heterogénea*: El catalizador es insoluble en los sistemas químicos en los cuales provoca la transformación y generalmente es una fase distinta sólida. Es decir, existen dos fases y una superficie de contacto. La reacción se lleva a cabo en esta superficie de contacto y el fluido es una reserva de moléculas por transformar o que ya reaccionaron. Al menos uno de los reactivos debe ser adsorbido químicamente.
- c) *Catálisis enzimática*: Recibe su nombre del catalizador, el cual es una mezcla o

molécula orgánica que generalmente contiene una proteína que forma un coloide liofílico. Está caracterizada por selectividades muy elevadas y bajas temperaturas [8].

1.1.1. Pasos de una reacción catalítica

De acuerdo con los conceptos de Lagmuir, y Hougen y Watson, las reacciones que tienen lugar en la superficie de catalizadores sólidos, transcurren a través de una serie de procesos físicos y químicos que pueden representarse por las siguientes etapas:

1. Difusión de reactantes desde la masa del fluido a la superficie del catalizador.
2. Difusión de reactantes a través de los poros del catalizador.
3. Adsorción de reactantes sobre la superficie del catalizador.
4. Transformación química de las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador.
5. Desorción de los productos.
6. Difusión de los productos a través de los poros del catalizador.
7. Difusión de los productos desde la superficie del catalizador a la masa del fluido.

Los pasos 1, 2, 6 y 7 son procesos de tipo físico, mientras que los 3, 4 y 5 corresponden a fenómenos de naturaleza química [2].

Adsorción.

La adsorción es la interacción de la superficie de un sólido catalíticamente activo, con alguno de los compuestos que intervienen en la reacción química. Este paso ocurre antes que la reacción superficial se lleve a cabo. En general se distinguen dos tipos de adsorción:

- a) *Adsorción química ó Quimisorción:* la cual se basa en la formación de nuevos enlaces entre el fluido y el sólido, debido a fuerzas covalentes del mismo tipo de las que se tienen en los compuestos químicos.
- b) *Adsorción física:* debida a fuerzas residuales del tipo de Van der Waals y similar al proceso de condensación.

Debido a la formación de enlaces, la energía que acompaña a la quimisorción es generalmente del orden de 10 a 100 kcal/mol. En la adsorción física este valor es comparable al calor de condensación que frecuentemente está en el intervalo de 5 a 10 kcal/mol. Ambos tipos de adsorción son exotérmicos.

En la tabla 1.1 se resumen las principales diferencias entre la quimisorción y la adsorción física [2, 9].

Tabla 1.1. Adsorción física y Quimisorción

Parámetro	Adsorción física	Quimisorción
Adsorbente	Todos son sólidos	Algunos son sólidos
Adsorbato	Todos son gases por debajo de la temperatura crítica	Algunos son gases químicamente reactivos
Intervalo de temperatura	Temperaturas bajas	Generalmente temperaturas altas
Calor de adsorción	Bajo ($\approx \Delta H_{cond}$)	Alto, del orden de los calores de reacción
Velocidad (energía de activación)	Muy rápida, baja E	No activada, baja E ; activada, alta E
Rango de acción	Es posible con capas múltiples	Capa monomolecular
Reversibilidad	Altamente reversible	Generalmente irreversible
Importancia	Para la determinación del área superficial y el tamaño de los poros	Para la determinación del área de centros activos y la evaluación de la cinética de las reacciones superficiales

1.2. Catalizadores

Las características principales de un catalizador son las siguientes:

1. Un catalizador aumenta la velocidad de la reacción.
2. El catalizador no participa estequiométricamente en la reacción, pero si lo hace cinéticamente. Lo anterior implica que el catalizador al final de la reacción no debe ser diferente al catalizador al inicio de la reacción.

3. El catalizador no altera la posición del equilibrio químico.
4. El catalizador es efectivo en pequeñas cantidades.
5. Una de las propiedades más importantes de los catalizadores es su selectividad; es decir, los catalizadores aceleran unas reacciones en preferencia de otras. De tal manera que, al seleccionar el catalizador adecuado es posible acelerar las reacciones deseadas, minimizando la formación de productos indeseables. La selectividad de un catalizador puede cambiar con la temperatura [10].

1.2.1. Componentes de un catalizador

Los cuatro componentes elementales de un catalizador son:

- **Fase activa:** Es la fase directamente responsable de la actividad catalítica. Esta fase activa puede ser una sola fase química o un conjunto de ellas, se caracteriza porque ella sola puede llevar a cabo la reacción en las condiciones establecidas.
- **Soporte o portador:** Es la matriz sobre la cual se deposita la fase activa y el que permite optimizar sus propiedades catalíticas. Este soporte puede ser poroso y por lo tanto presentar un área superficial por gramo elevada. Esto es importante si la reacción química es suficientemente lenta; el soporte también debe tener resistencia mecánica si se usan flujos muy rápidos, o tener resistencia térmica si la reacción se lleva a cabo en altas temperaturas. En algunos casos el soporte puede actuar también como la fase activa. Los soportes pueden ser amorfos o cristalinos.
- **Promotor:** Es aquella sustancia que incorporada a la fase activa o al soporte en pequeñas proporciones, permite mejorar las características de un catalizador en cualquiera de sus funciones de actividad, selectividad o estabilidad. Se conocen dos tipos de promotores: *texturales* los que contribuyen a dar mayor estabilidad a la fase activa, y *electrónicos*, los que aumentan la actividad [8].
- **Inhibidor:** Es lo opuesto de un promotor, cuando se añade en pequeñas cantidades durante la preparación del catalizador, produce una disminución de la actividad, la estabilidad o la selectividad. Los inhibidores son útiles para reducir la actividad de un catalizador con respecto a reacciones secundarias indeseables [11].

1.2.2. Clasificación de los catalizadores

Los catalizadores suelen clasificarse según las características de las fases activas que lo componen. En general se distinguen dos grandes grupos. El primero lo forman los elementos y compuestos que presentan propiedades de conductores electrónicos, mientras que en el segundo están agrupados los sólidos carentes de electrones libres. La tabla 1.2 muestra la clasificación de los catalizadores heterogéneos [2].

Metales. Este tipo de catalizadores tienen su mayor aplicación en reacciones de adición o eliminación de hidrógeno. Pertenecen al grupo de los elementos de transición, ya que solamente estos metales son capaces de quimisorber reversiblemente y poseer una función catalítica. La acción de estos catalizadores se funda en la presencia de átomos coordinados de forma incompleta que contienen orbitales d disponibles.

Óxidos metálicos semiconductores. Los catalizadores preparados a base de óxidos metálicos se pueden dividir en dos grandes grupos:

- a) Los óxidos estequiométricos y
- b) Los óxidos que, por la acción del calor, ganan o pierden oxígeno de su superficie.

Sales metálicas. Las más interesantes desde el punto de vista catalítico son los sulfuros y cloruros. Los primeros se utilizan en procesos de eliminación de azufre, mientras que los segundos son los catalizadores de los procesos de oxiclорación. Los sulfuros metálicos más empleados, son los que permanecen estables en atmósferas reductoras, donde el azufre puede estar presente en pequeñas cantidades.

Óxidos metálicos aisladores (Ácidos y Bases). En este grupo se integran los catalizadores preparados con óxidos metálicos estequiométricos, de gran utilidad en procesos de isomerización, hidratación, desintegración, etc. Estos compuestos, carentes de electrones libres, dan lugar durante el proceso catalítico a intermediarios iónicos del tipo carbonio o carbanión.

Catalizadores bifuncionales. En un catalizador bifuncional, tanto el soporte, como la fase soportada activan distintos pasos elementales de la reacción química, siguiendo

esquemas catalíticos distintos. Los materiales utilizados como soportes pueden presentar actividad catalítica por sí mismos. Si a esta función catalítica del soporte se añade la correspondiente a la fase soportada se tiene un material de doble función activa, es decir un catalizador bifuncional.

Tabla 1.2. Clasificación de catalizadores heterogéneos.

Tipos de fase activa	Procesos	Ejemplos
Metales	Hidrogenación	Ni, Pd, Pt, Ag
	Deshidrogenación	
	Combustión total	
	Metanación	
	Oxidación	
Óxidos metálicos	(Oxidación)	Cr_2O_3, V_2O_5, MoO_3
semiconductores	Deshidrogenación	
	Deshidrociclación	
	Desproporción de olefinas	
	Polimerización	
Sales metálicas	(Hidrogenación)	SCo, SNi, Cl_2Cu
	Hidrodesulfuración	
	Oxicloración	
Óxidos metálicos aisladores (Ácidos y Bases)	Isomerización	$Al_2O_3, SiO_2, MgO,$ $SiO_2 - Al_2O_3$
	Deshidratación	
	Desintegración catalítica	
	Isomerización	
	Alquilación	
Bifuncionales	Hidratación	Pt/Al_2O_3
	Reformación	

1.2.3. Desactivación de los catalizadores

Se dice que un catalizador es estable cuando su actividad y selectividad se mantienen casi invariantes frente al tiempo de utilización. La buena estabilidad de un catalizador implica una fuerte resistencia a los llamados “venenos”, frecuentemente presentes en la corriente de reactivos que ha de transformarse. Un *veneno* es una sustancia que disminuye la actividad del catalizador y se encuentra en los reactantes o se produce en la reacción.

Los venenos pueden diferenciarse en términos de la forma en que operan y se clasifican de la siguiente manera:

Venenos depositados. Bajo esta categoría se clasifica al carbón depositado en los catalizadores empleados en la industria petrolera. El carbón cubre los centros activos del catalizador tapando parcialmente los poros. Este tipo de envenenamiento es en parte reversible y el proceso de regeneración es una reacción heterogénea gas-sólido de tipo no catalítico.

Venenos quimisorbidos. Los compuestos de azufre y otros materiales son frecuentemente quimisorbidos en catalizadores de níquel, cobre y platino. La declinación en la actividad de este tipo de venenos se detiene cuando se alcanza el equilibrio entre el veneno en los reactantes y el presente en la superficie del catalizador. Si la fuerza de adsorción del compuesto es baja, la actividad se restaurará cuando el veneno se elimine de los reactantes. Si el material adsorbido está adherido firmemente, el envenenamiento es más permanente.

Venenos de selectividad. Algunos materiales presentes en las corrientes de reactantes se adsorberán en la superficie, catalizando después otras reacciones no deseables, con lo cual se disminuye la selectividad.

Venenos de estabilidad. La temperatura tiene un efecto pronunciado sobre el envenenamiento de estabilidad. A medida que aumenta, se pueden presentar sinterizaciones y fusiones localizadas, y esto, por supuesto, cambia la estructura del catalizador.

Venenos de difusión. El bloqueo de las entradas de los poros impide que los reactantes se difundan a la superficie interna. Los sólidos arrastrados por los reactantes o los fluidos que puedan reaccionar con el catalizador formando un sólido, son la causa más común de este tipo de envenenamiento.

Las principales causas de desactivación de los catalizadores son:

1. Envenenamiento de la superficie catalítica por una molécula que se adsorbe fuertemente.
2. Coquificación de la superficie por deshidrogenación de algunos hidrocarburos cíclicos.
3. Reconstrucción térmica de la superficie con disminución del área activa (sinterización).

4. Pérdida de la fase activa por desgaste del catalizador.

Cuando algunos catalizadores se desactivan pueden ser *regenerados* para recuperar sus propiedades (totalmente o en parte). El proceso de regeneración está ligado al proceso de desactivación [8, 11].

1.2.4. Métodos de preparación de los catalizadores

Los métodos y técnicas experimentales son particularmente importantes en la fabricación de catalizadores debido a que la composición química no es en sí suficiente para determinar la actividad.

Las propiedades físicas como el área superficial, tamaño de partícula y estructura de la misma son importantes en la actividad de un catalizador y quedan determinadas por los procedimientos de preparación.

Los catalizadores en donde todo el material constituye el catalizador, son preparados mediante precipitación, formación de geles o una mezcla simple de los componentes, mientras que aquellos en donde el ingrediente activo es soportado por un material inerte, se preparan mediante impregnación.

Precipitación. Es un método que se utiliza para obtener el material sólido en forma porosa. Consiste en añadir un agente precipitante a soluciones acuosas de los componentes deseados. Los pasos subsecuentes en este proceso son: lavado, secado y, en algunas ocasiones, calcinación y activación. Algunas variables tales como la concentración de las soluciones, temperatura, tiempo de secado y calcinación, pueden tener influencia en el área superficial y en la estructura de los poros del producto final.

Formación de geles. Los pasos en el procedimiento son esencialmente los mismos que aquellos utilizados en el procedimiento de precipitación. Las características del gel son el grado de homogeneización y el pH de precipitación.

Mezcla de los componentes del catalizador. En algunas ocasiones se puede obtener un material poroso mezclando los componentes con agua, moliéndolos al tamaño deseado del

grano y posteriormente secando y calcinando. Finalmente, se deberá moler y cribar para obtener el tamaño apropiado de partícula.

Impregnación de soportes. Los pasos en la preparación de un catalizador impregnado en un portador pueden incluir los siguientes:

- a) Evacuación del soporte poroso. Generalmente el soporte se somete a un tratamiento térmico para limpiar su superficie, sin llegar a condiciones que puedan alterar sus propiedades físico-químicas.
- b) El soporte tratado se pone en contacto con una solución (generalmente acuosa) de una sal que contiene el compuesto a impregnar. Si toda la solución prácticamente desaparece debido a la adsorción del soporte, se denomina “impregnación incipiente”. En caso de que la cantidad de disolución sea superior a la capacidad de adsorción del soporte, o bien se elimina el disolvente por evaporación o bien se separa la solución sobrante mediante filtración.
- c) Secado.
- d) Descomposición. La sal impregnada se descompone para formar el óxido correspondiente. Este paso se realiza sometiendo el material a un tratamiento térmico adecuado.
- e) Activación y estabilización [2, 9].

1.2.5. Actividad y Selectividad

La *actividad* puede definirse como la cantidad de reactante que se transforma (en determinadas condiciones operacionales que incluyen temperatura, presión y velocidad espacial) al entrar en contacto con el catalizador. Un catalizador que presenta una actividad elevada, permite llevar a cabo la reacción a temperaturas bajas, presión conveniente y bajo tiempo de contacto; como resultado se minimizan posibles degradaciones térmicas, disminuye el aporte de energía y puede reducirse el tamaño del reactor.

Se entiende por *selectividad* a la cantidad de un determinado producto obtenida en relación al total de reactante transformado. La selectividad es uno de los factores más

importantes en la consideración de un catalizador. Valores bajos de selectividad suponen pérdidas elevadas de materia prima, problemas de eliminación de los productos indeseables y en general, un mayor costo de operación [2].

1.2.6. Determinación del Área Superficial

Se entiende por área superficial, toda el área útil para efectuarse la reacción incluyendo el área superficial de los poros así como la superficie exterior. Puesto que una reacción catalítica ocurre en la interfase fluido-sólido, un área de interfase extensa puede ser útil o incluso indispensable para alcanzar una velocidad de reacción significativa. Esta área se debe a una estructura porosa en la mayoría de los catalizadores.

Para determinar el área superficial, se utiliza el método de Braunuer, Emmett y Teller, el cual está basado en la adsorción de gases en el sólido a temperaturas cercanas al punto de ebullición del gas. El método puede desglosarse en los siguientes pasos:

- a) Por medio de mediciones experimentales se obtienen los volúmenes de gas adsorbido a diferentes presiones.
- b) Se transforman estos volúmenes a condiciones normales de temperatura y presión.
- c) Se aplica la ecuación de Braunuer, Emmett y Teller (BET):

$$\frac{P}{V(P^\circ - P)} = \left(\frac{1}{V_m C} \right) + (C - 1) \frac{P}{C V_m P^\circ} \quad (1.1)$$

donde: P= presión de operación (atm.)

V= volumen adsorbido (cm^3/g de catalizador)

P° = presión de vapor del gas a la temperatura de operación (atm.)

C = constante

V_m = volumen adsorbido para cubrir toda la superficie con una capa monomolecular (cc/g de catalizador)

- d) Finalmente se obtiene el área superficial. ($A_s = metros^2/gr$ de catalizador) [10,12].

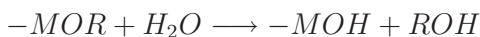
1.3. Proceso Sol-Gel

El proceso sol-gel es una síntesis química de óxidos que involucra alcóxidos hidrolizables que experimentan una transición de un sol a gel. Los materiales resultantes de esta preparación pueden ser amorfos o cristalinos dependiendo de parámetros como: la composición, los precursores y los tratamientos térmicos [13].

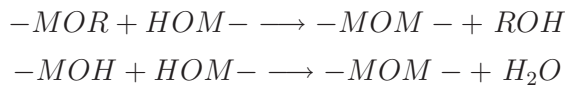
La preparación sol-gel comprende la hidrólisis de un sol, seguido por la formación de un gel. Siendo un *sol* una suspensión coloidal de partículas sólidas dispersas en un líquido, estos experimentan reacciones de hidrólisis y condensación, incrementando el peso molecular de las especies oxidadas, que pueden llegar a unirse en una red tridimensional y un *gel* es una sustancia que contiene un esqueleto sólido, que encapsula una fase líquida. Típicamente utiliza dispersiones coloidales o precursores inorgánicos, pero además la preparación sol-gel puede ser hecha con una gran variedad de precursores como los orgánicos, usados como materia inicial [14–16].

