



*México D.F. a 20 de octubre de 2010*

**Efecto del soporte Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
en catalizadores WS<sub>2</sub> y NiWS  
para hidrodesulfuración**

Tesis que presenta  
**M. en I.Q. Jorge Noé Díaz de León Hernández**  
Para obtener el grado de  
**Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor:

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

Co-Asesor externo

**Dr. Michel VRINAT**

1911

1912

1913

1914

1915

1916

El trabajo descrito en esta tesis se realizó en el Laboratorio de Catálisis e Ingeniería de Reacciones para Aplicaciones Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa de la Ciudad de México y en el Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon perteneciente al Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) de Francia.





A mi madre

*María Esther Hernández Flores*



Quiero expresar mi más profundo agradecimiento  
a los miembros del jurado evaluador por su disposición y voluntad para la  
pronta revisión de la tesis  
así como por sus valiosos comentarios  
que me permitieron mejorar el contenido de la misma.

Los doctores:

*Margarita Viniegra Ramírez*

*Gabriel Alonso Nuñez*

*Luis Cedeño Caero*

*José Luis Contreras Larios*

*Michel Vrinat*



### Agradecimientos

Al CONACyT por la beca escolar con número de becario 164288

Al Programa de Cooperación de Posgrado Franco Mexicano 2007-2010.

Dr. José A. de los Reyes Heredia, por su paciencia, los regaños y los viajes.

Dr. Michel VRINAT, por las largas horas de discusión y por haberme recibido en su grupo.

Dra. Gretchen Terry Lapidus Lavine, por su introducción al mundo de la Química de soluciones, sin ella cambiaría sustancialmente el contenido de esta tesis.

Dr. Michel PICQUART y Mme Marlène DANIEL, por la espectroscopía Raman.

Mimoun AOUINE, por la Microscopía Electrónica de transmisión.

Mme Laurence MASSIN, por la XPS.

A Mirza Villarroel y al Dr. Francisco J. Gil Llambias de Chile por los análisis de PCC.

Al Dr. Trino A. Zepeda por sus acertados comentarios y su entusiasta apoyo.

A mi pequeña familia Nizandi, Penelope, Lesli, Valeri, Axel y Victorcito por compartir conmigo toda la historia rumbo a este gran logro.

A Sofía Cabrera por compartir conmigo los momentos felices, las tristezas y todos los demás problemas que surgieron durante la escritura de esta tesis.

7

Al grupo de Catálisis e Ingeniería de Reacciones para Aplicaciones Ambientales de la Universidad Autónoma Metropolitana. [Alex Toriello, Sarita perdón Dra. Sara Núñez, Andres, Jehovani, Alejandra, Carlos (peru), Pepepin ]

Al grupo de Raffinage et valorisations innovantes des hydrocarbures del Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon. [Emmanuel, Gy, Cristophe, Pavel, Chantal, Qynn, Delphine, H. Li, Jerome, Salim, Santiago, Celine, Son, Kim, Dorotheé, Ti-Thao y muy en especial a Mónica por su amistad, las largas charlas y la buena compañía]

A mis amigos Oscar, Argelia, Adrián, Jessica, Neith, Gabriel, Juan y Yerili, Yazmín (la niña del puente), Ana Kachina, Florina Karamel, Ilyduck, Lulu, Citlalli, Lili, Yurivia, Lupita y Victor Lozano por todo su apoyo, los tragos y los buenos momentos.



## Resumen

La génesis de sistemas catalíticos con base en W y NiW para hidrodesulfuración (HDS) profunda no se ha detallado completamente. Se ha publicado que llevar a cabo inclusiones de un aditivo puede conducir cambios en las interacciones del soporte con el W, logrando así una mayor sulfurabilidad y una mayor actividad. En nuestro grupo de investigación (UAM-IRCE Lyon) se ha avanzado en el análisis del efecto del galio. Se probó, por ejemplo, que se lograba un aumento sensible en la actividad cuando se agregaron cantidades no mayores a 5% en peso de galio. En especial para el sistema NiMo se logró un aumento en la actividad cercano al 80% y se propuso que este aumento estaba relacionado con el tipo de coordinación de las especies de galio. Dado que no se ha realizado un análisis específico y sistemático de la génesis de las especies en los sistemas catalíticos W y NiW soportados en materiales modificados por galio, tanto en la fase óxido como en la fase sulfuro este proyecto se enfocara en comprender estos puntos.

Se prepararon soportes con galio como aditivo en el intervalo de 0 a 3% en peso y se utilizó  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial. La  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> impregnada con galio después de la calcinación presentó una ligera disminución del área siendo la más importante cercana al 10% para el soporte Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los resultados de electroforesis mostraron que el punto de carga cero (PCC) disminuye entre 0% y 0.9% de galio, esto podría deberse a que en la superficie de la alúmina se formarían aluminatos sub-superficiales tipo GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PCC= 4), lo que estaría indicando que el Ga interacciona fuertemente con el soporte a cargas muy bajas. Por arriba de 0.9% de galio se pudo ver un aumento progresivo del PCC hasta aproximarse al punto isoeléctrico (PIE) del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9). Los análisis de difracción de rayos X así como la espectroscopía Raman mostraron que no hay cambios estructurales relacionados con la presencia del galio.

La caracterización de los catalizadores W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reveló: mejora en la dispersión así como disminución del tamaño de los politungstos superficiales. Reflectancia difusa indicó aumento en las especies WO<sub>x</sub> de coordinación tetraédrica así como un aumento en la energía de borde con el incremento en el contenido de galio. Espectroscopía Raman indicó aumento de las vibraciones correspondientes a especies O=W=O de coordinación tetraédrica, lo que coincide con los resultados de UV-VIS. La relación de intensidades Raman (O=W=O+W=O)/ W-O-W mostró un incremento considerable de las especies altamente distorsionadas de WO<sub>x</sub> en coordinación tetraédrica y octaédrica. La caracterización de los materiales en fase sulfuro por XPS, señaló una disminución de las especies de WS<sub>2</sub> al incrementarse la cantidad de galio en el soporte. Los resultados de actividad catalítica confirman claramente un efecto positivo del galio en la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT). La velocidad de transformación del DBT sobre los catalizadores mostró en general una mayor actividad con la presencia del galio; así por ejemplo en el catalizador WS<sub>2</sub>/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el incremento de actividad fue de casi 3 veces con respecto al catalizador libre de galio. Se encontró un cierto paralelismo del comportamiento obtenido en las pruebas de actividad y la relación Raman calculada. Esto sugirió una relación entre especies mejor dispersas de WO<sub>x</sub> superficiales y especies más activas en los catalizadores WS<sub>2</sub>.

El efecto del galio sobre los catalizadores NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se investigó en la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La actividad de los materiales en ambas reacciones se incrementó con el contenido de galio casi de manera lineal hasta alcanzar un valor máximo en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Agregar mayores cantidades de galio produjo una disminución del efecto positivo del galio. La selectividad en la reacción de HDS de DBT no mostró variaciones importantes con el contenido de galio, para el caso de la HDS de 4,6 DMDBT la relación de selectividades  $S_{DDS}/S_{HYD}$  mostró un comportamiento similar a la actividad. La relación  $S_{DDS}/S_{HYD}$  aumenta con el contenido de galio hasta el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> luego disminuye. Los cambios en la interacción del soporte con las especies del promotor Ni, derivaron de la afinidad del galio con la superficie; especialmente en el caso de las especies octaédricas de Ni<sup>2+</sup> mismas que han sido relacionadas con la formación de la fase NiWS. UV-vis, Raman y TPR soportan lo anterior ya que mostraron aumentos considerables de la cantidad de estas especies en la superficie de los catalizadores con galio. En el análisis por espectroscopía fotoelectronica de rayos X (XPS) se propuso incluir la especie W<sup>5+</sup> proveniente de los oxisulfuros para realizar la descomposición de la zona de emisión del W 4f. Para realizar la descomposición de la zona de emisión del Ni 2p se propuso una metodología en la cual se incluye a la especie NiWS. Por otra parte, se encontró una disminución del grado de sulfuración (especies W<sup>4+</sup>) con la presencia del galio y un aumento en la cantidad de Ni participando en la fase NiWS en el estudio de XPS. El análisis por HRTEM mostró una disminución en la longitud promedio de las laminillas de WS<sub>2</sub> así como un menor apilamiento con la presencia del galio. Los resultados de la caracterización coinciden en un incremento considerable de la dispersión de las especies WS<sub>2</sub> así como de la cantidad superficial de Ni lo que justificaría entre otras cosas el aumento en la actividad observado.