La química sol-gel puede ser descrita en términos de dos clases de reacciones utilizando un alcóxido, como un precursor $(M(OR)_n)$ [15, 16].

Hidrólisis



Condensación



La hidrólisis ocurre cuando reacciona un alcóxido metálico $(MR - O)$ con el agua (H_2O), ocurriendo que un ion hidróxilo ($-OH$) ataca al átomo metálico ($-M$) formando un hidroximetal ($M - OH$). Dependiendo de la cantidad de catalizador y agua para que se lleve a cabo la reacción, la hidrólisis puede ser completa si todos los grupos $-OR$ son remplazados por los $-OH$. Mientras que la **reacción de condensación** se lleva a efecto, cuando interactúan un alcóxido ($M - OR$) con un hidróxido metálico o bien dos hidróxidos metálicos ($M - OH$), para dar como producto un óxido metálico ($M - O - M$), liberando

la reacción una molécula de agua o una de alcohol [16].

La descripción de la química sol-gel identifica dos ideas clave. Primero, un gel se forma a causa de la condensación de especies hidrolizadas parcialmente, formando una cadena polimérica tridimensional. Segundo, algunos factores que afectan a cualquiera o ambas de éstas reacciones es probable que afecten las propiedades del gel. Existen varios parámetros que afectan la estructura del gel inicial y las propiedades del material y las etapas subsecuentes como es el caso del tipo de precursor, tipo de solvente, contenido de agua, contenido de ácido o base, concentración del precursor y temperatura. Un tiempo de gelación de cero corresponde a la formación de un precipitado en lugar de un gel. Esto sucede cuando no es usado ácido y la condensación rápida conduce a un crecimiento de partícula. El producto resultante cuando es calcinado tiene muy poca área superficial y volumen de poro [15].

El gel obtenido se debe someter a un proceso de secado para eliminar el solvente, el tiempo entre la formación del gel y el secado se conoce como envejecimiento, siendo éste un parámetro importante. Un gel no es estático durante el envejecimiento y pueden seguir ocurriendo reacciones de hidrólisis y condensación. Además ocurre la sinéresis, que es la expulsión del solvente a causa del encogimiento del gel y también puede ocurrir una disolución y reprecipitación de partículas.

Durante la remoción del solvente se puede obtener como producto un **Xerogel** o **Aerogel** en la mayoría de los casos, pero también pueden obtenerse otros productos como Sonogeles, Vapogeles y Criogeles, dependiendo de las condiciones en las que se extraiga el solvente [13, 15].

Aerogeles. Son obtenidos por secado a condiciones supercríticas para evacuar el fluido (solvente), son procesados por incremento de temperaturas y presión arriba del punto crítico [13].

Xerogeles. Este tipo de materiales es obtenido por la evaporación del solvente y agua hacia la atmósfera, mientras el líquido es evaporado, la estructura del gel es colapsada.

Las condiciones usadas para obtener xerogeles son más o menos controladas por condiciones de humedad. Al principio el secado es lento para permitir que el gel llegue a ser

más fuerte para una posterior polimerización, subsecuentemente las muestras pueden ser calentadas a temperaturas más bajas que el solvente, pero si la velocidad de calentamiento es rápida, el solvente escapa fácilmente del sistema fracturando la cadena formada por el gel. Este tipo de materiales son más fáciles de obtener que los Aerogeles [13].

Las ventajas que presenta este método son:

- a) La capacidad de control de la estructura y composición a nivel molecular.
- b) La capacidad de introducir varios componentes en una sola etapa.
- c) La capacidad para imponer la acción cinética y a la vez estabilizar las fases metaestables.
- d) La capacidad para afinar el comportamiento de activación de una muestra y por consecuencia, marcar la génesis de especies activas.

Entre las desventajas del método se encuentran el costo de la materia prima, si se trata de precursores orgánicos [13, 15].

1.4. Generalidades sobre el Petróleo.

El petróleo ha sido y seguirá siendo el energético más importante en la historia de la humanidad; un recurso natural no renovable que aporta el mayor porcentaje del total de la energía que se consume en el mundo. Está formado por una mezcla de hidrocarburos, en su mayoría parafinas, naftenos y aromáticos, junto con cantidades variables de derivados hidrocarbonados de azufre, oxígeno y nitrógeno, cantidades variables de gas disuelto y pequeñas proporciones de componentes metálicos. También puede contener agua en suspensión o en emulsión y sales.

De acuerdo a su densidad, puede ser clasificado en liviano, medio, pesado y extrapesado. Cuanto más ligero es un crudo, mayor es su número de °API. Los valores del peso específico relativo en °API para los crudos normales oscila entre los 5 a 60 °API. En general, los crudos ligeros poseen un peso específico elevado en °API, pequeña viscosidad, escasa tendencia aditiva y alta tendencia a emulsificarse. Lo inverso ocurre para los crudos pesados.

Tabla 1.3. Clasificación del crudo de acuerdo a los grados API

Tipo de Crudo	°API	Densidad (kg/m^3)
Liviano	>31.1	<870
Medio	22.3-31.1	920-870
Pesado	10.0-22.3	1000-920
Extra Pesado	<10	>1000

1.4.1. Procesos catalíticos del petróleo

El objetivo de los procesos catalíticos es el de modificar las fracciones del petróleo para la obtención de productos en cantidad y calidad acorde con los requisitos del mercado. Se clasifican de la siguiente forma:

- *Desintegración.* Este proceso permite la transformación de las moléculas pesadas en combustibles livianos y materias primas para la industria petroquímica.
- *Reformación de gasolinas.* Este proceso permite aumentar el rendimiento de gasolinas así como el número de octano en ellas. Los catalizadores utilizados en este proceso son a base de platino (Pt) cuya concentración es del orden de 0.3 % más un segundo metal (renio, estaño, iridio) ambos soportados en una alúmina (Al_2O_3) de transición (γ o η).
- *Hidrotratamientos.* Tienen como finalidad la eliminación de las impurezas como azufre, nitrógeno, oxígeno, níquel o vanadio que acompañan a las moléculas de hidrocarburo que componen el petróleo. Los catalizadores utilizados son sulfuros de molibdeno y cobalto o níquel, los cuales se soportan en una alúmina de transición (γ o η).
- *Hidrogenación-deshidrogenación.* Estos procesos se utilizan generalmente para obtener olefinas para petroquímicos o como procesos de purificación. Los catalizadores que se usan son a base de níquel, platino u óxidos de cromo y hierro.
- *Oxidación.* Mediante este proceso, las olefinas y aromáticos se transforman en aldehídos, alcoholes, cetonas, peróxidos y óxidos que tienen gran demanda en petroquímica. Los catalizadores son óxidos de algún metal que tienen la propiedad de ceder o incorporar oxígeno en su superficie fácilmente.

- *Alquilación.* Se aplica generalmente a reacciones catalizadas entre el isobutano y varias olefinas ligeras. El producto es un hidrocarburo saturado altamente ramificado que se utiliza para incrementar el índice de octano de la gasolina. Los catalizadores más utilizados son el tricloruro de aluminio con ácido clorhídrico, así como el ácido sulfúrico y el ácido fluorhídrico. [17].

1.4.2. Reacciones de Hidrotratamiento

La protección ambiental contra la contaminación por emisiones de SO_x y NO_x establece la necesidad de refinar las fracciones de petróleo antes de su uso en combustibles. El proceso de refinación involucra el hidrotratamiento (HDT) catalítico, el cual se define como el contacto de una fracción del crudo con el hidrógeno, en presencia de un catalizador y bajo condiciones de operación adecuadas (alta presión entre 50-200 bar y temperaturas entre 300 y 700K), con la finalidad de prepararlo para una conversión posterior y mejorar su calidad.

En el HDT tienen lugar principalmente reacciones de hidrogenación de compuestos insaturados y reacciones de hidrogenólisis de los enlaces carbono-heteroátomos (azufre, metales o metaloides, nitrógeno y oxígeno). El conjunto de reacciones complejas que designa el HDT comprende los procesos de hidrodesulfuración (HDS), hidrodesaromatización (HDA), hidrodesmetalización (HDM), hidrodesnitrogenación (HDN), hidrodesoxigenación (HDO), hidrogenación de compuestos olefínicos (HID) y reacciones de ruptura catalítica o hidrocraqueo (HCK) [1].

1.4.3. Proceso de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno

La hidrodesulfuración es un proceso destinado a eliminar el azufre (que es una impureza contaminante) que se encuentra en el combustible al finalizar algunos tratamientos de refinamiento del petróleo, tales como destilación fraccionada, destilación por presión reducida, reforming o cracking. Los componentes químicos que se encuentran en el combustible aparecen como anhídrido sulfuroso (SO_2) y anhídrido sulfúrico (SO_3), que luego de la combustión a más de 100°C, se transforman en ácido sulfuroso (H_2SO_3) o ácido sulfúrico (H_2SO_4).

El proceso de Hidrodesulfuración, consiste en tratar el combustible en forma combinada con hidrógeno a alta temperatura y catalizadores. De esta manera se obtiene el combustible con la menor cantidad de azufre y ácido sulfhídrico (H_2S) [18]. Para obtener una idea más certera sobre el proceso de Hidrodesulfuración, se han llevado a cabo algunos estudios de la HDS sobre varios compuestos modelo representativos de las fracciones del petróleo, como por ejemplo, con tiofeno, benzotiofeno (BT), dibenzotiofeno (DBT), 4-6-dimetildibenzotiofeno, entre otros.

Debido a que el DBT es un compuesto disponible a nivel comercial, se considera como un modelo adecuado para caracterizar la química de HDS de los compuestos sulfurados heterocíclicos. La reacción de HDS del DBT se lleva a cabo generalmente a través de dos rutas paralelas de reacción (Fig.1.1): una es la hidrogenólisis directa de los tiofenos en donde el azufre es retirado directamente, sin la hidrogenación de los anillos aromáticos para dar como producto bifenilo (BF) a esta ruta se le conoce como desulfuración directa (DSD). La otra ruta, es la hidrodesulfuración indirecta, en donde el DBT primeramente es hidrogenado para obtener un producto intermedio llamado tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), y el cual después de eliminar el azufre dará ciclohexilbenceno (CHB) como producto, a esta ruta se le conoce como hidrogenación (HYD) [19]. Durante la reacción se forma sulfuro de hidrógeno (H_2S), el cual se dice que es un fuerte inhibidor para la hidrogenólisis pero no para la hidrogenación.

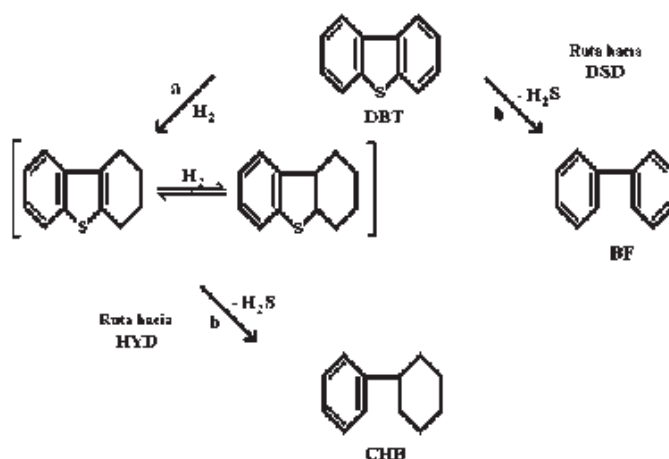


Figura 1.1. Rutas de reacción propuestas para Dibenzotiofeno
M. Houalla y col. [20]

1.5. Catalizadores empleados para HDS

Los catalizadores para hidrotratamiento, que comenzaron a utilizarse hace más de 60 años, están constituidos generalmente por sulfuros de los metales de transición, debido a su resistencia al envenenamiento, los metales de transición son los únicos utilizados para la remoción de heteroátomos (N,S,O) en presencia de grandes cantidades de hidrógeno.

Antes de la segunda guerra mundial se descubrió rápidamente que los sulfuros de Co, Ni, Mo y W y sus mezclas eran los más activos para HDS y los menos caros de los sulfuros de los metales de transición. Después de la segunda guerra mundial su mayor aplicación fue en procesos de hidrotratamiento, principalmente para la eliminación de azufre (HDS) en derivados del petróleo y mejora (por hidrogenación) de la calidad de algunos de sus productos [3, 21].

En años pasados, los catalizadores de Mo o W soportados en óxido de aluminio fueron utilizados ampliamente en procesos de hidrotratamiento. En el caso de los catalizadores basados en W, el efecto del soporte a sido de gran interés ya que se ha observado que durante la etapa de calcinación en el proceso de preparación del catalizador, se genera una fuerte interacción entre el tungsteno y las especies oxidadas. Además los catalizadores de W soportados en óxido de aluminio presentan una reducción de las especies de W en un solo paso de W^{6+} a W^0 , mientras que la reducción de las especies en catalizadores soportados en óxido de titanio se presenta en dos pasos ($W^{6+} \rightarrow W^{4+} \rightarrow W^0$). Durante este proceso la fase anatasa es transformada a rutilo aunque se ha encontrado que esta fase es inhibida por la presencia de especies de W [22–26].

Con respecto al efecto del soporte en la actividad de catalizadores de sulfuro de molibdeno, *Ng y Gulari* [27] y *Okamoto y col.* [28] han reportado que los catalizadores soportados en TiO_2 son más activos en la reacción de hidrodesulfuración de tiofeno que aquellos soportados en Al_2O_3 , mostrando un buen efecto de interacción del sulfuro de molibdeno soportado en la reacción de HDS. También se ha encontrado que los catalizadores de CoMo soportados en óxido de titanio presentan 1.9 veces mayor actividad que los soportados en óxido de aluminio [29].

Un estudio comparativo de la actividad catalítica de los sistemas $\text{Mo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{W}/\text{Al}_2\text{O}_3$ promovidos por Co o Ni para HDS de tiofeno y dibenzotiofeno e hidrogenación de benceno fue realizado por *De Beer y col.* [30] encontrando que el método de preparación y el promotor empleado son factores muy importantes a tomar en cuenta; además el efecto promotor del Co y del Ni es mayor en la HDS de dibenzotiofeno que en tiofeno.

Xi-yao y col. [31] estudiaron el efecto del método de preparación sobre la distribución y estado químico de los componentes activos en catalizadores de $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ encontrando que, tiempos de impregnación prolongados son adecuados para obtener una mejor distribución y en la coimpregnación del Ni y W existe una adsorción competitiva entre ellos por los centros superficiales en el Al_2O_3 , lo cual reduce la velocidad de penetración de ambos.

Los catalizadores más utilizados en la mayoría de las refinerías del mundo son los de CoMo soportados sobre γ -alúmina, los cuales presentan una alta actividad para HDS y, en algunos casos, cuando se desea una actividad hidrogenante adicional, son utilizados los catalizadores de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3, 21].

Algunos estudios realizados sobre catalizadores $\text{NiW}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$, indican que el efecto del promotor Ni se encuentra relacionado a la formación de la fase NiWS, de manera similar a la formación de la fase CoMoS al adicionar Co como promotor en catalizadores de $\text{Mo}/\gamma - \text{Al}_2\text{O}_3$. La fase activa NiWS se forma durante la sulfuración de la fase oxidada de los precursores [32, 33]. Algunos otros autores reportaron que la formación de esta fase activa NiWS ocurre por la migración de NiS a los bordes de las capas de WS_2 , por medio del proceso conocido como redispersión. Caso contrario a lo ocurrido con las fases CoMoS, en donde las especies de CoS no migran debido a su menor movilidad [34–40].

Recientemente, los catalizadores de molibdeno soportados en óxido de titanio han presentado mayor reducibilidad del estado de valencia del molibdeno y alta actividad catalítica para reacciones de HDS comparado con los catalizadores de molibdeno soportados por óxido de aluminio. Sin embargo, el TiO_2 usado como soporte presenta la desventaja de un área superficial pequeña comparado con la que presenta el Al_2O_3 ($200 \text{ m}^2/\text{gr}$). Además, la fase activa anatasa posee una baja estabilidad térmica a temperaturas elevadas. Esto hace que el TiO_2 utilizado como soporte sea inadecuado para aplicaciones industriales [27, 28, 41–44], lo que ha llevado a la utilización de soportes de óxidos mixtos

de $TiO_2-Al_2O_3$. *S. Yoshinaka y K. Segawa* [45] realizaron estudios de catalizadores de Mo soportados a base de óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$, con diferentes cantidades en peso de TiO_2 y los probaron en reacciones de HDS de dibenzotiofeno, 4-MDBT y 4,6-DMDBT, encontrando que los grados de conversión obtenidos sobre Mo/ $TiO_2-Al_2O_3$, son más altos que los obtenidos por catalizadores de Mo/ Al_2O_3 . Además el catalizador Mo/ $TiO_2-Al_2O_3$ con un 10.2 % peso de TiO_2 , presenta la más alta actividad catalítica comparada con los otros soportes preparados. La selectividad de estos catalizadores refleja que los soportes de $TiO_2-Al_2O_3$ promueven la ruta de hidrodesulfuración en la reacción de HDS del DBT y el número de sitios activos se incrementa en la superficie del soporte.

Wei y col. [46] examinaron el efecto que tiene el método de preparación en la morfología de los soportes de $TiO_2-Al_2O_3$. *Ramirez y col.* [5] concluyeron que el número de sitios ácidos en el soporte de óxidos de titanio-aluminio, medidos mediante la adsorción de piridina, afecta la dispersión y reactividad de los sitios MoS_2 . Además se ha propuesto que el rol del óxido de titanio es promover la formación de polimolibdenos en forma octahédrica, generando un incremento en la actividad catalítica en la hidrodesulfuración de tiofeno [47].

En el caso de los catalizadores de W, soportados con $TiO_2-Al_2O_3$ se ha reportado que estos catalizadores tienen una mejor actividad HDS que los soportados en óxido de aluminio y esto hace posible el obtener catalizadores con áreas superficiales mayores que el TiO_2 , inclusive para soportes con óxidos mixtos $TiO_2-Al_2O_3$ con 95 % mol en contenido de TiO_2 . Además, presentan una buena dispersión y reducibilidad de los óxidos de tungsteno al incorporar óxido de titanio en los soportes de óxido de aluminio. La presencia de Ni como promotor también influye en la reducibilidad y dispersión de las fases de W [48].

John Vakros y Christos Kordulis [49] realizaron estudios sobre la incorporación de W en catalizadores de CoMo/ $\gamma-Al_2O_3$, encontrando que pequeñas cantidades de W aumentan las actividades de hidrodesulfuración de tiofeno e hidrogenación del buteno producido en la reacción de HDS de tiofeno. En el caso de la HDS este efecto puede ser atribuido al incremento de la actividad total generada por la fase (W+Mo) y no al sinergismo entre las fases Mo- y W-.

Actualmente, las estrictas regulaciones en las cantidades de sulfuros producidas por la quema del combustible de los automóviles han propiciado que los estudios para mejorar los

catalizadores utilizados para HDS aumenten. El descubrimiento de un nuevo catalizador (NEBULA) el cual es tres veces más activo que los convencionalmente usados en la industria del petróleo, ha impulsado la investigación sobre el uso de catalizadores trimetálicos para HDS. *Soled y col.* [7] sintetizaron precursores trimetálicos Ni-W-Mo utilizando varias técnicas de preparación como es el caso de precipitación directa, precipitación con control de pH, entre otras. Ellos reportan que la sustitución parcial de Mo por W, produce una fase amorfa en el catalizador, la cual al descomponerse y sulfurarse produce materiales con altas actividades catalíticas, elevando los niveles de conversión de DBT. En el estudio que realizaron prepararon materiales variando las cantidades de Mo y W en el catalizador, encontrando que el catalizador más activo es aquel que contiene cantidades equimolares de tungsteno y molibdeno. Por otro lado realizaron variaciones en las cantidades de Ni, mostrando que la cantidad de Ni no influye en la actividad catalítica.

H. Nava y col. [50] prepararon catalizadores trimetálicos sulfurados Ni-W-Mo por medio de la descomposición *in situ* de alquiltiomolibdotungstatos, los materiales obtenidos presentan propiedades morfológicas interesantes con áreas superficiales grandes e isotermas de N_2 correspondientes al tipo IV, con distribución de poro correspondiente a los materiales mesoporosos y la presencia de varias fases activas. Se reporta además un efecto hidrogenante del Ni y un aumento en la actividad catalítica comparada con catalizadores másicos o soportados de Mo y W bimetálicos [51–53]. La naturaleza del grupo alquil, afecta fuertemente tanto la actividad como el área superficial e inclusive cuando se están utilizando precursores que contienen carbono en su molécula la actividad catalítica se ve beneficiada.

Otros estudios utilizando el mismo tipo de catalizadores pero agregando como aditivo fósforo muestran un efecto negativo de éste aditivo en las propiedades catalíticas y texturales de los materiales [54]. El fósforo provoca una caída en el área superficial y el volumen de poro debido a un fenómeno de taponeo. El fósforo genera además bajas actividades para la reacción de HDS del DBT, sin embargo la ruta de hidrogenación se ve beneficiada por la selectividad de la reacción. Estudios cuidadosos sugieren que el efecto principal del fósforo es el impedir la interacción directa entre el Ni y el Mo(W) generando la segregación de níquel en especies cristalinas de sulfuro de níquel y la pérdida del efecto promotor del Ni. Ésta pérdida de promoción tiene como efecto que el catalizador trimetálico adquiera las características de un catalizador másico de MoS_2 .

Finalmente Huirache y al. [55], estudiaron el efecto de preparación de catalizadores trimetálicos por activación *ex situ*, encontrando un comportamiento completamente diferente a los sistemas preparados *in situ*. Los resultados reportados muestran bajas áreas superficiales y pobre cristalinidad.

1.5.1. Comportamiento de los sulfuros de metales de transición (SMT)

Los sulfuros de Mo y W pertenecen a un grupo de materiales que cristalizan en forma de apilamiento de láminas, cada lámina está compuesta de una hoja de átomos de molibdeno ó tungsteno y dos hojas de átomos de azufre (tipo sándwich) con enlace principalmente de tipo Van der Waals [19, 56, 57]. Los disulfuros de Nb, Mo, Ta y W presentan estructuras laminares en las cuales el metal está rodeado por una coordinación prismática de seis átomos de azufre. El apilamiento de las capas de azufre es tipo hexagonal o rómbico (Fig.1.2), y los defectos estructurales son comunes [58].

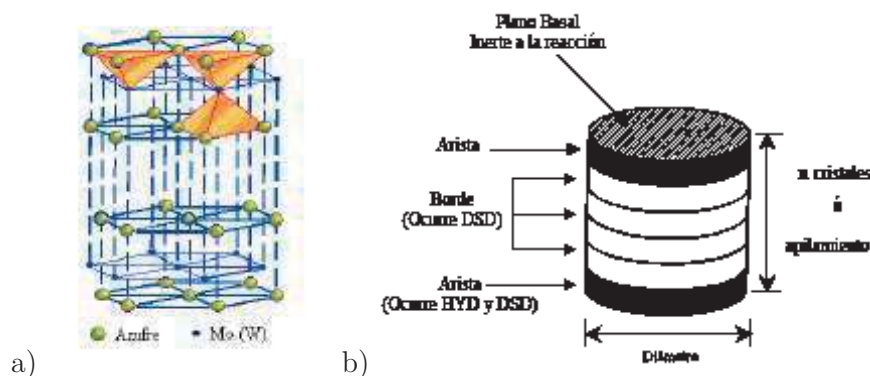


Figura 1.2. a) Celda unitaria para la estructura de los sulfuros de Mo y W; b) Modelo de “arista-borde” propuesto para un monocristal de MoS_2

De acuerdo al modelo anterior, la superficie mayormente expuesta corresponde a una superficie de átomos de azufre, los cuales están fuertemente unidos, las fuerzas que gobiernan entre placas de átomos de azufre son de Van der Waals con una distancia entre láminas de WS_2 de $6.15\text{\AA}$ [59]. Chianelli y col. [60] propusieron un modelo llamado “arista-borde” para n capas de sulfuro de metal, en el cual sugieren que el plano basal no exhibe reactividad en la HDS y la existencia de dos tipos de sitios reactivos: los “sitios arista”, situados

en las capas exteriores adyacentes al plano basal y expuestos al ambiente reaccionante (Fig.1.2), en los cuales puede ocurrir tanto la hidrogenación (HYD) como la desulfuración directa (DSD) y los “sitios borde” situados entre los “sitios arista”, los cuales no presentan superficies de planos basales expuestos. En estos sitios solo ocurre la desulfuración directa (DSD).

El porcentaje de los sitios activos no depende del diámetro del cristal, sino del apilamiento de los cristales, por lo que un parámetro importante es el apilamiento de las capas de WS_2 en la dirección (002), ya que este se encuentra relacionado con la selectividad y actividad. Una característica importante de la estructura de los SMT para la HDS, es que los catalizadores pobremente cristalinos son más activos debido a las vacancias de azufre en su estructura.

1.5.2. Efecto sinérgico en la hidrodesulfuración

Los sulfuros usados industrialmente Co-Mo-S, Ni-Mo-S y Ni-W-S presentan mayor efecto sinérgico, mejorando la actividad en la hidrodesulfuración. El catalizador mixto es muchas veces más activo que los componentes individuales, el efecto es observable en sistemas soportados y no soportados independientemente del método de preparación y el procedimiento usado para la evaluación de actividad [61].

De acuerdo al mecanismo del efecto sinérgico, se pueden distinguir dos tipos: el sinergismo textural y el químico. El primero se caracteriza por un incremento en el número de sitios activos mayor que la mezcla de sulfuros individuales, el segundo se caracteriza por la presencia de sitios de un nuevo tipo, los cuales no están presentes en los componentes individuales o también se puede dar el caso en el que los sitios originales de ambos componentes cooperan y contribuyen especialmente en una etapa en particular (o etapas) de todo el ciclo catalítico [62].

Las propuestas para una explicación del efecto sinérgico han generado diferentes modelos estructurales de los catalizadores entre los que se encuentran el “modelo de la monocapa”, el “modelo de pseudo-intercalación”, el “modelo de contacto sinérgico” y el “modelo de pseudo fase Co-Mo-S” o “modelo de decoración”.

a) Modelo de la monocapa

Este modelo fue desarrollado por primera vez por *Schuit y col.* [63] permitiendo la descripción de la estructura del catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. En el estado calcinado se asumió que las especies de molibdeno están enlazadas a la superficie de la alúmina formando una monocapa. La interacción del molibdeno con la alúmina se creyó fue vía puentes de oxígeno como resultado de la reacción con los grupos superficiales OH. Además fue propuesto que la incorporación de iones de Mo^{6+} era compensada por una capa superficial de iones de (O^{2-}) en la parte superior de la monocapa. Al utilizar un promotor como (Co^{2+}) se observó que este se encontraba en la superficie de la alúmina en posiciones tetrahedrales, reemplazando iones (Al^{3+}) . El efecto promocional del cobalto resultó en un incremento en la estabilidad de las monocapas del molibdeno causada por la presencia del remplazo de cationes de aluminio en la capa superficial adyacente a la monocapa (ver Fig.1.3).

De acuerdo a este modelo los iones sulfuro (S^{2-}) reemplazan a los iones oxígeno (O^{2-}) en la capa superficial hasta su sulfuración, y debido a que los iones azufre son más grandes que los iones oxígeno, solo puede ser incorporado como máximo un ión de azufre por dos iones de oxígeno en la monocapa. La presencia de hidrógeno bajo condiciones de reacción, causa la remoción de algunos iones de (S^{2-}) resultando una reducción adyacente de iones molibdeno a (Mo^{3+}) . Debido a esta remoción de iones de azufre, se confió que estos son los sitios catalíticamente activos para HDS.

b) Modelo de pseudo-intercalación

Este modelo se basa en las estructuras de $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$, que tienen un arreglo prismático de átomos de azufre rodeando cada átomo de Mo(W) [56, 61]. En este tipo de modelo se cree que los iones Co(Ni) están intercalados entre las placas de $\text{MoS}_2(\text{WS}_2)$ y en los bordes del cristal (ver Fig.1.3).

c) Modelo de contacto sinérgico

Este modelo fue propuesto por *Delmon y col.* [64] y ha sido basado en el MoS_2 . El estudio se realizó en catalizadores no soportados de CoMo mostrando la presencia de las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Se propuso que estas fases se encuentran presentes en los catalizadores

soportados y que son sulfuros puros termodinámicamente estables bajo condiciones de reacción. El efecto de promoción del Co fue atribuido al contacto que ocurre entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 (ver Fig.1.3). Posteriormente *Delmon y col.* [65–67] propusieron un modelo modificado, en el cual el contacto se da entre fases CoMoS y Co_9S_8 y no entre las fases Co_9S_8 y MoS_2 . Fue sugerido además que en condiciones de reacción la presencia de hidrógeno disociado por Co_9S_8 , es capaz de activar las especies CoMoS.

d) Modelo de decoración o Modelo “Co-Mo-S”

Este modelo sugiere que en catalizadores soportados la fase CoMoS está presente como una capa de S-Mo-S, en donde el Co se encuentra más probablemente en sitios de Mo. En catalizadores no soportados, la fase Co-Mo-S probablemente consiste de varias capas con estructuras de MoS_2 en su volúmen.

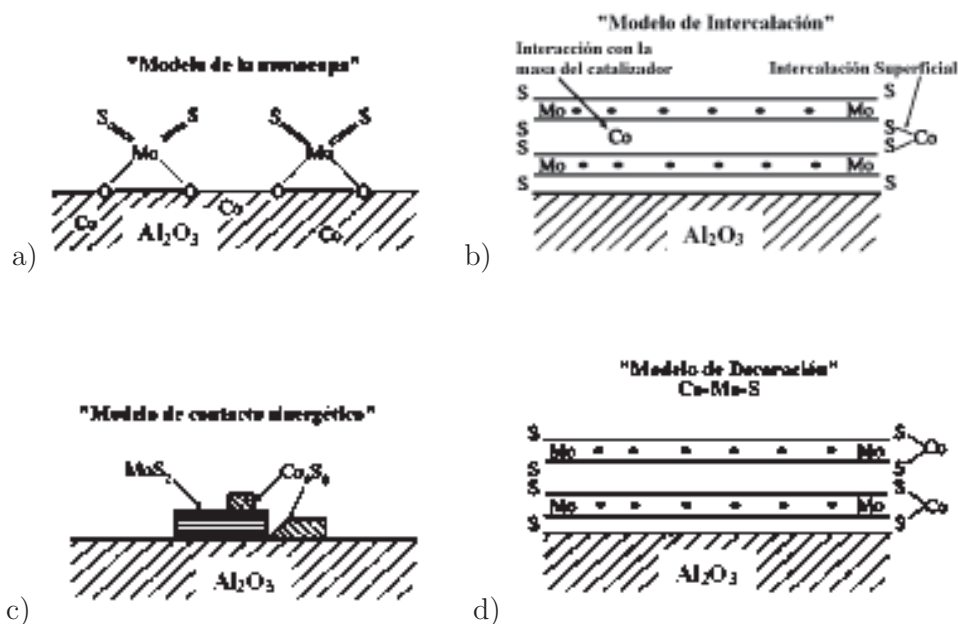


Figura 1.3. Modelos estructurales de los catalizadores sulfurados promovidos.

Capítulo 2

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En esta sección se describen los pasos a seguir para la preparación de los soportes, precursores, catalizadores y prueba de actividad catalítica en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno así como la caracterización de los mismos.

En general la preparación de cada uno de los catalizadores consistió en los siguientes pasos:

1. Preparación del soporte.
2. Síntesis de los precursores: *Tiotungstato de Amonio* y *Tiomolibdato de Amonio*.
3. Impregnación de las especies sobre el soporte.
4. Activación de cada uno de los catalizadores.

Una vez preparado cada uno de los diferentes catalizadores, se procedió a realizar su caracterización y prueba de actividad catalítica. A continuación se hace la descripción de cada uno de los pasos mencionados con anterioridad en forma detallada.

2.1. Preparación del soporte

Se prepararon siete soportes a diferentes relaciones en peso de óxido de titanio en aluminio, es decir, 100, 50, 40, 30, 20, 10 y 0% de TiO_2 en Al_2O_3 a partir de precursores orgánicos como el trisecbutoxido de aluminio y el butóxido de titanio IV. Cada soporte fue sintetizado por el método sol-gel, mediante el siguiente procedimiento:

1. En un vaso de precipitados se colocaron 150 ml de isopropanol como solvente y se calentó a 60°C con agitación mecánica constante.
2. Alcanzada la temperatura, se adicionaron las correspondientes cantidades de tri-secbutóxido de aluminio y butóxido de titanio IV, manteniendo la solución a 60°C y la agitación mecánica constante durante una hora, para obtener un sistema homogéneo. Los volúmenes adicionados de cada uno de los alcóxidos fueron calculados para obtener 5 gramos finales de soporte, estos se muestran en la tabla 2.1.

Tabla 2.1. Cantidades adicionadas para la preparación de los soportes vía sol-gel

SopORTE	Butóxido de Titanio IV (ml)	Tri-sec-Butóxido de Aluminio (ml)
TI(0)AL(100)	—	25.8
TI(10)AL(90)	2.2	23.2
TI(20)AL(80)	4.4	20.6
TI(30)AL(70)	6.6	18.0
TI(40)AL(60)	8.8	15.5
TI(50)AL(50)	11.0	12.9
TI(100)AL(0)	22.0	—

3. Transcurrida la hora a 60°C, se dió enfriamiento a la mezcla de isopropanol-alcóxidos, hasta alcanzar una temperatura entre 2-3°C, una vez alcanzada dicha temperatura, se adicionó una solución de hidrólisis¹ mediante goteo cuidando que no se presentara cambio significativo en la temperatura y manteniendo la agitación mecánica.
4. La solución de hidrólisis utilizada fue la cantidad necesaria para la formación del gel, una vez formado éste, se suspendió la agitación y se llevó a cabo una etapa de envejecimiento por 24 horas.
5. Posterior al envejecimiento, el gel fue puesto al ambiente en un vidrio de reloj para dar paso a la etapa de secado, la cual tuvo una duración de 2 a 3 días. El secado de las muestras fue hecho a temperatura ambiente, permitiendo con ello la evaporación del agua y solvente y dando como resultado los materiales conocidos como *xerogeles*.
6. Después de secar cada uno de los soportes, se procedió a su calcinación a 500°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 10°C/min con flujo de aire. La finalidad de la calcinación es la eliminación de materiales extraños como solventes,

¹ Esta solución de hidrólisis fue preparada con H_2O , isopropanol, etanol y HNO_3

enlazantes o lubricantes, así como aniones y cationes volátiles e inestables que han sido introducidos en el transcurso de la preparación de cada muestra, pero que no son deseados en el producto final, además de mejorar la estabilidad térmica del soporte.