- 10 Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales NiW preparados a pH 7.3 en la HDS de 4,6-DMDBT mostró al menos un 20% menos actividad que la serie preparada a pH 3.4. En este caso la ruta de hidrogenación aumenta con el contenido de galio. El análisis de la variación de temperatura de sulfuración se investigó en los materiales NiW de la serie preparada a pH 3.4. Los resultados de la transformación del 4,6DMDBT revelaron que el máximo de actividad se alcanza activando el catalizador a 350°C con dimetil disulfuro (DMDS). El activar el catalizador a esta temperatura proporcionó hasta 75% más actividad a temperaturas de reacción de 280°C. La caracterización por XPS de los materiales sulfurados con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S mostró que el grado de sulfuración del W alcanza su máximo valor (60%) a 450°C. No obstante, la descomposición de la región de emisión del Ni2p reveló que la mayor cantidad de fase NiWS se obtiene al sulfurar a 400°C. La isomerización de o-xileno mostró que no existe modificación de la acidez en los catalizadores de la serie NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado sulfuro provocada por la presencia de galio. Por último, se realizó la reacción de HDS de una carga de diesel con 9240 ppm de S con los materiales NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un catalizador NiW-Pro-HR352 industrial de referencia. El catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó 14% más actividad que el catalizador NiW-Pro-HR352 y 44% más que el catalizador NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por átomo de W a 300°C.

## Índice

Resumen	9
Índice	11
<b>Capítulo I Análisis bibliográfico y objetivos</b>	15
1.1 Introducción	17
1.2 Estado del arte	19
1.2.1 Estructura y fase activa	20
1.2.2 Óxidos precursores	23
1.2.3 Participación del galio en la modificación de la alúmina.	27
1.2.4 Catalizadores sulfuros de NiW en la HDS	32
1.2.5 Conclusiones	36
1.2.6 Hipótesis	37
1.2.7 Objetivos	37
1.2.7.1 Objetivo General	38
1.2.7.2 Objetivos particulares	38
Bibliografía	39
<b>Capítulo II Técnicas experimentales</b>	43
2.1 Preparación de los materiales	45
2.1.1 Preparación de los soportes	45
2.1.2 Preparación de los catalizadores.	45
2.2 Activación del óxido precursor	47
2.3 Evaluación catalítica	47
2.3.1 Evaluación en reactor por lotes	47
2.3.1.1 Análisis cromatográfico de compuestos presentes en la HDS de DBT	49
2.3.2 Evaluación en Micro-reactor trifásico	51
2.3.2.1 Análisis de compuestos en la HDS de 4,6 DM-DBT	53
2.3.2.2. Análisis de compuestos presentes en la HDS de O-Xileno	55
2.4 Técnicas de caracterización	57
2.4.1 Análisis químicos elementales por emisión atómica	57
2.4.2 Propiedades texturales por Fisisorción de N <sub>2</sub>	57
2.4.3 Difracción de Rayos X (DRX)	57
2.4.4 Espectroscopía de Reflectancia Difusa UV-Vis	59
2.4.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	60
2.4.6 Espectrofotometría Raman	64
2.4.7 Migración electroforética (Potencial zeta)	64
2.4.8 Microscopía electrónica de transmisión.	65
2.4.8.1 Análisis de la morfología.	66
Bibliografía	67
<b>Capítulo III Caracterización de los soportes: Efecto del Ga en las propiedades de la <math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	69

3.1 Preparación de soportes.	71
3.2 Estudio de las soluciones acuosas para impregnación de la alúmina	72
3.3 Fisisorción de N <sub>2</sub> y análisis químicos	74
3.4 Migración electroforética (Potencial zeta)	75
3.5 Difracción de rayos X (DRX)	78
3.6 Espectroscopía Raman	79
3.7 Discusión	81
3.8 Conclusión	82
Bibliografía	83
<b>Capítulo IV Efecto del Galio como aditivo en catalizadores de W/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	85
4.1 Caracterización de los catalizadores	87
4.1.1 Especiación e impregnación	87
4.1.2 Análisis químicos de los catalizadores WO <sub>x</sub> /Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	89
4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis (DRS)	89
4.1.4 Espectroscopía Raman WO <sub>x</sub> /Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94
4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de materiales WS <sub>2</sub> /Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100
4.2 Actividad catalítica de materiales WS <sub>2</sub> /Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	105
4.3 Discusión	107
4.4 Conclusión	109
Bibliografía	110
<b>Capítulo V Efecto del Galio como aditivo en catalizadores de NiW/<math>\gamma</math>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	111
5.1. Caracterización de los catalizadores	113
5.1.1 Especiación e impregnación del Níquel	113
5.1.2 Análisis químicos de los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	114
5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	115
5.1.4 Espectroscopía Raman de catalizadores promovidos NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	118
5.1.5 Difracción de rayos X en materiales Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	121
5.1.6 Análisis de reducción a temperatura programada catalizadores Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	123
5.1.7 Espectroscopía Raman de catalizadores Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	125
5.1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	127
5.1.8.1 Espectros XPS en la región de emisión del W4f.	127
5.1.8.2 Espectros XPS en la región de emisión del Ni2p.	129
5.1.9 Microscopía electrónica de transmisión en catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	136
5.2 Actividad catalítica de materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140
5.2.1 Hidrodesulfuración del DBT en reactor por lotes.	140
5.2.2 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en reactor continuo trifásico	142
5.3 Discusión	144
5.4 Conclusión	152

Bibliografía	154
<b>Capítulo VI Estudio de variación de parámetros</b>	157
6.1 HDS del 4,6-DMDBT en reactor continuo trifásico serie NiWpH7.4/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	159
6.2 Estudio de la variación de la T de sulfuración (T <sub>s</sub> ).	162
6.2.1 Variación de T <sub>s</sub> en la HDS de 4,6-DMDBT, catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	162
6.2.2 Variación de T <sub>s</sub> análisis por XPS, catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	164
6.3 Actividad catalítica de los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . en la reacción de isomerización de o-xileno.	165
6.4 Actividad catalítica en una carga real de diesel.	166
6.5 Discusión	167
6.6 Conclusión	170
Bibliografía	171
<b>Capítulo VII discusión general, conclusiones y perspectivas</b>	173
7.1 Discusión general.	175
7.2 Conclusiones	178
7.3 Perspectivas	180
Bibliografía	181
<b>Artículos y participaciones en congresos derivados de esta tesis.</b>	183
<b>Apéndice A</b>	187
<b>Apéndice B</b>	191
<b>Apéndice C</b>	199



***Capítulo I***

***Análisis bibliográfico***

***y***

***objetivos***



## Capítulo I

### 1. Análisis bibliográfico y objetivos

#### 1.1. Introducción

Los procesos de refinación de crudo se han desarrollado con el objetivo primordial de producir combustibles tales como la gasolina, el diesel y la turbosina. Estos procesos han ido evolucionando según las necesidades del momento las cuales dependen, entre otras cosas, de la cantidad a producir, la disponibilidad del crudo, las normas ambientales, así como de los costos de producción. En nuestro caso el área de interés se concentra en el hidrotratamiento catalítico (HDT) que es un proceso donde el hidrógeno reacciona con los distintos cortes petroleros en presencia de un catalizador. Los procesos de HDT son variados pero tienen objetivos específicos. Los procesos de hidropurificación (HP) tienen como propósito la eliminación de moléculas indeseables sin alterar el peso molecular promedio de la carga. Entre los procesos de HP se encuentran la hidrosulfuración (HDS), la hidrosnitrogenación (HDN) y la hidrosmetalización (HDM) donde se eliminan respectivamente azufre, nitrógeno y metales tales como Ni y V. El procesamiento de cada corte requiere de diferentes condiciones de operación y catalizadores con algunas propiedades específicas. Asimismo, son procesos complejos ya que en los diferentes cortes existe una gran variedad de heteroátomos en las moléculas de hidrocarburos como el azufre, oxígeno, metales y nitrógeno. Algunos de estos compuestos en los combustibles como el diesel y la gasolina al ser utilizados generan óxidos ( $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ , etc.) que son severos contaminantes del medio ambiente. De ahí, el creciente interés de los organismos gubernamentales en disminuir drásticamente los niveles de compuestos azufrados y nitrogenados permitidos en los combustibles.

Por otro lado en México, tenemos diversos tipos de petróleo, destacan el crudo ligero (Olmeca), intermedio (Itsmo) y el pesado (Maya), de los cuales este último es el más abundante en las reservas; mismo que llega a tener hasta un 3.6% en peso de compuestos azufrados y 3600 ppm de compuestos nitrogenados. En nuestro país, las normas ecológicas

pasaron de 500 ppm de S en 2005 a 15 ppm de S para el diesel y hasta las 50 ppm de S para los dos tipos de gasolinas (Magna y Premium). En el caso del diesel éste cumple con la norma mexicana <sup>[1]</sup>. Sin embargo, alcanzar estos niveles a futuro puede convertirse en un severo problema para las unidades de HDT ya que en estos momentos el proceso de hidrodesulfuración profunda (eliminación de compuestos refractarios) se lleva a cabo en condiciones de operación severas (temperatura (T) de entre 250°C y hasta 423°C y presiones (P) de entre 45 y hasta 65 atmósferas). Debido a esta problemática el desarrollo e investigación de los procesos de HDS posee gran interés. De hecho en gran parte de la Unión Americana y Europa sólo se permiten entre 10 y 15 ppm de azufre en el diesel <sup>[2]</sup>. Para lograr que en el futuro se continúe cumpliendo con los niveles, en las refinerías se tienen varias opciones, entre las que destaca la modificación de los catalizadores empleados. No obstante, el desarrollo de nuevos materiales puede llevar mucho tiempo, ya que las variables que influyen en su preparación pueden llegar a ser numerosas. A la fecha, mejoras en el soporte típico ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), modificación de las fases activas y búsqueda de parámetros de optimización han sido las líneas de investigación más importantes. En adición, existen retos específicos que un nuevo catalizador para HDS debe cumplir, pues los compuestos que quedan después de la HDS normal son refractarios (alquil dibenzotiofenos) y se encuentran en bajas concentraciones (<500 ppm de S). Además, la presencia de compuestos nitrogenados inhibe las propiedades catalíticas de los materiales <sup>[3]</sup>. Bajo este panorama el sistema formado con níquel (Ni) y tungsteno (W) ha presentado excelentes propiedades catalíticas en la hidrogenación (HID) y en la hidrodesnitrogenación (HDN)<sup>[4,5]</sup>. Por otra parte, dentro de este contexto numerosos elementos (I, Cl, F, B, P, As, Cs, Na, Mg, Ga, Li, K, Rb, Zn, Ti, Si, etc.) y compuestos han sido introducidos en los catalizadores para intentar mejorar su actividad y/o selectividad <sup>[3,6]</sup>. Estos aditivos se han usado para modificar la alúmina cambiando sus propiedades y/o la forma en la que interaccionan con los metales depositados, entre otros propósitos. No obstante, los resultados dependen de la manera de agregar ese aditivo en el catalizador <sup>[6]</sup> y de sus propiedades químicas.

En especial, para el catalizador NiW una modificación del soporte podría disminuir la fuerza de los enlaces W-O-Al ya que se ha demostrado que son más fuertes y estables que los enlaces Mo-O-Al lo que provoca que el proceso de formación de la fase sulfuro sea más difícil<sup>[7]</sup>, como se discutirá más adelante.

Los estudios con aditivos tales como el fósforo, fluor o Ga han mostrado que se pueden modificar las interacciones del soporte con el W logrando una mayor sulfuración, una mayor actividad e incluso una mayor promoción por parte del Ni<sup>[8-11]</sup>. Para explicar esto algunos autores coinciden en que el efecto de un aditivo se refleja directamente en la relación entre especies tetraédricas y octaédricas del Ni ( $Ni_t^{2+} / Ni_o^{2+}$ ); probablemente porque se estaría evitando que migre hacia la red de la alúmina, impidiendo la formación de aluminatos de níquel ( $NiAl_2O_4$ ) dejando una mayor cantidad de Ni disponible para realizar la promoción de la fase sulfuro<sup>[11-13]</sup>.

## 1.2. Estado del arte

19

Algunos sistemas catalíticos como el cobalto-molibdeno (CoMo), níquel-molibdeno (NiMo) y en menor escala el NiW<sup>[3,6]</sup> han sido utilizados tradicionalmente en los procesos de HDS, pero estos sistemas presentan diferencias en las rutas de reacción (selectividad) cuando se aplican a la misma reacción. Esto ha permitido que su uso se aplique para casos bien definidos, por ejemplo los catalizadores de CoMo son altamente efectivos en la HDS típica, ya que sus propiedades llevan a las moléculas por la ruta de DSD, la cual se promueve por el efecto del Co sobre la fase MoS. Para procesos específicos como la (HDN) y la hidrodesulfuración profunda (DHDS) el sistema NiW presenta alta actividad<sup>[4,5]</sup>, es estable en condiciones de operación severas y en general no produce hidrocrqueo (HC). En adición si podemos soportarlo en materiales de masa y volumen equivalentes a los utilizados en los reactores existentes, entonces el sistema NiW representa un nicho de oportunidad.

### 1.2.1. Estructura y fase activa

Los sistemas catalíticos CoMo, NiMo y NiW usados en hidrodesulfuración son óxidos del metal  $\text{NiO}_x$ ,  $\text{CoO}_x$ ,  $\text{MoO}_x$ ,  $\text{WO}_x$  soportados generalmente en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Estos se transforman a sulfuros por medio de tratamientos térmicos ( $\sim 400^\circ\text{C}$ ) con mezclas azufradas de manera industrial, mientras que a nivel laboratorio se utiliza generalmente una mezcla de  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$  al 10%<sup>[14,15]</sup>. Los catalizadores de CoMo y NiMo se sulfuran casi por completo bajo las condiciones antes mencionadas, pero el W presenta interacciones con la alúmina más fuertes que el Mo<sup>[16,17]</sup> por lo que bajo los mismos tratamientos sólo se sulfura entre un 50 y 60% del metal disponible<sup>[11,17]</sup>.