7. Debido a que el soporte no tenía un tamaño uniforme y adecuado de partícula, se procedió a prensarlo para hacer pastillas y posteriormente tamizarlo. El tamaño de partículas usado para el presente trabajo fué entre mallas 25-40.

En la Figura 2.1, se encuentra representado un diagrama general de la preparación de los soportes.

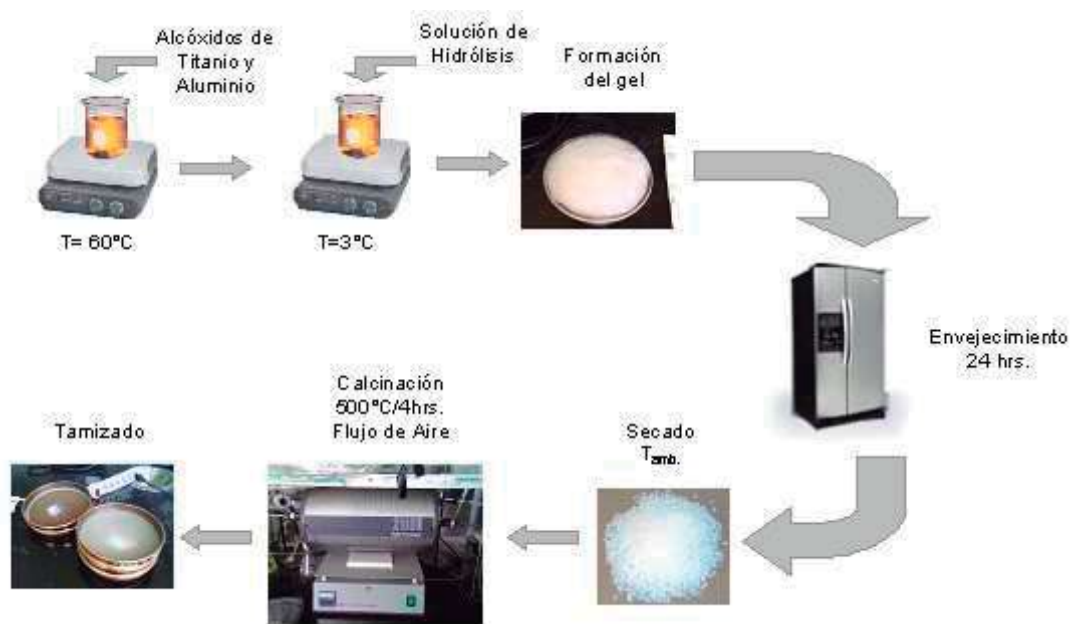
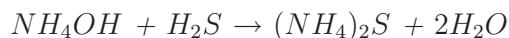


Figura 2.1. Diagrama de Preparación de los Soportes.

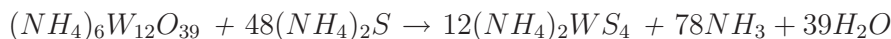
2.2. Síntesis de los precursores: *Tiotungstato de Amonio y Tiomolibdato de Amonio*

2.2.1. Síntesis de Tiotungstato de Amonio $(NH_4)_2WS_4$

El tiotungstato de amonio (TTA) se obtuvo en laboratorio mediante burbujeo de H_2S en una solución de hidróxido de amonio, agua y metatungstato de amonio hidratado². El burbujeo se realizó a 60°C, con tiempo necesario (aproximadamente 6 horas) para permitir la formación y precipitación de los cristales de la tiosal $[(NH_4)_2WS_4]$ de color naranja. La reacción se llevó a cabo en dos etapas, en la primera de ellas el NH_4OH reaccionó con el H_2S de acuerdo a la reacción:



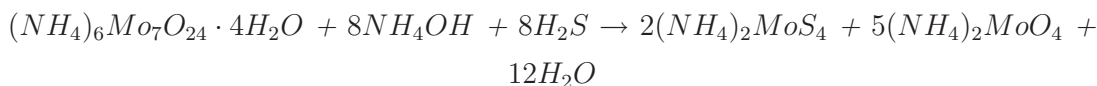
En la segunda etapa el sulfuro de amonio reaccionó con el metatungstato de amonio como se muestra en la siguiente reacción:



El rendimiento de la reacción fue del 50 %.

2.2.2. Síntesis del Tiomolibdato de Amonio $(NH_4)_2MoS_4$

El método de síntesis del Tiomolibdato de Amonio (TMA) es similar al empleado para la síntesis del Tiotungstato de Amonio (TTA). Una solución conteniendo hidróxido de amonio, agua y heptamolibdato de amonio³ fue preparada mediante burbujeo de H_2S . El burbujeo se realizó a temperatura ambiente, con tiempo necesario (aproximadamente 2 horas) para la formación y precipitación de los cristales de la tiosal de color rojo. La reacción química que tuvo lugar se muestra a continuación:



El rendimiento de la reacción fue del 80 %.

² 70ml de NH_4OH , 100 ml de H_2O y 20 gr de $(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot H_2O$

³ 150ml de NH_4OH , 45ml de H_2O y 15 gr de heptamolibdato de amonio

2.3. Preparación de los catalizadores soportados

2.3.1. Impregnación de las especies sobre el soporte

Cada uno de los precursores, TTA y TMA, así como también el nitrato de níquel $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$, fueron disueltos por separado en agua. Posteriormente estas tres soluciones se mezclaron para formar una solución oscura. Esta solución fué impregnada en cada uno de los soportes en varias etapas manteniendo la relación $Ni/Ni+(W+Mo)$ igual a 0.5 y 18 % en peso de (W+Mo). Después de cada etapa de impregnación se realizó un secado a 120°C durante dos horas.

2.3.2. Activación de los catalizadores soportados

Una vez impregnado el soporte con los precursores, se procedió a tratarlos térmicamente primero bajo flujo de aire a 450°C durante 4 horas con velocidad de calentamiento de 10°C/min. Posteriormente, se realizó la reducción y activación a 400°C durante 4 horas con una velocidad de calentamiento de 4°C/min bajo una mezcla de gases H_2S/H_2 (15 % v/v). Finalmente, el sistema fue enfriado a temperatura ambiente con flujo de nitrógeno para evitar la posible oxidación. Las muestras se almacenaron bajo atmósfera de nitrógeno para su posterior prueba catalítica y caracterización.

Para poder ser identificados con mayor facilidad, cada uno de los catalizadores fue nombrado de acuerdo a la tabla 2.2

Tabla 2.2. Nombre de los catalizadores soportados

Soporte	Catalizador
Ti(0)Al(100)	TTI(0)AL(100)
Ti(10)Al(90)	TTI(10)AL(90)
Ti(20)Al(80)	TTI(20)AL(80)
Ti(30)Al(70)	TTI(30)AL(70)
Ti(40)Al(60)	TTI(40)AL(60)
Ti(50)Al(50)	TTI(50)AL(50)
Ti(100)Al(0)	TTI(100)AL(0)

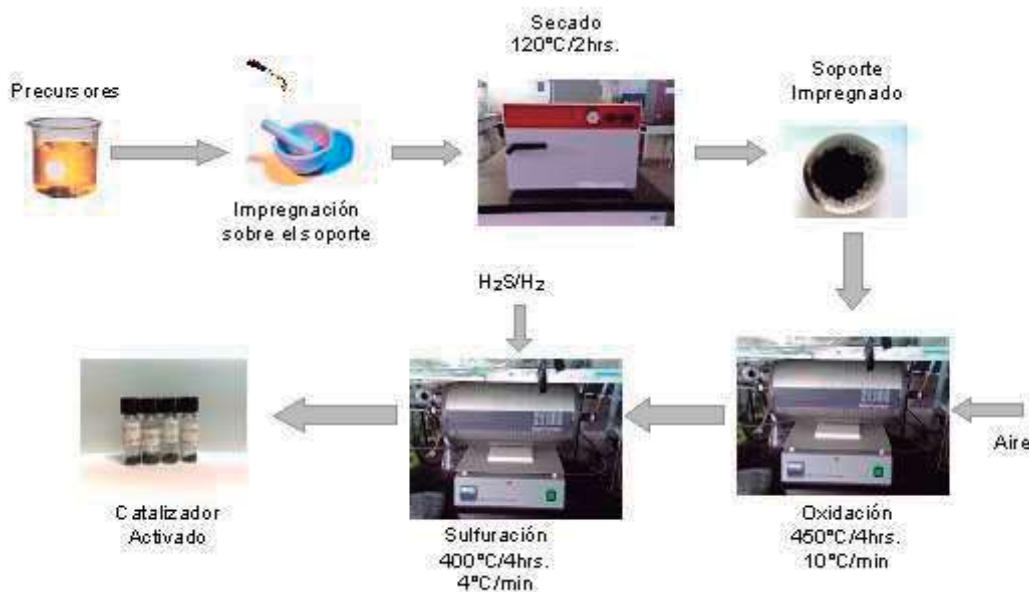


Figura 2.2. Preparación de los Catalizadores

2.4. Evaluación de la actividad catalítica y selectividad en la reacción HDS del DBT

La prueba de actividad catalítica se realizó por medio de la reacción de HDS del DBT, en un reactor por lotes de alta presión y 500 ml, modelo 4575, marca PARR, en el cual se colocaron 0.5 gramos de catalizador adicionando como mezcla reactiva una solución al 5% de DBT (3.3gr) en decalina (75 ml). El sistema fué presurizado con hidrógeno (160psi) y calentado de temperatura ambiente hasta 350°C con velocidad de calentamiento de 10°C/min y agitación mecánica constante de 300 rpm alcanzando la presión de 450 psi. Una vez alcanzadas estas condiciones, el tiempo de reacción fué de 5 horas, con toma de muestras cada media hora. Posteriormente, las muestras fueron analizadas en un cromatógrafo de gases, modelo 4890 con columna empacada de 10 ft. de longitud con fase activa OB17 y tamiz 80-100, marca Hewlett Packard.

Los principales productos de la reacción de HDS del DBT son: bifenilo (BF), el cual se obtiene por la ruta de desulfuración directa (DSD) debido a la ruptura del enlace C-S; tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT) y ciclohexilbenceno (CHB) por la ruta de hidrogenación (HYD). En la Fig. 1.1 se presentan ambas rutas de reacción para la HDS del DBT.



Figura 2.3. Reactor utilizado para la prueba de actividad catalítica

La selectividad de la reacción HYD/DSD se calculó con relación a la concentración de los productos de reacción, de la siguiente manera $((\text{THDBT} + \text{CHB})/\text{BF})$. La reacción fué ajustada a orden cero de acuerdo a resultados reportados por Pecoraro y Chianelli [68] para varios sulfuros de metales de transición en la cual los porcentajes de DBT en función del tiempo son muy cercanos a la linealidad. Debido a esto, la constante de velocidad de reacción está expresada en mol/sgr .

Después de reacción, el catalizador fue separado de la mezcla de reacción, filtrando y lavando con isopropanol para remover los hidrocarburos residuales. Los catalizadores fueron caracterizados antes de reacción en el caso de medición de área superficial por el método BET, distribución y tamaño de poro, isothermas de Adsorción-Desorción de N_2 , microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS). La caracterización por difracción de rayos X se realizó a los catalizadores antes y después de reacción.

2.5. Técnicas de Caracterización

2.5.1. Área Superficial, Distribución y tamaño de poro e Isotermas de Adsorción-Desorción de N_2

Las características físicas de los materiales tales como el área superficial, porosidad, tamaño de poro, volumen de poro y distribución de tamaño de poro son de suma importancia para la actividad y selectividad de una reacción. Por ello resulta necesaria la medición de cada uno de estos parámetros, para la selección de un buen catalizador.

De acuerdo a la IUPAC, los poros se pueden dividir en tres tipos atendiendo a su tamaño:

- Macroporos (diámetro >50 nm, 500 Å)
- Mesoporos (diámetro $2-50$ nm, $20-500$ Å)
- Microporos (diámetro <2 nm, 20 Å)

Existen diferentes métodos para la caracterización de sólidos porosos, entre ellos se encuentran *Estereología*, *Dispersión de la radiación*, *Picnometría*, *Flujo de fluidos*, *Métodos calorimétricos*, *Cromatografía de exclusión de tamaños*, *Adsorción de gases*, entre otros.

La técnica utilizada en este caso para la medición de estos parámetros físicos fué la adsorción de gases. Para ello se utilizó el equipo Quantachrome AUTOSORB NOVA 1000 por medio de adsorción de nitrógeno a -196°C , el cual se basa en el método de Brunauer, Emmett y Teller (BET). Este método maneja que una vez conocida la cantidad de gas adsorbido necesario para formar una monocapa y el área que ocupa una de estas moléculas adsorbidas se puede calcular el área del sólido. La ecuación del método BET queda expresada de la siguiente manera:

$$\frac{1}{v[(P_0/P) - 1]} = \frac{1}{v_m c} \left(\frac{P}{P_0} \right) + \frac{1}{v_m} \quad (2.1)$$

En donde v es el volumen reducido a las condiciones estándar del gas adsorbido a la presión P y temperatura T , P_0 la presión de vapor saturado del adsorbato a la misma

T , v_m el volúmen del gas reducido a las condiciones estándar, adsorbido cuando la superficie se cubre con una capa unimolecular, y c es una constante a una temperatura dada aproximadamente igual a:

$$c = e^{(E_1 - E_L)/RT} \quad (2.2)$$

Aquí E_1 es el calor de adsorción de la primera capa, y E_L es de licuefacción del gas.

Las muestras fueron desgasificadas bajo flujo de argón a 200°C durante 2 horas antes de realizar la adsorción de nitrógeno. La distribución y tamaño de poros fueron obtenidas por la isoterma de desorción siguiendo el método BJH [69].

El área superficial se evalúa de acuerdo a la ec. 2.3:

$$S_{total} = \frac{(v_m NS)}{M} \quad (2.3)$$

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

Existen 6 tipos de isotermas de adsorción de nitrógeno asociadas a las características de los poros de los materiales, las cuales se muestran en la Figura 2.4.

La isoterma del tipo I se caracteriza porque la adsorción se produce a presiones relativas bajas. Este tipo de isoterma es característico de materiales microporosos. La isoterma del tipo II es característica de materiales macroporosos o no porosos, tales como negros de carbón. La isoterma del tipo III ocurre cuando la interacción de adsorbato-adsorbente es baja. Por ejemplo la adsorción de agua en negros de carbón grafitizados. La isoterma del tipo IV es característica de materiales mesoporosos. Presenta un incremento de la cantidad adsorbida importante a presiones relativas intermedias, y ocurre mediante un mecanismo de llenado en multicapas. Este tipo de isoterma al igual que la del tipo III son importantes ya que presentan el fenómeno de histéresis, es decir la isoterma no sigue el mismo camino durante la desorción. La razón de esto es que la evaporación del gas condensado en los poros finos no ocurre tan fácilmente como la condensación, ya que una molécula que se evapora de una superficie curva tiene mayor probabilidad de recondensar comparada con una molécula que se evapora de una superficie plana. Este fenómeno es el que permite la determinación de las distribuciones de tamaño de poro. La isoterma del tipo V, al

igual que la isoterma del tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, pero se diferencia de la anterior en que el tramo final no es asintótico y por último la isoterma del tipo VI, es poco frecuente ya que este tipo de adsorción ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme. Por ejemplo la adsorción de gases nobles en carbón grafitizado [70].

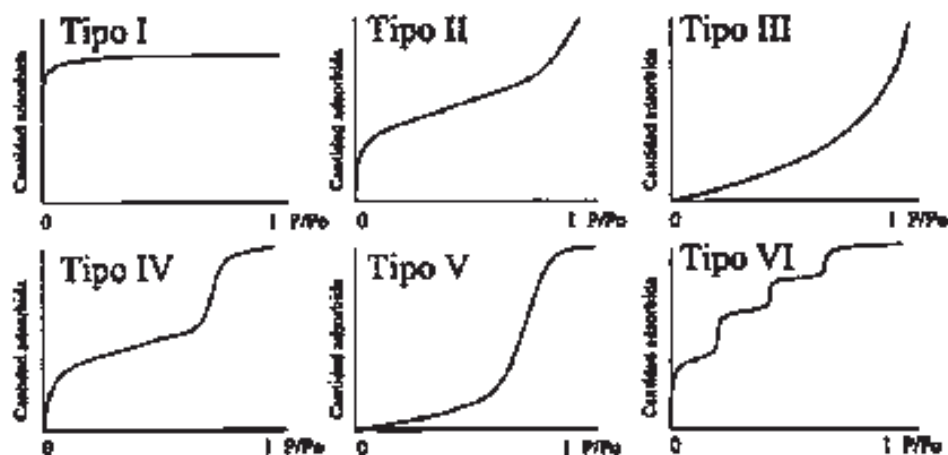


Figura 2.4. Isothermas de adsorción de nitrógeno

2.5.2. Difracción de rayos X (DRX)

Las muestras fueron expuestas a rayos X en un equipo SIEMENS D 5000 con tubo de Cu y filtro de Ni, haciendo un barrido de 0 a 85° en un ángulo de 2θ . El difractograma que se obtiene es característico de cada sustancia, por lo que ésta puede ser identificada comparándola con un archivo de patrones conocidos.