Para tratar de comprender el funcionamiento de estos materiales se han presentado algunos modelos de las fases activas responsables de la actividad así como las interacciones de estas con el soporte<sup>[18,19]</sup>. Uno de los modelos que cuenta con más aceptación, es el propuesto por Topsoe et al.<sup>[6]</sup> llamado modelo CoMoS. Este modelo propone la formación de laminillas del tipo S-Mo-S (S-W-S) en donde los átomos de promotor se localizarían en los bordes de estas estructuras. La Fig 1.1 presenta un esquema del catalizador CoMo sulfurado en donde se pueden apreciar diferentes especies, los cubos representan cristales de sulfuro de cobalto ( $\text{Co}_9\text{S}_8$  o  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ ) aislados de la fase activa S-Mo-S. En la literatura se ha reconocido que el Co o Ni que forma este tipo de sulfuros no participa en la promoción de la fase  $\text{MoS}_2$ . Asimismo, algunos átomos de promotor ( $\text{Ni}^{2+}$  o  $\text{Co}^{3+}$ ) se encuentran sobre y dentro del soporte debido a una posible migración a los sitios deficientes de catión  $\text{Al}^{2+}$  (generalmente tetraédricos) lo que disminuye la cantidad de átomos disponibles para decorar las laminillas de sulfuro metálico<sup>[6,20]</sup>. En adición estos átomos de promotor después del tratamiento térmico inicial pueden formar aluminatos de cobalto o níquel  $\text{Co}(\text{Ni})\text{Al}_2\text{O}_4$ . Asimismo, en la Fig. 1.1 se pueden observar laminillas de  $\text{MoS}_2$  ( $\text{WS}_2$ ) sin átomos de promotor y laminillas con átomos de promotor en los bordes y esquinas de la estructura formando la fase Co-Mo-S ( $\text{NiMoS}$ ,  $\text{NiWS}$  serían equivalentes ver Apéndice B)<sup>[6, 21]</sup>. La fase sulfuro puede presentar distintas morfologías y variaciones en su apilamiento. El modelo Co-Mo-S<sup>[18-21]</sup> propone que a

las laminillas de  $\text{MoS}_2$  fuertemente enlazadas con el soporte por el plano basal se les clasifique como especies de **tipo I**, mientras que a las laminillas que se encuentran apiladas y forman aglomerados con una menor interacción con el soporte, se les llame de **tipo II**. Bajo este esquema, las estructuras de **tipo I** tendrán una menor cantidad de bordes y esquinas disponibles y por consiguiente una menor cantidad de sitios activos, en cambio la estructura de **tipo II**, debido a su forma tendrá una mayor cantidad de bordes y por consiguiente más sitios activos disponibles. En la literatura se coincide en que esta estructura es la responsable de la alta actividad de los catalizadores de NiMo soportados en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . El grado de apilamiento en esta estructura y longitud de los clusters puede variar sustancialmente dependiendo del soporte; estudios de Payen et al.<sup>[22]</sup> y Vrinat et al.<sup>[23]</sup> mostraron que en promedio el apilamiento es de entre 1.4 y 2.7 laminillas y su longitud se encuentra entre 2.4 y 4.4 nm. Su composición puede ir desde el sulfuro puro, hasta tener completamente rodeados sus bordes por el metal promotor.

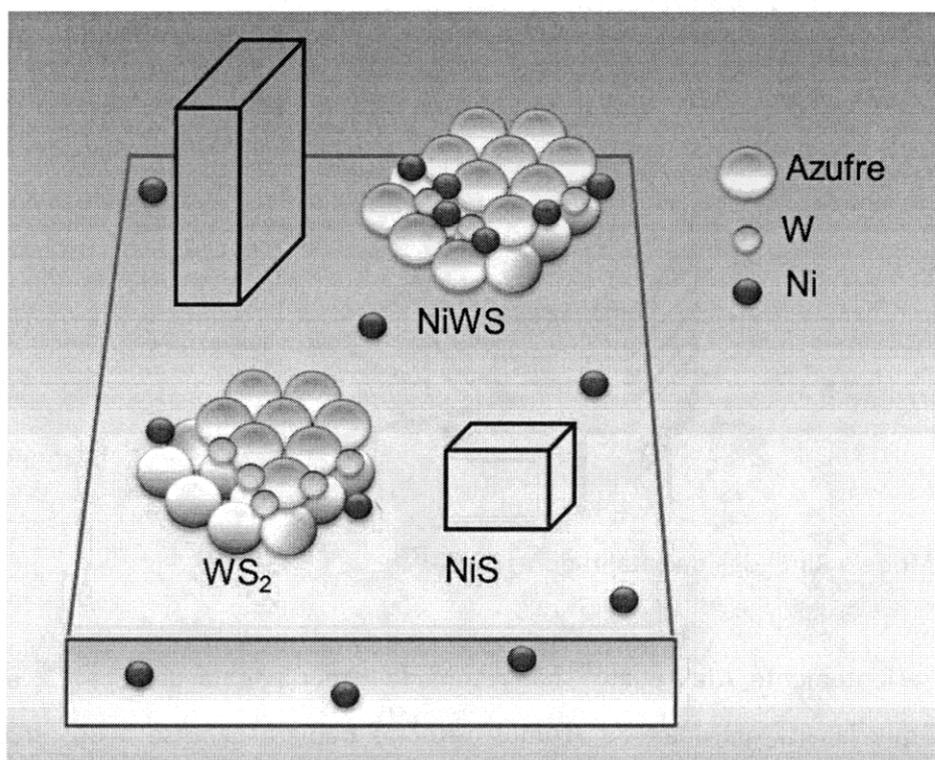


Fig. 1.1 Esquema representativo de las fases sulfuro soportadas en  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (adaptado)<sup>[6,20]</sup>.

Algunos estudios indican que la actividad catalítica de las estructuras de CoMoS depende de la morfología de los aglomerados atómicos de  $\text{MoS}_2$  en la superficie del soporte, incluso se ha propuesto que las especies de Tipo I sirven principalmente para hidrogenación (HID) mientras que las de Tipo II sirven mayoritariamente para hidrogenólisis (DSD)<sup>[24]</sup> pero esto depende también de la composición de las laminillas. Diversos autores proponen que estas laminillas pueden llegar a ser específicas de una ruta de reacción<sup>[25]</sup>. Por ejemplo Vrinat et al.<sup>[26]</sup> reportaron que sólo las laminillas de  $\text{MoS}_2$  más altas del apilamiento son activas en la HDS de tiofeno, mientras que Massoth et al.<sup>[24]</sup> proponen que solo los sitios de esquina son activos en la DSD y los sitios de borde son activos en la HID. En adición a las propuestas anteriores Kasztelan et al.<sup>[27]</sup> proponen que los sitios de borde pueden llevar a cabo las dos reacciones, basándose en un modelo geométrico. Por otra parte, Daage et al.<sup>[28]</sup> proponen el modelo *rim-edge* (margen-borde) en el cual la HID del DBT se llevaría a cabo solo en los bordes de los planos superior e inferior del apilamiento (planos margen) como se muestra en la Fig. 1.2 mientras que la DSD se lleva a cabo en todos los planos de borde para estructuras de  $\text{MoS}_2$

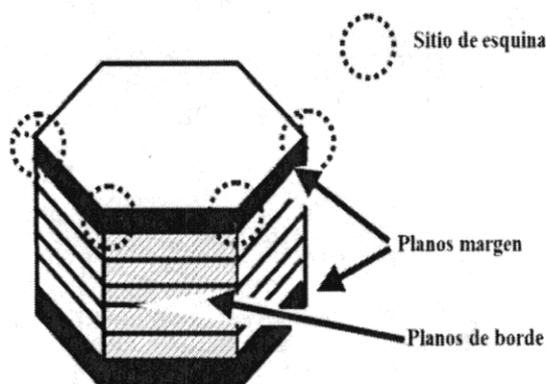


Fig. 1.2 Modelo Rim-edge de catalizadores  $\text{MoS}_2$ <sup>[28]</sup>

Recientemente, Araki et al.<sup>[29]</sup> han retomado la teoría de Hayden et al.<sup>[30]</sup> en la que se sugiere, que la alta actividad de algunos sistemas pudiera deberse a un tercer tipo de estructura o a una orientación distinta de las laminillas de sulfuro, debida a la ruptura de

enlaces Mo-O-Al del plano basal posiblemente provocada por altas temperaturas de activación. Un poco después este equipo propone<sup>[31]</sup> que en esta orientación las laminillas podrían estar enlazadas con el soporte tan sólo por uno de los bordes tal como se puede apreciar en la Fig. 1.3. que a diferencia de los dos tipos de estructuras mostradas anteriormente, en esta, la cantidad de sitios activos en teoría superaría a la cantidad de sitios de la estructura CoMoS *Tipo II*.

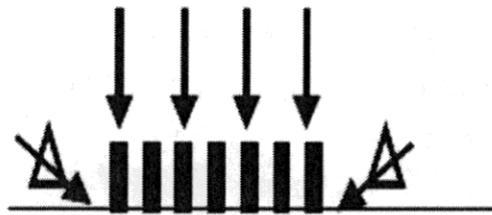


Fig. 1.3 Diferente orientación de las laminillas de la fase activa  $\text{MoS}_2$  <sup>[31]</sup>

Podemos resumir que el soporte influye en la morfología, el apilamiento, la longitud de las laminillas de los sulfuros formados y en la temperatura a la que estos se forman. Lo anterior ha llevado a numerosos estudios que van desde el efecto de diferentes soportes, la impregnación de las fases activas, las relaciones atómicas de promotor a fase activa, la temperatura de sulfuración, el pH de preparación, entre otros.

En la siguiente sección se presentan los avances conseguidos tanto en la preparación de materiales para HDS en estado óxido, como en la génesis de los sulfuros.

### 1.2.2. Óxidos precursores

Los catalizadores para HDS se preparan generalmente por impregnación de la gama alúmina con soluciones acuosas de las sales correspondientes, por ejemplo: el heptamolibdato de amonio (HMA) con fórmula  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ , el metatungstato de amonio (MTA)  $\text{NH}_4)_{12}\text{W}_{12}\text{O}_{41}$ ; mientras que los promotores se obtienen a partir de nitratos de Cobalto o Níquel ( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ , y  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ). Este proceso se lleva a cabo con diversas metodologías pero las más comunes involucran pasos sucesivos de impregnación-secado-

calcinación para cada uno de los componentes, o bien por impregnación simultánea. En especial, los catalizadores usados para HDS generalmente se prefiere prepararlos por impregnación sucesiva, primero la fase activa y después el promotor. Estudios de espectroscopía infrarroja (IR), resonancia magnética nuclear (NMR) y espectroscopía Raman. Han mostrado la presencia de diferentes especies cuando se modifica el pH, la concentración de la sal precursora y/o la temperatura. Se sabe por ejemplo que a pH elevado las especies de  $\text{MoO}_4^{2-}$  son los complejos más estables, mientras que a pH bajo las especies predominantes son las de  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  [32]. Para el caso del W, las especies que predominan a bajo pH (entre 2 y 5) son las de  $[\text{HW}_6\text{O}_{21}]^{5-}$  y a pH (>7.2) altos las especies de  $[\text{WO}_4]^{2-}$  con una pequeña fracción de  $[\text{W}_6\text{O}_{21}]^{6-}$  entre pH 6 y 8 [33,34].

Otro parámetro que tiene influencia relevante en la preparación de los materiales es el punto de carga cero (PCC), mismo que la alúmina presenta a  $\text{pH} \approx 8$ . Por lo tanto su superficie está cargada positivamente a  $\text{pH} < 8$  y negativamente a pH mayor. Esto significa que los aniones de Mo o W se adsorberán mejor a  $\text{pH} < 8$  donde el pH de la solución es menor que el PCC. Al final de la preparación y como resultado de la adsorción de los iones se altera el PCC de la superficie, disminuyendo o aumentando en función de éstos. En la Fig. 1.4 se presenta un esquema donde se hace evidente lo anterior.

24

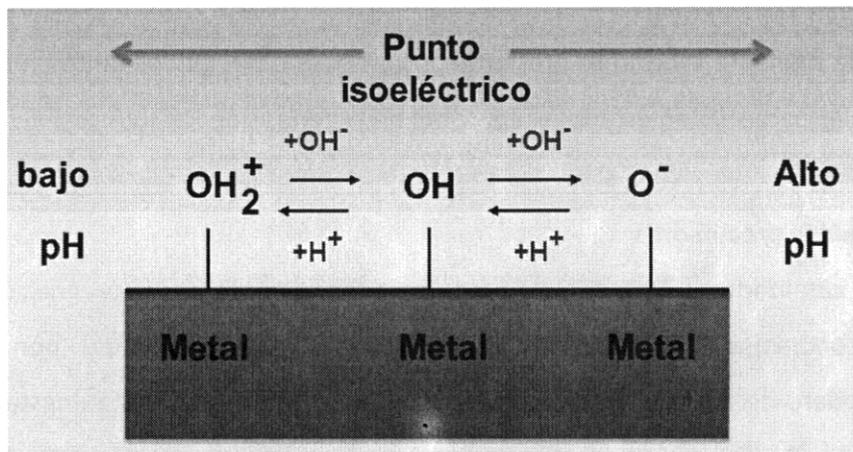


Fig. 1.4 Equilibrios en la superficie según el pH, el punto de carga cero (PCC) indica el equilibrio de cargas en la superficie del óxido, adaptado de Wachs et al. [34].

En la literatura se ha mostrado que el pH de impregnación tiene una gran influencia en la distribución superficial de las especies. Cruz et al.<sup>[33]</sup> prepararon catalizadores de  $W/Al_2O_3$  a diferentes pH (1.5, 7 y 9) y se caracterizaron por XRD, HTEM, TPR, XPS, entre otras técnicas. El catalizador preparado a pH 9 presentó un incremento sensible de la fracción de especies monoméricas de óxido de tungsteno en comparación con los catalizadores preparados a pH bajo (1.5 y 7). Probablemente, este resultado se deba a que en la solución de impregnación se establece un equilibrio dado por la reacción  $6WO_4^{2-} + 6H^+ \leftrightarrow 3H_2O + W_6O_{21}^{6-}$ . Como se mencionó en párrafos anteriores, la superficie de la alúmina estaba cargada positivamente cuando se impregnó a pH=1.5 por lo que la adsorción de los oxianiones de la solución se favoreció, mientras que a pH=9 la superficie de la alúmina se encontraba cargada negativamente y los oxianiones se repelían por la superficie en estas circunstancias. Se comprobó en este caso que la cantidad de especies adsorbidas en la superficie era despreciable y que la mayoría de especies  $WO_4^{2-}$  permanecía en la solución de impregnación provocando un depósito no uniforme de las especies al secarse la muestra. Lo anterior resultó en que se detectara la presencia de  $WO_3$  microcristalino asociado a una pobre dispersión de las oxo-especies de  $WO_x$ <sup>[35]</sup>.

Después de los procesos de impregnación los materiales en la mayoría de los casos se secan para la eliminación de humedad superficial entre 80 y 120°C. Posteriormente se calcinan generalmente en aire entre 400 y 600°C. Estas temperaturas son suficientes para descomponer las sales precursoras y suficientemente bajas como para evitar reacciones entre los óxidos metálicos recién formados<sup>1</sup> y el soporte<sup>[6,36]</sup>, así como posibles cambios de fase en los soportes.