La difracción de rayos X es una técnica muy poderosa para investigar la estructura atómica de los materiales. Para investigar dimensiones atómicas en el intervalo de 0.5 a 50 Å, se requiere una radiación electromagnética cuya energía es característica de la de los rayos X. La técnica consiste en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz incide en diferentes direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos, y por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede

interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la Ley de Bragg,

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d_{hkl}} \quad (2.4)$$

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

Cuando el material es preparado en forma de polvo fino, siempre habrá algunas partículas de polvo cuyos planos (hkl) queden orientados en el ángulo θ adecuado para satisfacer la ley de Bragg. Por lo tanto, se producirá un haz difractado, a un ángulo de 2θ en relación con el haz incidente. En un difractómetro, un detector móvil de rayos X registra los ángulos de 2θ en los cuales se difracta el haz, dando un patrón de difracción característico. Si se conoce la longitud de onda de los rayos X, se pueden determinar los espaciamientos interplanares y, finalmente, conocer la identidad de los planos que causan dicha difracción. Utilizando patrones de difracción se puede identificar las fases cristalinas de cada especie, el tamaño y orientación de los cristales, perfiles de concentración, distribución de átomos en materiales amorfos y multicapas.

2.5.3. Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y Análisis Químico por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS)

Con la finalidad de conocer las características morfológicas de cada uno de los catalizadores, se hizo uso de un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5800LV con filamento de W, se analizaron varios campos a diferentes magnificaciones. La composición superficial del catalizador de manera semicuantitativa, fue determinada por espectroscopía de energía dispersiva (EDS, siglas en inglés), usando el método EDAX CDU Leap Detector, tomando análisis en diferentes zonas.

La técnica de microscopia electrónica de barrido es una técnica capaz de producir imágenes de las propiedades de la superficie de una muestra. Debido a la forma en que las imágenes son creadas, éstas tienen características tridimensionales. La técnica básicamente consiste en hacer incidir un haz de electrones en la muestra, provocando la aparición de diferentes señales, que son captadas por un detector adecuado proporcionando información sobre la naturaleza de la misma. La información que proporciona este tipo de análisis,

puede ser del tipo topográfico como es el caso de la textura y apariencia superficial; morfológico como la forma, el tamaño y arreglo de las partículas y la composición de la muestra.

Por otra parte, el análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva es una técnica empleada para identificar la composición superficial de una muestra basándose en la radiación por rayos X. El detector es un semiconductor, generalmente de silicio con litio. Este semiconductor es polarizado con un voltaje muy alto; cuando los fotones producidos por los rayos X golpean el detector, se genera una señal eléctrica que permite determinar el espectro de energía y de esta forma conocer la composición de la muestra.

EQUIPO Y REACTIVOS UTILIZADOS**REACTIVOS USADOS**

Reactivo	Formula	P.M.	%Pureza	Proveedor
Tri-sec-butoxido de Aluminio	$Al[O(CH_3)CHC_2H_5]_3$	246.33	97 %	Aldrich
Butóxido de Titanio IV	$Ti[O(CH_2)_3CH_3]_4$	340.36	97 %	Sigma-Aldrich
Isopropanol	C_3H_7OH	60.10	99.9 %	J.T. Baker
Alcohol etílico	C_2H_5OH	46.06	99.6 %	J.T.Baker
Agua Destilada	H_2O	18.0		
Ácido Nítrico	HNO_3	63.01		Merck
Metatungstato de Amonio	$(NH_4)_6W_{12}O_{39} \cdot H_2O$	2956.3		Aldrich
Molibdato de Amonio	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot H_2O$	1235.86		Baker
Hidróxido de Amonio	(NH_4OH)	35.05	28-30 %	J.T Baker
Tiotungstato de amonio	$(NH_4)_2WS_4$	460.40		
Tiomolibdato de amonio	$(NH_4)_2MoS_4$	260.27		
Dibenzotiofeno	$C_{12}H_8S$	184.26	98 %	Aldrich
Decahidronaftaleno, mezcla cis y trans (Decalina)	$C_{10}H_{18}$	138.25	98 %	Sigma-Aldrich

GASES USADOS: Aire, H_2 , H_2S , He, N_2 .

PREPARACIÓN DE MUESTRAS

- Vasos de precipitados de 250, 100 y 50 ml.
- Matraz Erlenmeyer de 250 ml.
- Pipetas.
- Tubo de Cuarzo.
- Vidrios de Reloj.
- Varillas de vidrio.
- Probeta de 100 ml.
- Termómetro (-10°C a 150°C).
- Crisoles.
- Parrilla con agitador magnético.
- Agitador magnético.
- Estufa.
- Horno tubular programable.
- Pinzas para crisol.
- Soporte Universal.
- Mallas No. 25 y 40.

- ▶ Refrigerador.
- ▶ Prensa.
- ▶ Manguera.
- ▶ Perillas.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSION

En este apartado se presentan los resultados obtenidos durante la experimentación y caracterización de las diferentes muestras preparadas, los cuales son analizados y discutidos. El análisis se realiza de acuerdo al siguiente orden: primeramente se analizan los resultados obtenidos para área superficial, tamaño y distribución de poro e isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno, posteriormente difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido (MEB) y análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS) y finalmente se hace el análisis de actividad catalítica y selectividad obtenidas a través de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

3.1. Caracterización por adsorción de nitrógeno

Las mediciones realizadas fueron: área superficial específica por el método BET, isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno y distribución de tamaño de poro mediante el método BJH antes de la reacción de HDS.

3.1.1. Área Superficial Específica por BET

En la tabla 3.1 se muestran los resultados obtenidos para el área superficial de los catalizadores antes de reacción de HDS del DBT. Como se puede observar los catalizadores que presentan una mayor área superficial son los soportados en óxidos mixtos con concentraciones de óxido de titanio en óxido de aluminio del 10 % y 20 % en peso, con áreas de $173.2 \text{ m}^2/\text{gr}$ y $179.4 \text{ m}^2/\text{gr}$ respectivamente.

Tabla 3.1. Áreas superficiales, Volúmen de Poro y Tamaño promedio de poro de los catalizadores.

Catalizador	Área Superficial (m^2/gr)	Volúmen de Poro (cc/gr)	Tamaño promedio de Poro (Å)
TTI(0)AL(100)	168.2	0.089	36.1
TTI(10)AL(90)	173.2	0.078	35.8
TTI(20)AL(80)	179.4	0.142	46.3
TTI(30)AL(70)	106.3	0.061	35.3
TTI(40)AL(60)	169.2	0.079	46.5
TTI(50)AL(50)	170.6	0.105	36.4
TTI(100)AL(0)	59.2	0.090	61.6

El catalizador que presenta menor área superficial, de acuerdo a lo esperado, es el soportado en titania pura, TTI(100)AL(0) el cual tiene un área superficial específica de $59.2 m^2/gr$, esto coincide con lo reportado en bibliografía, en donde se ha mencionado que la titania pura al ser utilizada como soporte presenta áreas superficiales pequeñas en comparación con las presentadas por la alúmina pura como soporte.

Para poder conocer el efecto que genera el co-impregnar los metales en el soporte, se realizaron las mediciones del área superficial para los soportes con un contenido de titania del 10 y 20 % en peso en óxido de aluminio, los cuales fueron de 206.3 y $210.8 m^2/gr$ respectivamente, con lo cual se observa que al incorporar la fase activa y promotor al soporte, se presenta una disminución de área superficial del catalizador, que es causada por la obstrucción de algunos poros por las especies depositadas. Sin embargo, aún con esto puede considerarse que las áreas superficiales obtenidas son relativamente altas y favorables para HDS.

Al hacer la comparación de las áreas superficiales reportadas por *R. Huirache-Acuña y col.* [55] que corresponden a catalizadores máxicos trimetálicos Ni-W-Mo ($11.3-3.9 m^2/gr$), preparados por medio de la descomposición *ex-situ* de tiosales con respecto a las obtenidas en este trabajo, se encontró un aumento considerable al depositar las especies sobre un soporte llegando a la conclusión de que el utilizar soportes de óxidos mixtos en los catalizadores mejora sus propiedades y la distribución de las especies activas.

Por otro lado, no se aprecia una tendencia clara en el comportamiento del área superficial a medida que se incrementa la cantidad de titanio en el soporte.

3.1.2. Isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno

El comportamiento de las isotermas de adsorción-desorción se encuentra reportado en la Figura 3.1. Generalmente las isotermas de los catalizadores pertenecen a isotermas del tipo IV, que corresponden a materiales mesoporosos, con presiones relativas de aproximadamente 0.4, lo cual es indicio de formación de monocapas y característico de catalizadores soportados. Se puede observar que a cantidades menores de titania (20 y 10 %) en el soporte, el comportamiento de adsorción-desorción es muy similar al catalizador soportado en alúmina pura [TTI(0)AL(100)]; lo cual hace suponer que las características estructurales serán semejantes.

El mayor volumen de adsorción lo presenta el catalizador TTI(20)AL(80), lo cual está directamente relacionado con los resultados de área superficial; y el menor volumen lo presenta el catalizador con titania pura como soporte [TTI(100)AL(0)].

Los cambios de pendiente que se presentan en las curvas de desorción, permiten suponer que el diámetro de la boca del poro del catalizador es menor que el diámetro del poro interno reflejado por las isotermas de adsorción [71, 72], por lo tanto, se puede concluir que todos los catalizadores presentan poros tipo cuello de botella.

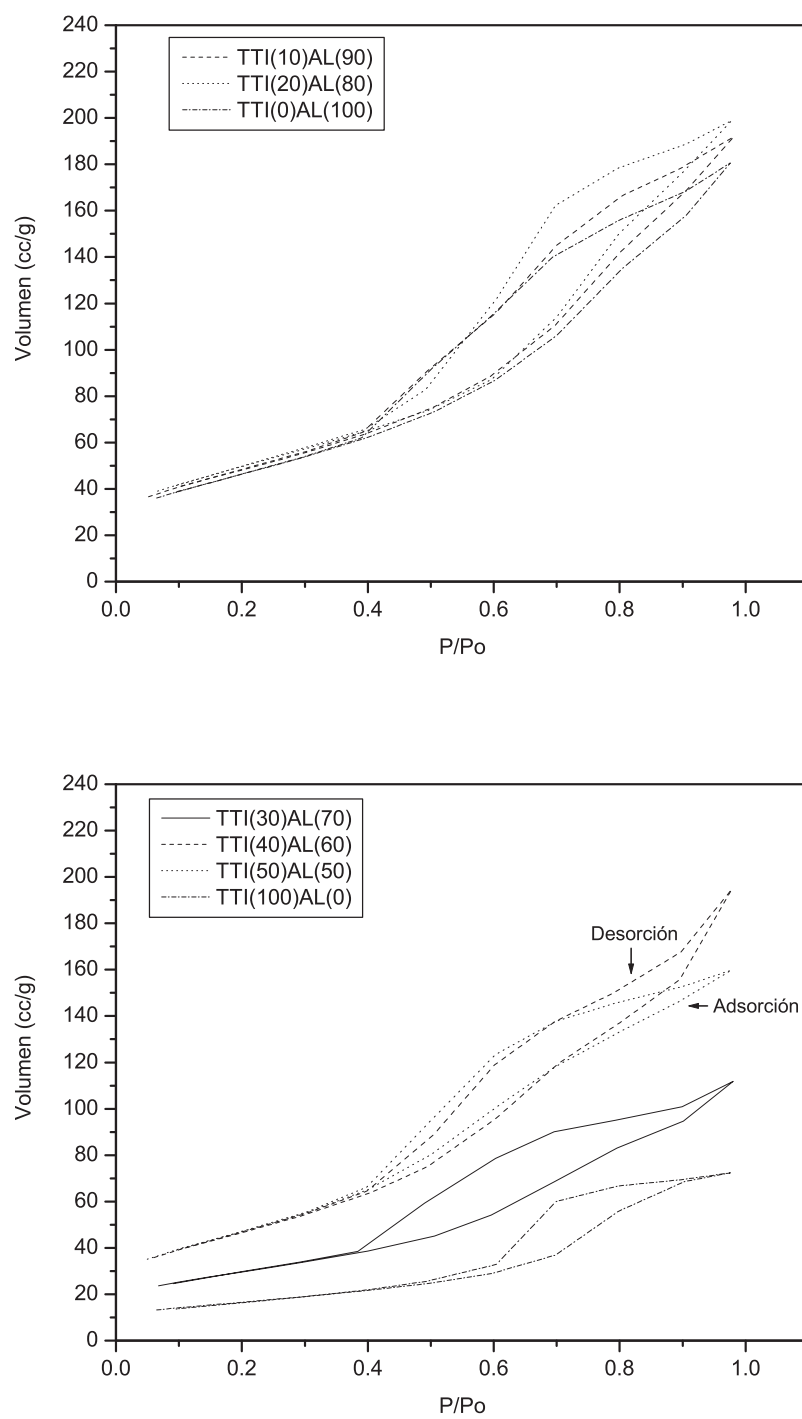


Figura 3.1. Isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno de los catalizadores.

3.1.3. Distribución y Tamaño de diámetro de poro por el método BJH

La Figura 3.2 muestra las distribuciones de diámetro de poro para los catalizadores. El diámetro de poro promedio se encuentra en el rango de 30-90Å para la mayoría de los catalizadores, excepto para el catalizador TTI(100)AL(0), el cual presenta un diámetro de poro más amplio en un rango de 30-150Å. El tamaño promedio de poro se encuentra reportado en la tabla 3.1, así como también el máximo volumen de poro. Debido a las magnitudes del diámetro de poro, estos materiales se encuentran dentro de la clasificación de mesoporosos lo cual coincide con las características presentadas por las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno.

Se puede observar también, que la mayoría de los catalizadores adoptan la configuración de diámetro de poro similar al catalizador soportado con alúmina pura [TTI(0)AL(100)] con tamaño promedio de poro cercano a 40Å. Este diámetro de poro es apropiado para adsorción de la molécula de DBT sin problemas difusionales.

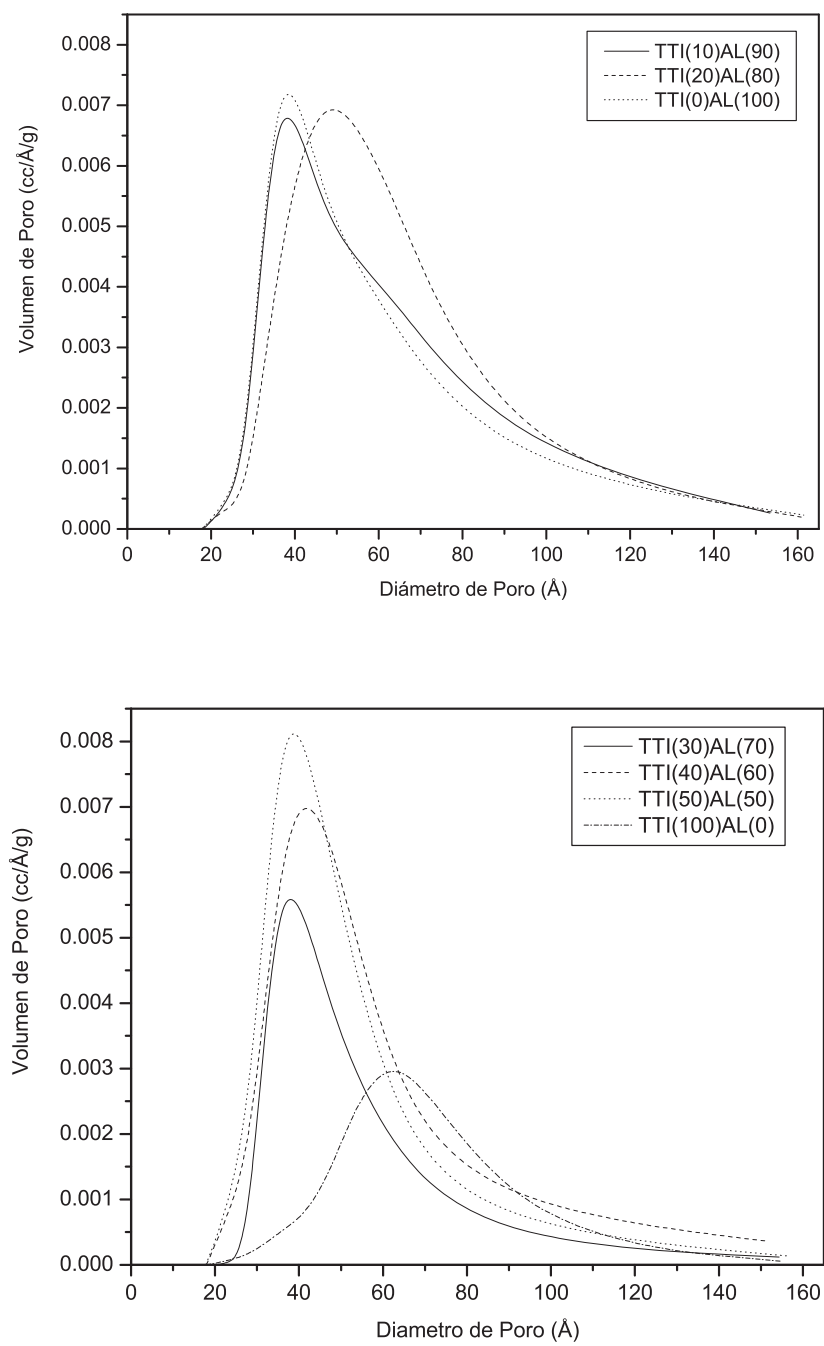


Figura 3.2. Distribución de tamaño de poro de los catalizadores.

3.2. Difracción de rayos X (DRX)

Los patrones de difracción de rayos X se muestran en las Figuras 3.3 y 3.4, la caracterización fué realizada antes y después de reacción de la HDS. Los patrones de difracción muestran que las estructuras de los catalizadores pertenecen a materiales desordenados ó materiales amorfos, lo cual refleja una buena dispersión de la fase activa y promotor sobre los soportes preparados. Además, para la mayoría de los catalizadores no se presenta apilamiento en la dirección (002) (14° de 2θ de la fase WS_2). De acuerdo con el modelo arista-borde propuesto por Daage y Chianelli [73] para un monocristal de MoS_2 , el apilamiento en esta dirección es uno de los factores que determinan la selectividad de un catalizador.

Por esta técnica no fue posible observar segregación de fases de níquel como sulfuros, lo cual indica que la fase activa y promotor se encuentran muy bien dispersos en el soporte de óxido mixto, concluyendo con esto que los óxidos mixtos titania-alúmina resultan ser buenos candidatos para aplicaciones industriales debido a sus buenas propiedades, como es el caso de un alta área superficial que permite una mejor dispersión de las especies y su estabilidad térmica.

El catalizador TTI(100)AL(0), correspondiente al soportado en titania pura, presenta la fase anatasa. Ésta fase es inestable cuando se aplica un tratamiento térmico cambiando de anatasa a rutilo, sin embargo, este catalizador presentó estabilidad térmica aún después de reacción, lo cual es un indicativo de que no ocurrió una redistribución de especies.

En la Figura 3.4 se muestran los patrones de difracción de los catalizadores caracterizados después de haber sido probados en la reacción de HDS del DBT. Se puede observar que todos los catalizadores presentan buena estabilidad mecánica y térmica ya que no se perciben cambios significativos en cuanto a la cristalinidad y redistribución de especies después de reacción. De igual manera ocurre con el catalizador TTI(100)AL(0), lo que lleva a concluir que las condiciones de reacción no modifican la textura del catalizador.

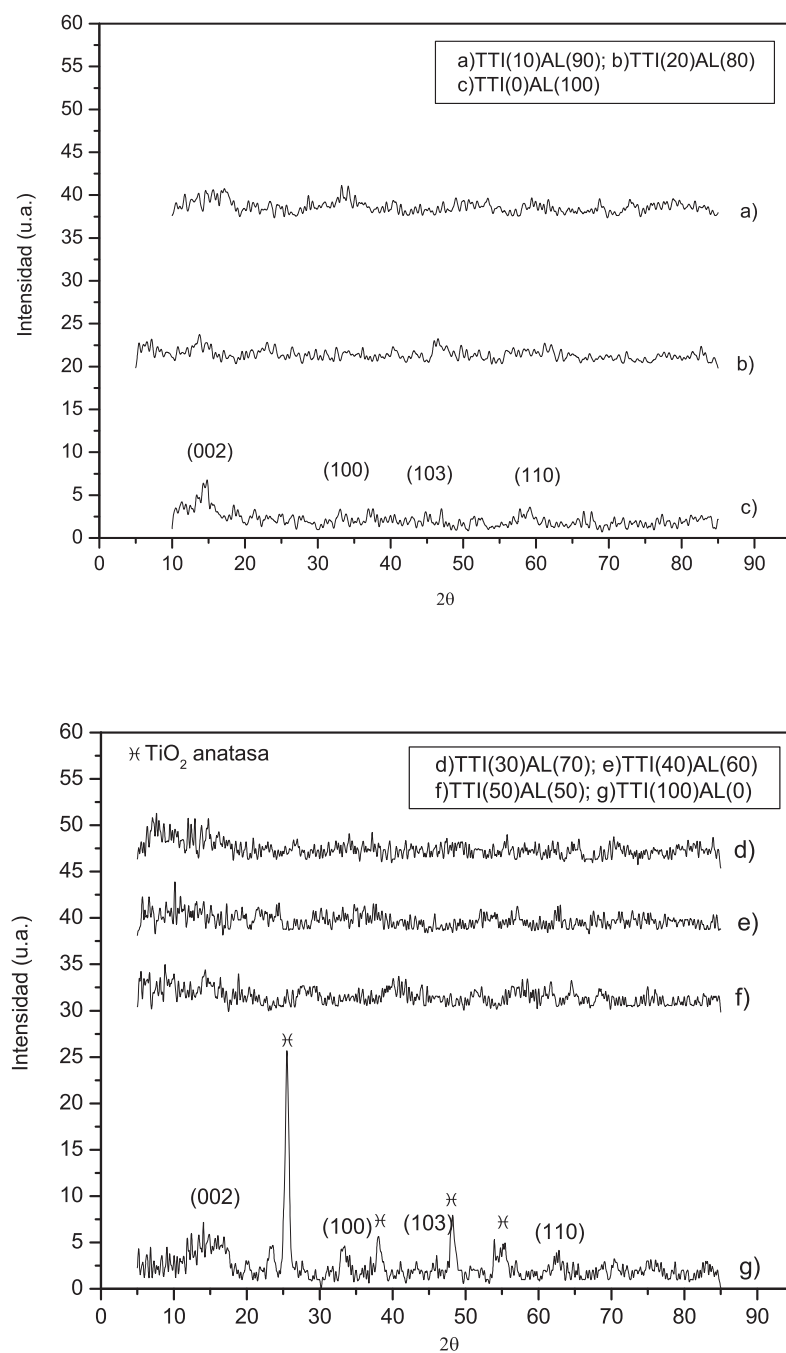


Figura 3.3. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores antes de reacción de HDS.

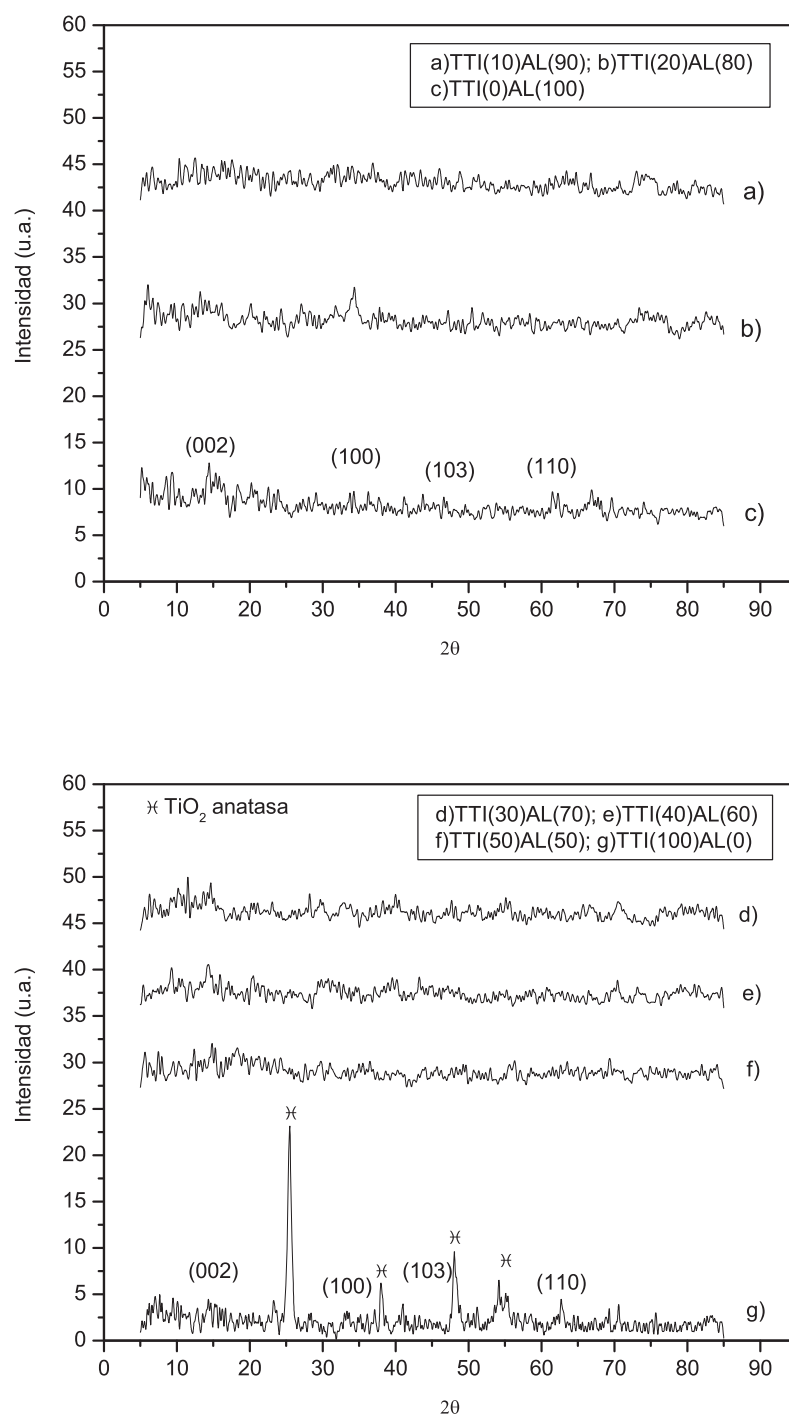


Figura 3.4. Patrones de difracción de rayos X de los catalizadores después de reacción de HDS.

3.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Con el objetivo de estudiar las características morfológicas de los diferentes catalizadores preparados, se hizo uso del microscopio electrónico de barrido. Las micrografías obtenidas se reportan en las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7.

Las micrografías muestran una buena homegeneidad de los catalizadores, en general los materiales se encuentran formados a base de partículas en forma de aglomerados esponjosos, los cuales son característicos de materiales con altas áreas superficiales, con excepción del catalizador soportado con titania pura, el cual presenta una estructura más compacta que va de acuerdo con lo reportado en área superficial, debido a que este catalizador presentó la menor área superficial.

Se puede observar que además de los aglomerados, los catalizadores con un contenido mayor al 20% de titania presentan morfología de fibrillas sobre la superficie de las partículas; estas fibrillas están compuestas principalmente por Ni y S formando fases de sulfuro de níquel, sin embargo, no fué posible observar estas fases en DRX debido a que no presentan un ordenamiento en el catalizador, además de que la masa del catalizador está compuesta principalmente por el soporte.

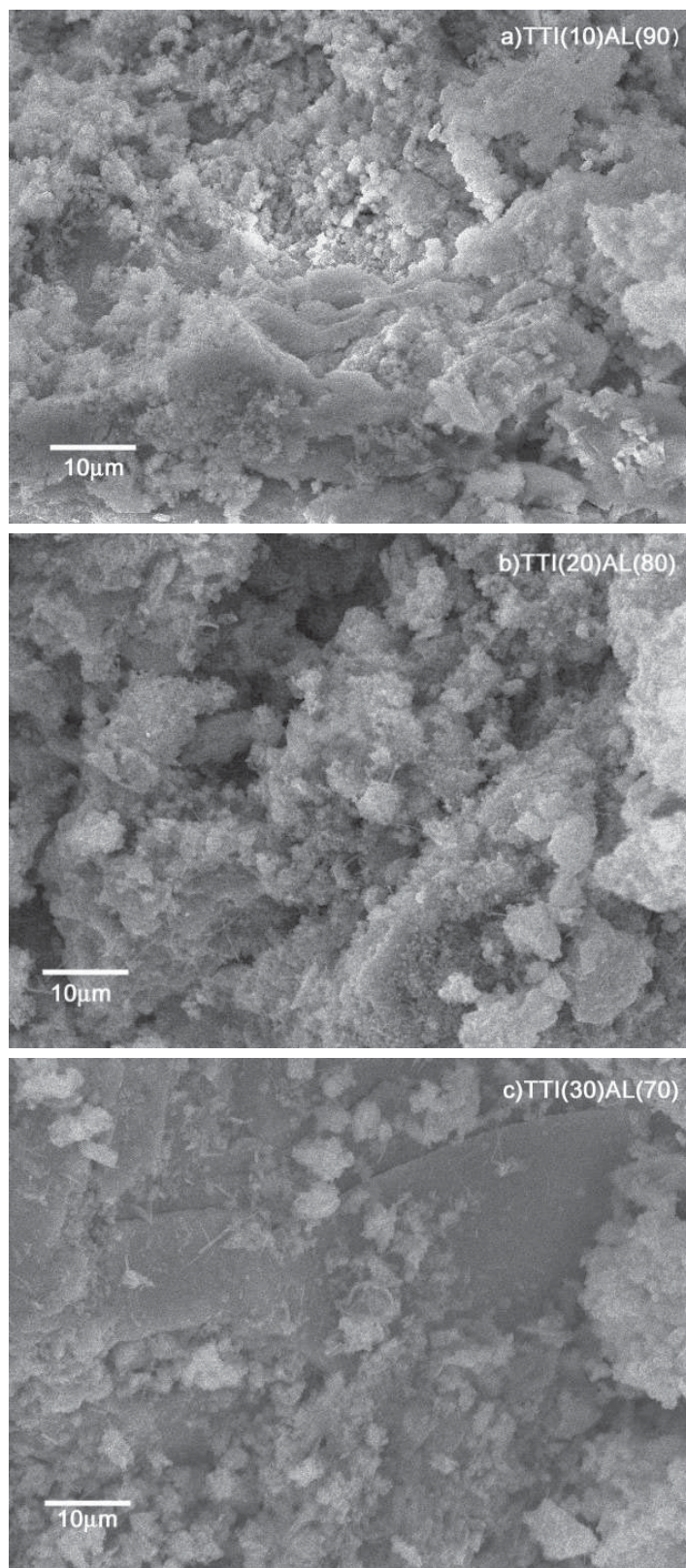


Figura 3.5. Micrografías de MEB de los catalizadores.

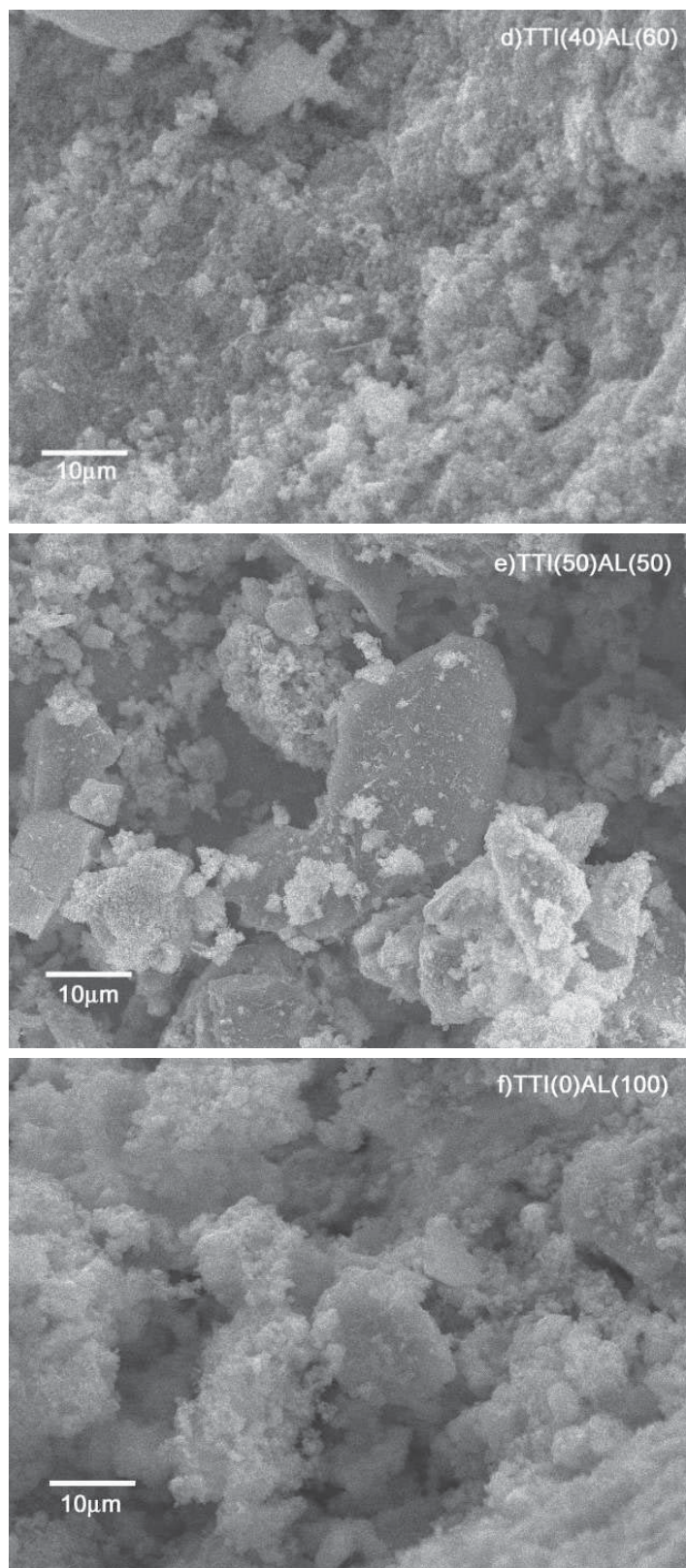


Figura 3.6. Micrografías de MEB de los catalizadores.