Por otra parte, se han realizado estudios de variación de la cantidad de metal activo (Me = Mo o W) impregnado, buscando formar una monocapa superficial que cubra la totalidad de la alúmina. No obstante, la presencia de grupos OH superficiales aún a altas cargas de Me muestran que los complejos no cubren por completo la superficie de la

---

<sup>1</sup> Los metales podrían formar aluminatos de níquel o 700°C

alúmina<sup>[36,37]</sup>. Wachs et al.<sup>[36]</sup> mostraron que, como en el caso del Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la formación y localización de las especies de óxido de tungsteno está controlada por los grupos OH de la superficie. El uso de algunas técnicas como XANES y Raman<sup>[36-38]</sup> mostró que las estructuras poliméricas de los óxidos de tungsteno formaban cadenas de WO<sub>4</sub>, WO<sub>6</sub> y en menor porcentaje de WO<sub>5</sub> con una distribución que depende de la densidad de impregnación expresada en átomos de W/nm<sup>2</sup> de superficie de soporte. Asimismo, espectros Raman de materiales no promovidos de WO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> indican que las especies superficiales de óxido de tungsteno (oxo-especies) se presentan como monómeros en coordinación tetraédrica a bajas cargas de metal y como una mezcla de especies poliméricas de coordinación tetraédrica y octaédrica a altas cargas de W<sup>[14]</sup>. Además, se mostró que la interacción con la alúmina por parte del WO<sub>x</sub> es más fuerte que la del MoO<sub>x</sub> provocando que el WO<sub>x</sub> sea más estable y disminuya con esto su sulfurabilidad<sup>[39,40]</sup>.

En cuanto al orden de impregnación de los componentes del catalizador para HDS existe consenso en que si se impregna primero al Ni, los cationes de Ni<sup>2+</sup> interactúan fuertemente con la superficie formando aluminatos o migrando hacia la red cristalina de la alúmina con la consecuente pérdida del efecto promotor. Debido a esto existen diferentes metodologías para llevar a cabo la impregnación de las fases activas aunque la impregnación sucesiva<sup>[41]</sup> y simultánea (co-impregnación)<sup>[42]</sup> son las más comunes.

En suma, los catalizadores de WO<sub>x</sub> presentan una gran interacción con la superficie de la alúmina y muchos parámetros influyen su preparación. Los óxidos precursores de la fase sulfuro pueden depender del tipo de soporte, el pH y la secuencia de impregnación, el PCC de la superficie, la carga de metales activos y la de promotores y la temperatura a la que se lleve a cabo la preparación. Es claro entonces que la formación de las especies sulfuro depende en alguna medida de los procesos de génesis de la fase óxido ya que las interacciones con el soporte inician en la fase de impregnación. Adicionalmente, si se agregan aditivos que modifiquen las propiedades del soporte el problema se vuelve más complejo y es necesario llevar a cabo la búsqueda de los mejores parámetros de síntesis. En

especial la participación del Ga como aditivo de soportes para HDS será discutida en la siguiente sección.

### 1.2.3. Participación del Ga en la modificación de la alúmina.

Diferentes estudios han expuesto que los promotores migran hacia adentro de las redes cristalinas en los óxidos utilizados como soporte de catalizadores para HDS<sup>[4,5,12,13]</sup>. En la alúmina generalmente los cationes de Ni o Co ocupan los sitios tetraédricos deficientes del catión  $\text{Al}^{3+}$ . En general para la  $\gamma$ -alúmina, la cantidad de sitios tetraédricos del catión  $\text{Al}^{3+}$  es menor que en la  $\eta$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  lo cual deja libres estos espacios a lo largo de la estructura<sup>[43]</sup>. Se sabe que la interacción de los óxidos metálicos soportados en la alúmina se lleva a cabo a través de los OH superficiales<sup>[43,44]</sup>, desplazándolos para adsorberse en la superficie. En el caso de la acidez los  $\text{OH}^-$  y los  $\text{Al}^{3+}$  terminales de los óxidos metálicos pueden formar centros ácidos. De esa manera pruebas de adsorción de moléculas ácidas y básicas han mostrado que en  $\gamma$ -alúmina existen sitios ácidos tipo Lewis fuertes<sup>[44]</sup> y que sólo en el caso de un pretratamiento (deshidroxilación  $>930$  K) no se observa acidez tipo Brönsted. Cabe señalar que los metales dispersos de las fases activas forman óxidos que pueden actuar como sitios ácidos Lewis<sup>[45]</sup>. Estos se convierten en sitios Brönsted al conjugarse con un  $\text{OH}^-$ , generando que la relación entre centros (Lewis y Brönsted) se modifique. En general se esperaría que los aditivos pudieran interactuar con los sitios tetraédricos deficientes de la alúmina, en este caso el Ga tendría que interactuar en estos sitios. Existen dos posibilidades de interacción entre las especies de Ga y la alúmina, la primera es que se adsorban en un OH de alta acidez con aluminio en cualquiera de las dos coordinaciones (tetra u octaédrica)<sup>[45]</sup>. La segunda opción, es que se adsorban en OH's de acidez media coordinados con aluminios tetraédricos<sup>[45]</sup>. Cabe mencionar que si se utiliza nitrato de Ga como sal precursora, su disociación en solución acuosa conduce a cationes  $[\text{Ga}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ . Estas especies, después de la calcinación forman trióxido de Ga ( $\text{Ga}_2\text{O}_3$ ) en alguna de sus fases ( $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\epsilon$ ) ó en su caso algún aluminato de Ga de probable formula  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  formando una estructura tipo espinela<sup>[45]</sup>.

En los trabajos de Shimizu et al.<sup>[46-48]</sup> se estudió el efecto de la concentración de óxido de Ga depositado en el intervalo entre 0 y 100% en peso. Los resultados de XPS, XANES y EXAFS indicaron que la estructura superficial de los materiales es diferente a partir de 27% en peso así como un aumento significativo del área (de 160 a 400 m<sup>2</sup>/g<sub>sop</sub> en 77% en peso de Ga). Por arriba de este valor se pudo detectar la presencia de la fase ε-Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que por debajo de éste, no se detectó la presencia de alguna fase cristalina. El Ga puede modificar las propiedades de la alúmina ya sean superficiales o estructurales aunque, tanto el efecto del Ga como el de algunos otros aditivos como el P o el F sobre la alúmina sigue aún en debate. A pesar de que la bibliografía referente al Ga (reacciones de deshidrogenación) ha ido incrementándose ligeramente, los trabajos relacionados con su efecto en catalizadores sulfuros utilizados en HDT son escasos. Por ejemplo en el trabajo de Park et al.<sup>[49]</sup> utilizaron al Ga como segundo promotor en un catalizador de GaNiMo/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y a 3% de Ga se generó un incremento en la actividad la HDN de piridina de 16% con respecto al catalizador sin Ga. Los autores propusieron que el Ga indujo una mayor reducibilidad del Mo una mejora en la dispersión con respecto al catalizador libre de Ga así como un efecto sinérgico.

28

Altamirano et al.<sup>[11-12]</sup> mostraron recientemente, que agregar Ga a la alúmina como parte del soporte, produjo catalizadores más activos en la HDS de 4,6-DMDBT con respecto a sistemas sin Ga. Los autores encontraron un paralelismo de la actividad en la HDS del 4,6-DMDBT con la evolución de la relación de Ga tetraédrico (Ga<sub>t</sub>) y Ga octaédrico (Ga<sub>o</sub>) en función del contenido de Ga en catalizadores NiMo. (ver Fig. 1.5) Además mostraron que las especies del aditivo (Ga<sub>t</sub>) disminuyó la formación de NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> no sulfurable, la interacción del Ga con los sitios tetraédricos de la alúmina indujo un incremento de las especies de níquel promoviendo la fase MoS, lo que provocó un aumento en la actividad de hasta 30% en el material NiMo/0.6%Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con respecto al catalizador libre de Ga<sup>[11,12]</sup>.

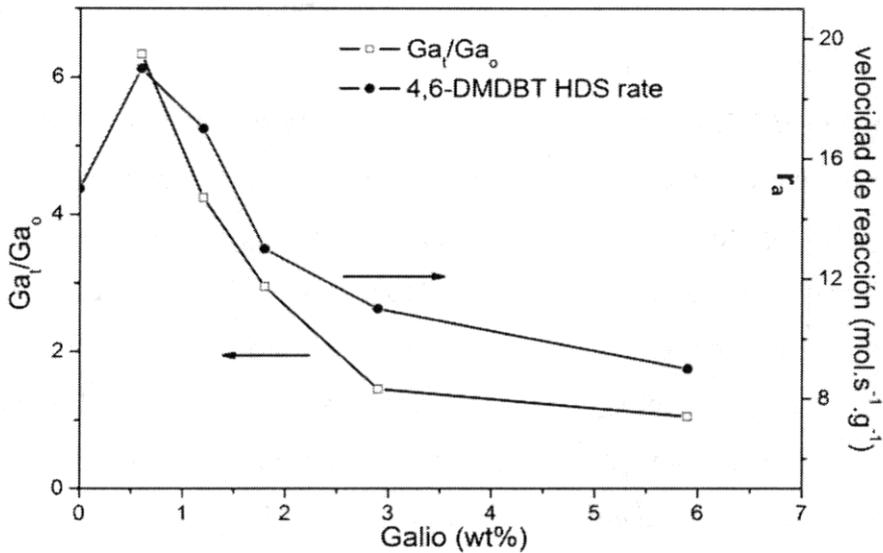


Fig. 1.5 Evolución de la transformación del 4,6 DMDBT como función de las especies de Ga.  $Ga_t$  Ga coordinado tetraédricamente,  $Ga_o$  Ga coordinado octaédricamente <sup>[11,12]</sup>.

En particular, encontraron que para el sistema NiW, el Ga aumenta la actividad en la HDS de 4,6 DMDBT presentándose un máximo aparente cuando se usa el soporte con 1.7% de este elemento. Su estudio reveló que las muestras de menor contenido de Ga (>1.7%), alcanzaban hasta 20% más sulfuración que la muestra sin aditivo. Se puso en evidencia que una cantidad mayor de Ni participa en la fase  $WS_2$  como promotor en comparación con el catalizador sin Ga. Además, también se detectó la presencia de  $NiS_x$  segregado de la fase  $WS_2$  y la presencia de  $WO_x$  que no se sulfuró. Al analizar estos resultados, se encontró que aún es posible mejorar las características del catalizador debido a que un porcentaje del W permanece sin sulfurar y se requiere de un porcentaje relativamente alto de Ga (mayor a 5% en peso) para obtener una ganancia en actividad con respecto al catalizador sin Ga. Los resultados anteriores muestran que es posible que el Ga esté modificando las interacciones del W con la alúmina, con lo que su presencia en los materiales podría ser de relevancia. No obstante, para tener una idea más clara es necesario abordar sistemáticamente algunos parámetros de síntesis importantes en la génesis de las fases sulfuro, como las relaciones atómicas promotor a fase activa de Ni/(Ni+Mo) en 0.3<sup>[6]</sup> y de Ni/(Ni+W) en 0.41<sup>[50]</sup>. Asimismo,

a pesar de los diversos estudios<sup>[51-55]</sup> sobre la temperatura de sulfuración que produce el valor máximo de actividad para el sistema NiWS en la HDS, no existe consenso sobre el valor óptimo (350°C~550°C) ya que dependiendo del soporte se modifica la interacción con las fases activas y por lo tanto la temperatura. El Ga podría estar modificando positivamente la interacción del soporte con las especies  $WO_x$  y  $NiO_x$  esto generaría más especies NiWS de *Tipo II*, con menor interacción con el soporte. Los resultados de TEM muestran que el Ga está influyendo en la formación de las laminillas de sulfuro de tungsteno aumentando la sulfurabilidad y el apilamiento. No obstante, debido a que el estudio realizado tenía que ver con catalizadores promovidos de NiMo, no se realizó la caracterización de los catalizadores de  $WS_2$  para determinar si el efecto observado era inducido por el níquel o por el Ga ya que se ha reportado que los promotores modifican la morfología de las laminillas de las fases sulfuro activas<sup>[55,56]</sup>. Cabe mencionar que algunos aspectos importantes del Ga en la acidez de los materiales, el proceso de impregnación de las fases activas y la posible modificación del PCC del soporte no se abordaron. En la literatura se reconoce que los procesos de activación de los materiales de tungsteno pueden requerir de un protocolo de activación diferente con respecto a los sistemas Ni(Co)Mo<sup>[57-60]</sup> más aún si se modifica el soporte. En cuanto al uso de aditivos para reducir la cantidad de azufre en las gasolinas<sup>[60,61]</sup> los trabajos son más reducidos aún pues los catalizadores requieren cumplir con algunas condiciones específicas. Por ejemplo, los compuestos tiofénicos tienen un carácter básico de Lewis, por lo que los aditivos tienen que aportar acidez al material. En ese sentido se han probado aluminatos de Ni, Cu, Zn y Ag, Zn /Alúmina, V/Alúmina y espinelas de Zn-Mg la mayoría con una fuerza ácida alta (ver Fig.1.6). Estos materiales provocan también reacciones de hidrocraqueo con lo que se envenena el catalizador.

Con respecto al Ga en el trabajo de Siddiqui et al.<sup>[61]</sup> se preparan catalizadores mezclando cinc, titania o Ga con alúmina, que luego se adiciona por impregnación incipiente a un catalizador comercial para probarlo en la HDS de gasolinas, encontrando que la mezcla de alúmina con Ga aumentaba 30% la actividad del catalizador con respecto al de referencia. Los autores proponen que el Ga mezclado con alúmina, proporciona fuerte acidez Lewis a la

superficie y forma sitios en coordinación tetraédrica los cuales son más activos. En general materiales con mayor acidez se usan para reformación e isomerización como se puede ver en la Fig. 1.6.