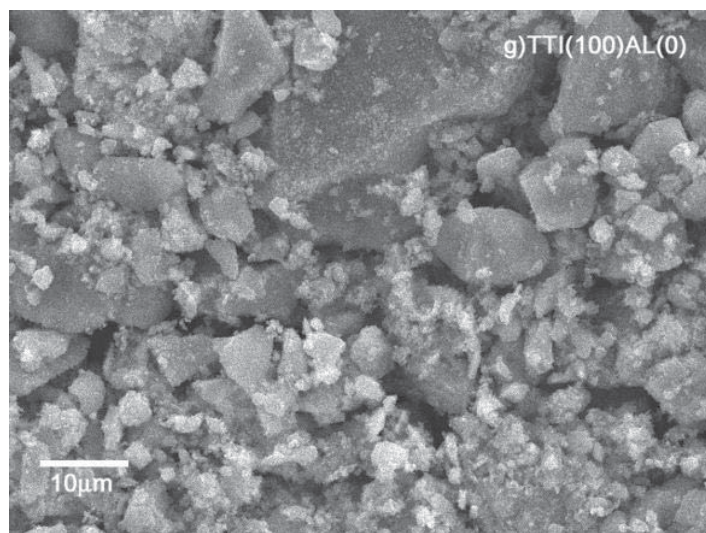


Figura 3.7. Micrografías de MEB de los catalizadores.

3.4. Análisis químico por espectroscopía de energía dispersiva (EDS)

La Tabla 3.2 presenta las relaciones atómicas determinadas mediante el análisis químico por EDS antes de reacción. Debido a que esta técnica es semicuantitativa y puntual, se tomaron análisis de varios puntos de zonas diferentes del catalizador, con el fin de determinar la homogeneidad y dispersión elemental, y calcular un promedio representativo de la composición real.

Tabla 3.2. Relaciones atómicas de los catalizadores determinadas por medio del análisis químico (EDS).

Catalizador	Ni/[Ni+Mo+W]	Al/Ti(Teórico)	Al/Ti(exp.)	(W+Mo)/S
TTI(0)AL(100)	0.4	—	—	0.5
TTI(10)AL(90)	0.4	11.9	10.6	0.5
TTI(20)AL(80)	0.5	5.7	4.7	0.5
TTI(30)AL(70)	0.4	3.5	2.7	0.6
TTI(40)AL(60)	0.3	2.3	1.8	0.5
TTI(50)AL(50)	0.5	1.5	1.2	0.5
TTI(100)AL(0)	0.3	—	—	0.6

Las relaciones atómicas Ni/[Ni+Mo+W] son cercanas al valor teórico esperado de 0.5, con excepción de los catalizadores TTI(40)AL(60) y TTI(100)AL(0) para los cuales este

valor disminuyó en mayor grado. Estas relaciones indican que los catalizadores presentan una buena homogeneidad y distribución de la fase activa y promotor sobre el soporte lo cual coincide con lo reportado en difracción de rayos X.

Las relaciones atómicas de Al/Ti correspondientes a la parte experimental (obtenidas por medio de los resultados de EDS) presentan una ligera disminución con respecto a las teóricas esperadas, aún así las relaciones buscadas de Ti-Al en el soporte se cumplen apropiadamente; lo cual es un indicativo de la alta homogeneidad del soporte obtenido por el proceso Sol-Gel.

De acuerdo al análisis químico realizado no se encontró carbón en los diferentes catalizadores preparados, lo cual sugiere que la temperatura de calcinación del soporte fue la adecuada para eliminar completamente el carbón remanente en el óxido mixto de Al-Ti.

Las relaciones (W+Mo)/S, reflejan el grado de sulfuración del W y Mo, sin embargo no se observa una influencia en el grado de sulfuración a medida que se incrementa la cantidad de titanio. Por otro lado se puede observar que el catalizador TTI(100)AL(0) presenta un mayor grado de sulfuración lo cual está de acuerdo con estudios reportados para catalizadores soportados en titania pura, en donde se ha concluido que un mayor grado de sulfuración del W es obtenido debido a la débil interacción con el TiO_2 , aunque una desventaja que presenta este tipo de soportes es que las partículas de WS_2 son móviles y susceptibles a sinterizarse. El grado de sulfuración está por debajo del estequiométrico (MoS_2 ó WS_2) lo cual coincide con DRX.

La información respecto al oxígeno no es muy representativa puesto que la cantidad obtenida puede provenir en mayor proporción del soporte, por lo cual aunque los porcentajes atómicos obtenidos por la microscopia de EDS son muy altos, no son tomados en cuenta en el análisis.

3.5. Actividad Catalítica y Selectividad

La conversión de DBT después de 5 horas de reacción se encuentra reportada en la Figura 3.8. De acuerdo a estos gráficos se puede observar que el catalizador TTI(0)AL(100)

presentó la mayor conversión de hasta 79.4%. Las conversiones de los catalizadores reportados en este trabajo son más altas comparadas con algunos otros estudios realizados en catalizadores máxicos trimetálicos en donde se han reportado conversiones de hasta 68% [55], lo cual destaca la importancia de soportar las especies en un material de alta área superficial.

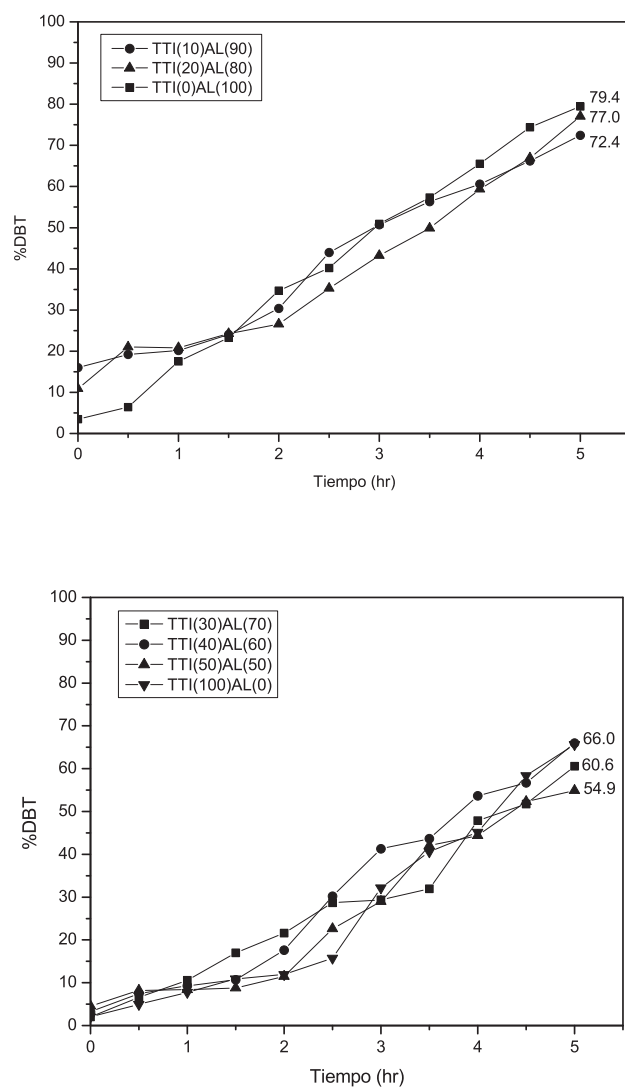


Figura 3.8. Conversión de DBT a 5 horas de reacción.

Se observa que los catalizadores siguen un comportamiento similar en cuanto a la velocidad de reacción hasta llegar a un máximo de conversión de DBT al concluir las 5 horas de reacción, sin embargo no se llega a un equilibrio, por lo que se esperaría que a un mayor tiempo de reacción se conviertan mayores cantidades de DBT.

En la tabla 3.3 se encuentran reportados los productos de reacción y la máxima conversión de DBT alcanzada a 5 horas de reacción para cada uno de los catalizadores. De la cual se puede observar que en general los catalizadores con mayores contenidos de alúmina, presentan mejores grados de conversión de DBT hasta cerca de un 80 %; sin embargo, contenidos menores al 70 % presentan conversiones similares o menores que el catalizador TTI(100)AL(0), por lo que de manera general la presencia de titanio en el soporte influye en la dispersión de las especies.

Tabla 3.3. Conversiones de DBT alcanzadas a 5 horas de reacción y productos de reacción.

Catalizador	Conv.DBT %	BF %	CHB %	THDBT %
TTI(0)AL(100)	79.44	48.71	30.26	0.47
TTI(10)AL(90)	72.42	36.90	34.48	1.04
TTI(20)AL(80)	77.03	39.56	36.32	1.15
TTI(30)AL(70)	60.58	33.48	25.69	1.41
TTI(40)AL(60)	65.97	34.24	30.44	1.29
TTI(50)AL(50)	54.90	33.87	19.41	1.62
TTI(100)AL(0)	65.62	30.44	34.03	1.15

Los productos principales de la reacción de HDS del DBT son bifenilo (BF), el cual se obtiene por la ruta de desulfuración directa (DSD) y el ciclohexilbenceno (CHB) y tetrahidrotribenzotiofeno (THDBT) por la ruta de hidrogenación (HYD). De acuerdo a esto las constantes de velocidad de reacción se calcularon considerando una reacción de orden cero, el gráfico de DBT convertido contra el tiempo se ajustó a una línea recta, para de esta manera calcular el coeficiente de velocidad de reacción de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$k = [Pendiente(\frac{1}{hr}) * (\frac{hr}{3600s}) * (\frac{1mol}{1000mmol}) * 17.9mmolDBT * (\frac{1}{gr_{cat}})] \quad (3.1)$$

en donde 17.9 mmol corresponden a la concentración inicial de DBT.

Debido a que las dos rutas de reacción pueden tomarse como paralelas, la selectividad

se calculó de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\frac{HYD}{DSD} = \frac{([CHB] + [THDBT])}{BF} \quad (3.2)$$

Los valores obtenidos para las actividades y selectividades se encuentran reportados en la tabla 3.4. De la cual se observa que el catalizador que presenta un mayor coeficiente de velocidad de reacción es TTI(0)AL(100), lo cual está relacionado con la capacidad de conversión del catalizador. Además no se observa una tendencia clara en cuanto a la influencia en la velocidad de reacción de la cantidad de titanio contenida en el soporte.

Tabla 3.4. Constantes de actividad catalítica y selectividades de los diferentes catalizadores preparados.

Catalizador	$k * 10^7$ (mol/grs)	HYD/DSD
TTI(0)AL(100)	15.67	0.63
TTI(10)AL(90)	13.43	0.96
TTI(20)AL(80)	14.09	0.95
TTI(30)AL(70)	11.64	0.81
TTI(40)AL(60)	14.73	0.93
TTI(50)AL(50)	13.17	0.62
TTI(100)AL(0)	15.17	1.16

Todos los catalizadores preparados presentan mejores velocidades de reacción comparadas con otros catalizadores comerciales como $NiMo/(Al_2O_3)$ ($k = 12 \times 10^{-7} \text{ mol/gr} * s$) [74].

En cuanto a las selectividades, los resultados obtenidos muestran que la mayoría de los catalizadores tienen preferencia hacia la ruta de desulfuración directa, es decir hacia la formación de BF, aunque este efecto no es muy marcado. El único catalizador que presenta una preferencia hacia la ruta de hidrogenación es el soportado en titania pura. Estos resultados pueden revisarse en la Tabla 3.3, en donde se puede observar que las cantidades producidas de CHB y THDBT por la ruta de hidrogenación son menores que la cantidad producida de BF por la ruta de desulfuración directa, sin embargo esta diferencia es muy pequeña para algunos de los catalizadores como es el caso de TTI(10)AL(90) y TTI(20)AL(80).

La Figura 3.9 muestra el comportamiento que presenta la selectividad durante el tiempo de reacción, de manera general en todas las muestras después de 3 horas de reacción no ocurren cambios significativos en cantidades de productos obtenidos, sin embargo antes

de tres horas de reacción el comportamiento es muy inestable para los catalizadores con contenido de titania mayor al 30 %, lo cual indica que en las primeras horas de reacción ocurre preferencia por la ruta de hidrogenación y posteriormente desulfuración directa.

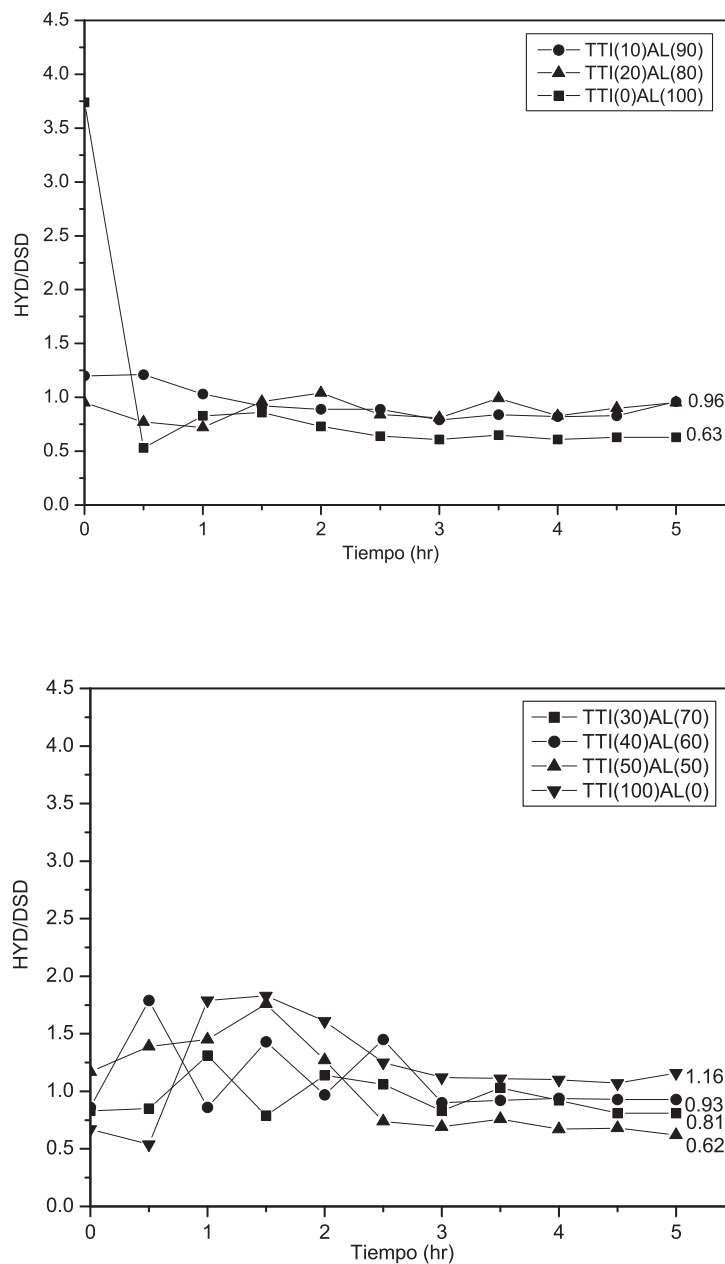


Figura 3.9. Comportamiento de la selectividad durante la reacción de HDS.

Los resultados reportados en esta sección muestran que el uso de soportes de óxidos mixtos en la preparación de catalizadores trimetálicos influyen en las características morfológicas de los mismos así como también en las actividades y selectividades al momento de ser probados en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Estudios realizados en catalizadores con titania como soporte han concluido que un mayor grado de sulfuración del W es obtenido debido a la débil interacción con el TiO_2 [35,48]. La combinación de $TiO_2-Al_2O_3$ conduce a soportes que superan las desventajas de la baja área superficial y poca estabilidad térmica de la titania, así como también la relativamente poca sulfuración de los catalizadores soportados en alúmina [5,75]. Este óxido mixto presenta buena área superficial dependiendo del método de preparación y contenido de titania en el soporte [48,76,77], además se ha sugerido que incrementa la acidez de Lewis favoreciendo la dispersión de Mo o W.

De acuerdo a los resultados obtenidos de la medición de áreas superficiales, se observa que los catalizadores soportados en óxidos mixtos con concentraciones en peso del 10 y 20 % de titania en alúmina son los que presentan las más altas áreas superficiales, a comparación de los soportados en alúmina y titania pura. En general se obtuvieron muy buenos valores de áreas superficiales las cuales se encuentran en un rango de 106.3-179.4 m^2/gr , comparadas con algunos otros estudios realizados utilizando catalizadores másicos trimetálicos Ni-W-Mo [50,55].

Todos los materiales quedan dentro de la clasificación de materiales mesoporosos de acuerdo a los resultados obtenidos por medio de las isotermas de adsorción-desorción de nitrógeno y la medición de la distribución y tamaño de poro. Además se presentan en algunos de ellos dos etapas de desorción y diferentes pendientes lo que indica que se trata de materiales con poro tipo cuello de botella. El mayor volumen de desorción fué presentado por el catalizador TTI(20)AL(80), lo cual coincide con los resultados obtenidos en la medición de áreas superficiales.

De acuerdo a los resultados de XRD, en general todos los catalizadores presentan un desordenamiento cristalino y no se logra observar apilamiento del WS_2 en la dirección (002). La utilización del soporte ayuda a mejorar la dispersión de los metales, generando estructuras con mayor homogeneidad.

En general los catalizadores presentan buena estabilidad antes y después de reacción, de acuerdo a lo reportado por DRX, ya que no se observa cambio significativo y formación de especies. Sin embargo, el catalizador soportado en titania pura, presentó la presencia de especies correspondientes a la fase anatasa, lo que genera poca área superficial. Al agregar alúmina en el soporte, los resultados no muestran la presencia de esta fase lo cual lleva a suponer que este compuesto tiene un efecto benéfico en el catalizador, disminuyendo la cristalinidad de los soportes, obteniéndose así mayor estabilidad, mejores áreas superficiales y homogeneidad de los mismos.

En cuanto a la actividad catalítica, los catalizadores que presentaron las mayores conversiones de DBT fueron TTI(0)AL(100), TTI(20)AL(80) y TTI(10)AL(90). Por lo que existe una relación entre las áreas superficiales y la actividad catalítica. En general las velocidades de reacción alcanzadas son mejores que las reportadas por catalizadores comerciales de $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($k = 12 \times 10^{-7} \text{ mol/gr} \cdot \text{s}$) [74].

Además todos los catalizadores favorecen a la ruta de desulfuración directa, con excepción del catalizador soportado en titania pura, el cual favorece la formación de CHB y THDBT como productos de reacción correspondientes a la ruta de hidrogenación.

Contrario a lo esperado, el catalizador soportado en alúmina pura presenta mejor actividad catalítica y velocidad de reacción que el soportado en titania pura, esto puede deberse a el efecto sinérgico entre la fase activa y el uso de Ni como promotor.

En resumen, se puede seleccionar al catalizador TTI(20)AL(80) como el mejor de todos debido a su alta conversión de DBT, su buena estabilidad térmica, mayor selectividad, su estructura pobremente cristalina, su alta área superficial y su buena homogeneidad y dispersión de la fase activa y promotor en el soporte.

Capítulo 4

CONCLUSIONES

Los catalizadores soportados en óxidos mixtos de $TiO_2-Al_2O_3$ presentan buenas áreas superficiales en un rango de 106.3 a 179.4 m^2/gr , con características pertenecientes a materiales mesoporosos y diámetros de poro entre 30-90 Å.

Todos los materiales presentan estructuras desordenadas y no se aprecia apilamiento en la dirección (002), correspondiente al WS_2 , lo cual sugiere una buena dispersión y homogeneidad de los metales en el soporte. El único catalizador que presentó mayor cristalinidad es el soportado en TiO_2 pura, en el cual se observa la formación de TiO_2 en su fase anatasa antes y después de reacción. Esto es de esperarse debido a la baja estabilidad y área superficial que presentó. Al agregar alúmina al soporte, la formación de la fase anatasa desaparece por lo que las propiedades de los catalizadores son beneficiadas y el titanio se incorpora dentro de la alúmina.

Las relaciones atómicas de $Ni/(Ni+W+Mo)$ resultaron cercanas a la teórica esperada de 0.5, comprobando que el soporte ayuda a obtener una buena dispersión de los metales. Además no se observó segregación de Ni por DRX, aún cuando el análisis de SEM muestra formación de especies de sulfuro de Ni.

En general, la actividad catalítica es muy buena llegando a obtener valores de conversión de hasta un 79 %, que al ser comparados con los valores reportados para catalizadores básicos trimetálicos, sugieren que el uso de un soporte en el catalizador ayuda a mejorar el efecto sinérgico de las especies y el buen desempeño de las mismas en la reacción de HDS.

Se obtuvieron también buenos valores de velocidad de reacción, mejores a las obtenidas

con el uso de catalizadores comerciales como $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$, y selectividades que favorecen a la ruta de desulfuración directa en la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno.

Debido a su alta área superficial ($179.4 \text{ m}^2/\text{gr}$), buena estabilidad térmica, poca cristalinidad, alto grado de conversión (77 % de conversión de DBT), buena velocidad de reacción y selectividad, el catalizador TTI(20)AL(80) puede ser seleccionado como el mejor de todos los catalizadores preparados para ser utilizado en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno.

4.1. Sugerencias para trabajo futuro

Por medio de los resultados obtenidos en este trabajo, se puede sugerir el uso de catalizadores trimetálicos soportados en un óxido mixto cuyas concentraciones sean de 20 % en peso de titania y 80 % en peso de alúmina para ser probados en la reacción de Hidrodesulfuración de Dibenzotiofeno, realizando algunas variaciones en cuanto a las condiciones de reacción.

Resultaría interesante estudiar el efecto que presenta la variación de las concentraciones de los metales en el soporte, ya sea variando las concentraciones de la fase activa W-Mo ó la concentración del promotor Ni, con la finalidad de conocer el efecto sinérgico de estas especies y los beneficios que produce el utilizar un promotor en el catalizador. Debido a que hasta este momento solo se han conseguido probar los beneficios que genera el utilizar un soporte de óxido mixto en el catalizador al producirse materiales con muy buenas áreas superficiales y altas actividades catalíticas.

Se sugiere el realizar variaciones en las temperaturas de sulfuración y oxidación al momento de realizar la activación del catalizador ya que se ha observado que la actividad de los catalizadores depende del método de preparación y activación de los mismos.

También puede resultar interesante el probar los mismos catalizadores preparados en este trabajo, en reacciones de hidrodesnitrogenación (HDN), ya que, de acuerdo a los estudios realizados por Soled y col. [7], con catalizadores máxicos trimetálicos de NiWMo, se ha encontrado que estos generan altas actividades en este tipo de reacciones, por lo tanto

se esperaría que en este caso suceda algo semejante y sobre todo evaluar la influencia de los sitios activos en dicha reacción.

Bibliografía

- [1] Maria Elena Pinzón C., Aritóbulo Centeno, and Sonia A. Giraldo. Nuevos catalizadores para eliminación profunda de azufre de fracciones del petróleo. *Centro de Investigaciones en Catálisis, Universidad de Santander Colombia*, 2001. www.icp.csic.es/cyted/Monografias/Monografias2001/A3-103.html.
- [2] Jesús Blanco y Ricardo Linarte. *Catálisis. Fundamentos y Aplicaciones Industriales*. Ed. Trillas, 1era. edition, 1976.
- [3] O. Weisser and S. Landa. Sulfide catalysts: Their properties and applications. *Pergamon, Oxford*, 1993.
- [4] B. Delmon. *Catal. Letters*, 22:1, 1993.
- [5] J. Ramirez, L. Ruiz-Ramirez, L. Cedeño, V. Harle, M. Vrinat, and M. Breyse. *Appl. Catal. A*, 93:163, 1993.
- [6] J.A. Montoya, P. del Angel, and T. Viveros. *J. Mater. Chem.*, 11:944, 2001.
- [7] S.L. Soled, S. Miseo, R. Krycak, H. Vroman, T.C. Ho, and K. Riley. US patent 6,299,760. *Exxon Research and Eng. Co.*, 2001.
- [8] Sergio Fuentes y Gabriela Díaz. *Catalizadores: ¿La piedra filosofal del siglo XX?* <http://omega.ilce.edu.mx>.
- [9] J.M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*. Ed. CECSA, 1era. edition, 1974.
- [10] R. de la Peña Manrique. *Introducción al análisis ingenieril de los reactores químicos*. Ed. Limusa, 1981.
- [11] J.M. Smith. *Ingeniería de la Cinética Química*. Compañía Editorial Continental, 13a. edition, 2001.

- [12] H. Scott Fogler. *Elementos de Ingeniería de las Reacciones Químicas*. Ed. Pearson Educación, 3era. edition, 2001.
- [13] Lisa C. Klein. Sol-gel process. Ceramics Department, The University of New Jersey 1992. Rutgers.
- [14] T. Klimova, Y. Huerta, M.L. Rojas Cervantes, R.M. Martin Aranda, and J. Ramirez. "Control of porosity and surface area in $TiO_2-Al_2O_3$ mixed oxides supports by means of ammonium carbonate", Preparation of Catalysts VI Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts 1995. p.411.
- [15] David A. Ward and Ko. Edmond I. Preparing catalytic materials by sol-gel method. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 34:421–433, 1995.
- [16] C.J. Brinker and G.W. Scherer. The physics and chemistry of sol-gel processing. *Academic:New York*, 1990.
- [17] <http://omega.ilce.edu.mx:3000/sites/ciencia/volumen2/ciencia3/059/htm/cataliza.htm>.
- [18] <http://www.oni.escuelas.edu.ar/2002/buenos-aires/pertoleo-y-gas/html/hidrod.ht>
- [19] T. Kabe, A. Ishihara, and Weihua Qian. Hydrodesulfurization and hydrodenitrogenation. *Chemistry and Engineering, Kodansha*, 1999.
- [20] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, and B.C. Gates. *AIChE J*, 24:1019, 1978.
- [21] E.E. Donalt. *Adv. Catal.*, 8:39, 1956.
- [22] M. Breyse and al. *Catal. Today*, 4:39, 1988.
- [23] J. Grimbolt, L. Gengembre, and A.J. D'Huysser. *Electron. Spectrosc. Related Phenom.*, 52:485, 1990.
- [24] D. Vermaire and P.V. Berge. *J. Catal.*, 116:309, 1989.
- [25] Molhock P. Scheffer, B. and J.A. Moulijn. *Appl. Catal.*, 46:11, 1989.
- [26] G. Ramis, G. Busca, C. Cristiani, L. Lietti, P. Forzatti, P. Bregani, and F. Langmuir. 8:1744, 1992.

- [27] K.Y.S. Ng and E. Gulari. *J. Catal.*, 92:340, 1985.
- [28] J. Okamoto, A. Maezawa, and T. Imanaka. *J. Catal.*, 120:29, 1989.
- [29] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Díaz, M. Vrinat, M. Breysse, and M. Lacroix. *Appl. Catal.*, 52:211, 1989.
- [30] V.H.J. De Beer, J.G.J. Dahlmans, and J.G.M. Smeets. *Journal of Catalysis*, 42:467, 1976.
- [31] L. Xi-yao, K. Xiao-hong, Y. Xian-chun, Li Hui, T. Min, S. Lian Xia, S. Yahua, and X. Guo-quin. *Research Institute of Petroleum Processing, Beijing*, page 100, 1986.
- [32] H. Topsoe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, N.Y. Topsoe, and E. Pederson. *Ind. Eng. Chem. Fundamentals*, 25:25, 1986.
- [33] P.J. Mangnus, A. Bos, and J.A. Moulijn. *J. Catal.*, 146:437, 1994.
- [34] L. Coulier, G. Kishan, J.A.R. van Veen, and J. Niemantsverdriet. *J. Phys. Chem. B.*, 106:5897, 2002.
- [35] M.J. Vissenberg, Y. van der Meer, E.J.M. Hensen, V.H.J. de Beer, A.M. van der Kraan, R.A. van Santen, and J.A.R. van Veen. *J. Catal.*, 198, 2001.
- [36] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. Van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, and J.A. Moulijn. *J. Catal.*, 196:315, 2000.
- [37] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimbolt, and J.P. Bonelle. *Catal. Today*, 4:57, 1988.
- [38] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, and M. Vrinat. *J. Mol. Catal. A*, 211:179, 2004.
- [39] H.R. Reinhoudt, Y. van der Meer, A.M. van der Kraan, A.D. van Langeveld, and J.A. Moulijn. *Fuel Process Technol.*, 61:43, 1999.
- [40] G. Kishan, L. Coulier, J.A.R. van Veen, and J. W. Niemantsverdriet. *J. Catal.*, 200:194, 2001.
- [41] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, Y. Hirai, A. Nishijima, and Shokubai. *J. Catal.*, 27:404, 1985.

- [42] H. Shimada, T. Sato, Y. Yoshimura, J. Hiraishi, and A. Nishijima. *J. Catal.*, 120:275, 1998.
- [43] A. Nishijima, H. Shimada, T. Sato, T. Yoshimura, and J. Hiraishi. *Polyhedron*, 5:243, 1986.
- [44] K. Segawa, T. Soeya, and D.S. Kim. *Chem. Intermediates*, 15:129, 1991.
- [45] S. Yoshinaka and K. Segawa. *Catal. Today*, 45:293–298, 1998.
- [46] B. Wei, Q. Xin, X.X. Guo, P. Grange, and B. Delmon. *Appl. Catal.*, 63:305, 1990.
- [47] A. Spojakina, S. Damyanova, K. Jiratova, L. Norigueria, and Y.L. Zam. *Proc. XII Simposio Iberoamericano de Catálisis, Brasil*, page 571, 1990.
- [48] J. Ramirez and Aida Gutierrez Alejandre. *Catal. Today*, 43:123, 1998.
- [49] John Vakros and Christos Kordulis. *Appl. Catal. A: General*, 217:287–293, 2001.
- [50] H. Nava, F. Pedraza, and G. Alonso. *Catal. Lett.*, 99:65–71, 2005.
- [51] G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, and J.L. Rico. Activation of tetraalkylammonium thiotungstates for the preparation of Ni-promoted WS_2 catalysts. *Appl. Catal. A: General*, 266:29–40, 2004.
- [52] J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, and G. Alonso. Comparative study of WS_2 on Co(Ni)/ WS_2 HDS catalysts prepared by ex situ/in situ activation of ammonium thioutungstate,. *Catal. Lett.*, 90:71–80, 2003.
- [53] L. Alvarez, J. Espino, J.L. Rico, C. Ornelas, and G. Alonso. Catalizadores para HDS basados en M/ MoS_2 (M=Co,Ni) y soportados en un óxido mixto de aluminio-titanio,. *Revista Mexicana de Física*, 51:110–116, 2005.
- [54] H. Nava, J. Espino, G. Berhault, and G. Alonso. *Appl. Catal. A: General*, 302:177–184, 2006.
- [55] R. Huirache-Acuña, M.A. Albiter, J. Espino, C. Ornelas, G. Alonso-Nuñez, F. Paraguay-Delgado, J.L. Rico, and R. Martínez-Sánchez. *Appl. Catal. A:General*, 304:124–130, 2006.

- [56] A. L. Farragher and P. Cosseein. Proceedings. *5th International Congress on Catalysis*.
- [57] R. J. H. Voorhoeve and J. C. M. Stuiwer. *J. Catal.*, 23:243, 1971.
- [58] M. R. Hilton and P. D. Fleischamer. *J. Mater. Res.*, 5:406, 1990.
- [59] D. H. Galvan, G. Alonso, R. Rangel, M. Del Valle, E. Adem, and S. Fuentes. *J. Catal.*, 189:263, 2000.
- [60] R. R. Chianelli, M. Daage, and M. J. Ledoux. *Adv.Catal.*, 40:77, 1984.
- [61] K. Tanaka. *Adv.Catal.*, 33:99, 1985.
- [62] M. Zdrzil. Recent advances in catalysis over sulphides. *Institute of Chemical Process Fundamentals, Czechoslovak Academy of Sciences*, 165 02, 1988.
- [63] G. C. A Schuit and B. C. Gates. *AIChE Journal*, 19:417, 1973.
- [64] B. Delmon. *ACS. Div. Pet. Chem. Prepr.*, 22:503, 1977.
- [65] M. Karroua, H. K. Matralis, P. Grange, and B. Delmon. *J. Catal.*
- [66] Y. W. Li and B. Delmon. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 112:349, 1997.
- [67] Y. W. Li and B. Delmon. *J. Mol. Catal. A*, 127:163, 1997.
- [68] T. A. Pecoraro and R. R. Chianelli. *J. Catal.*, 67:430, 1981.
- [69] Samuel H. Maron and Carl F. Prutton. *Fundamentos de Fisicoquímica*. Limusa-Noriega Editores, 27 ava. edition, 2001.
- [70] www.uco.es/iq2asqrl/transpadsgases.
- [71] Paul A. Webb and Orr. Analytical methods in fine particle technology. *Micromeritics Instrument Corporation*, 1997.
- [72] Memorias de la primera escuela iberoamericana de preparación, caracterización y escalamiento de catalizadores. Isla de Margarita, Venezuela, Septiembre 2002. XVIII Simposio Iberoamericano de Catálisis.
- [73] R. R. Chianelli and M. Daage. *Advances in Catalysis*, 40, 1994.

- [74] H. Nava, C. Ornelas, A. Aguilar, G. Brhault, S. Fuentes, and G. Alonso. *Catal. Lett.*, 86:257, 2003.
- [75] Z.B. Wei, Q. Xin, and G. Xiang. *Catal. Lett.*, 15:255, 1992.
- [76] J. Ramirez and A. Gutierrez Alejandre. *J. Catal.*, 170:108, 1997.
- [77] M.P. Boruge, A. López-Agudo, E. Olguín, M. Vivrant, L. Cedeño, and J. Ramírez. *Appl. Catal. A: General*, 180:53–61, 1999.