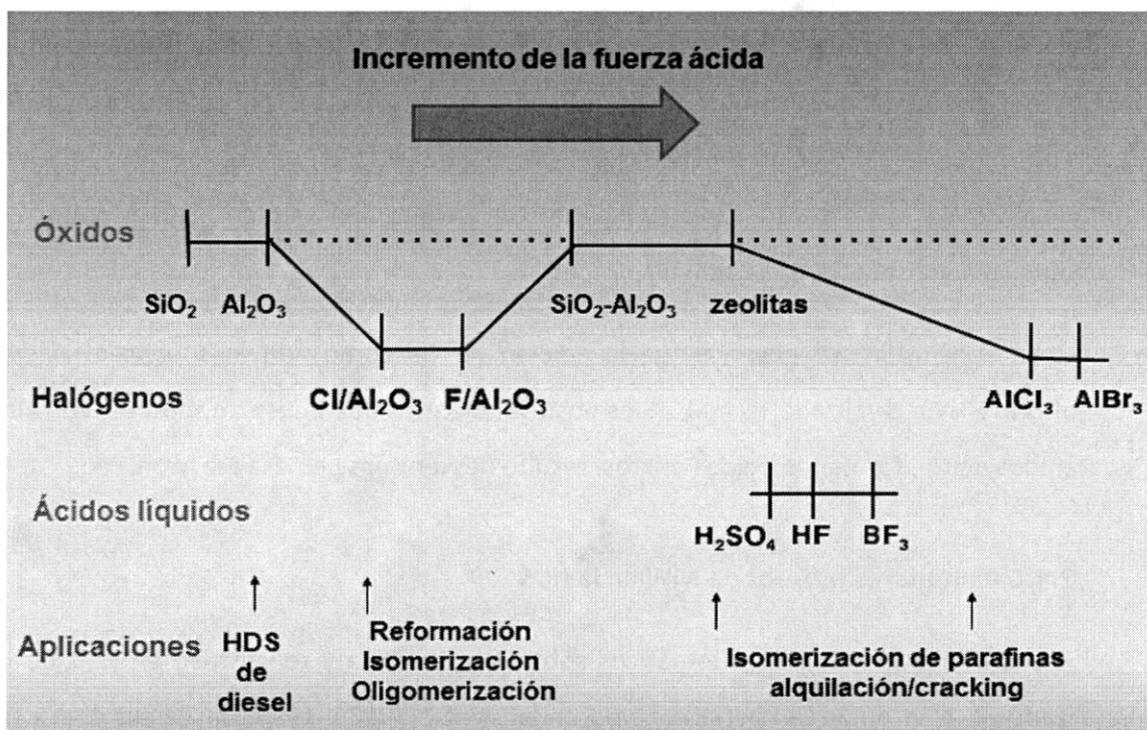


Fig. 1.6 Esquema de algunos materiales y su comportamiento con respecto al incremento en la fuerza ácida.

Además de los trabajos con Ga como aditivo mencionados anteriormente, se encontraron estudios donde se prepararon soportes de tipo óxido mixto  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con mayores contenidos de Ga. En contraste a estos últimos, Flego et al.<sup>[62]</sup> evaluaron la influencia del óxido mixto  $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$  en el sistema CoMo en la HDS del tiofeno donde se encontró una disminución del 8% en la actividad con respecto a un catalizador comercial  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Asimismo, los autores reconocieron que posiblemente este decremento en actividad se debió a que la cantidad de sitios ácidos detectados por adsorción de NO fue mucho mayor que en el catalizador de referencia. Esta propuesta no está de acuerdo con la literatura ya que los materiales ácidos son también hidrogenantes y se usan en FCC. No obstante, los autores propusieron que los primeros productos de la hidrogenación tales

como butadieno y buteno, interactúan fuertemente con el soporte en los sitios ácidos y estos ya no llegan a los sitios activos de la fase CoMoS con lo que la disminución de la actividad estaría justificada. En coincidencia con el trabajo anterior, Olorunyolemi et al.<sup>[63]</sup> abordaron el efecto del Ga como parte de un óxido mixto formado por precipitación ( $\text{Ga}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) a diferentes concentraciones de Ga. Los autores encontraron que a medida que aumenta el contenido de Ga la cantidad de OH's superficiales disminuyó. En cuanto a actividad publicaron que el Ga no promovió las reacciones de HDS de tiofeno ni las de hidrorompimiento de cumeno. En consecuencia el Ga en altos porcentajes (50%) indujo una disminución de hasta 60% en la actividad.

En conclusión, se observa que la adición de Ga como aditivo a concentraciones menores al 5% en catalizadores de HDS es positiva mientras que el uso de soportes con altos contenidos de Ga, formando óxidos mixtos, resultó desventajosa en esa reacción.

#### 1.2.4. Catalizadores sulfuros de NiW en la HDS

Los primeros estudios sistemáticos sobre la estructura y reactividad en HDT de los catalizadores NiW datan del periodo comprendido entre 1980 y 1990. Desde esa época son menos numerosos que los dedicados a los sistemas NiMo y CoMo. Sin embargo, existe un consenso relativo acerca de este sistema en la literatura. Por ejemplo, se sabe:

- ❖ Que la sulfuración del W no ocurre completamente, porque los enlaces W-O-Al y/o los W-O son relativamente más fuertes<sup>[16,17,58]</sup> con respecto a los enlaces Mo-O-Al y Mo-O, lo que conlleva que se necesite mayor temperatura para transformar totalmente el óxido de tungsteno en sulfuro<sup>[57,58]</sup>.
- ❖ El óptimo en la relación atómica de impregnación para el sistema Ni/Ni+Mo es 0.3<sup>[6]</sup> mientras que para Ni/(Ni+W) es de 0.41<sup>[50]</sup> cuando se depositan sobre alúmina.

Además, se ha demostrado que puede funcionar en reacciones de HDN y que resiste condiciones de operación elevadas<sup>[57,58,64-66]</sup>(ver sección 1.1). Cabe resaltar que existen diferencias en cuanto al efecto de la temperatura de calcinación, la temperatura de sulfuración, de la estructura de las especies formadas, del efecto promotor (Ni,Co), del efecto del soporte en la actividad y selectividad entre otros aspectos, mismas que serán revisadas en esta subsección.

Los trabajos que aparecieron desde fines de la década de los años noventa y hasta la fecha han aportado nueva información respecto al sistema NiWS debido a la evolución de las técnicas de caracterización fisicoquímica, donde las condiciones de análisis se han aproximado a las de reacción o se dispone de técnicas mejoradas en cuanto a resolución. No obstante, en general las fases activas en la HDS son difíciles de caracterizar en condiciones de reacción pues el contacto con el aire oxida los sulfuros de Mo o W, además, algunas técnicas como UV-Vis o IR no pueden ser utilizadas ya que estos compuestos son de color negro. A mediados de los años 90 se encontró que la baja actividad del sistema NiW se debía a la dificultad para sulfurar el W además, se mostró que el porcentaje de sulfuración de un catalizador NiW soportado en  $\gamma$ -alúmina aumentaba proporcionalmente con la temperatura<sup>[67]</sup>. Diversos Estudios han mostrado que existen diferentes efectos en los catalizadores NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> al ser sometidos a diferentes tratamientos térmicos<sup>[51-53]</sup>. Por ejemplo en el caso del efecto de la temperatura de calcinación, se observó que calcinar los materiales a temperaturas por debajo de los 200° indujo que al llevar a cabo la activación se obtuviera un aumento del porcentaje de W sulfurado. Adicionalmente, se pudo observar que la temperatura de calcinación no influyó en el tamaño de las especies de WS<sub>2</sub> formadas en los catalizadores durante el proceso de activación. En contraparte la calcinación de los materiales por arriba de 400°C provocó un aumento significativo de la actividad observada en la HDS de tiofeno. Además, se observaron diferencias significativas en selectividad, por una parte sulfurar a 340°C promovió la ruta de hidrogenación, mientras que el sulfurar a 550° aumentó la ruta de DDS (35%+DDS)<sup>[52]</sup>. La combinación de estos efectos condujo al catalizador más activo de la serie al calcinarlo a 550° y sulfurarlo a 400°C.

Para el caso de las especies de Ni estudios<sup>[52]</sup> se publicó que a partir de 100°C algunos de los átomos de Ni migraron hacia la red de la alúmina para formar aluminatos de níquel ( $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ ), el resto formó aglomerados de Ni en el bulk del catalizador [Ni-Al]. A partir de 200°C el Ni se empezó a sulfurar ( $\text{NiS}_x$ ) y mostró una gran interacción con las especies de W mismas que no se sulfuraron bajo estas condiciones. La formación de la fase activa NiWS inició a partir de los 325°C y cuando se llegó a los 500°C la mayor parte del Ni se encontró decorando al  $\text{WS}_2$  formando laminillas de fase NiWS. Posteriormente al comparar los resultados y efectos inducidos por los tratamientos térmicos los autores propusieron que a bajas temperaturas de sulfuración la fase activa en los catalizadores NiW/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  consiste en especies altamente dispersas de Ni sulfurado interactuando con especies oxisulfuradas de W<sup>[17]</sup>. En contraste a temperaturas más altas de sulfuración, la fase activa estaría formada por laminillas de  $\text{WS}_2$  decoradas con Ni formando especies de tipo I o tipo II<sup>[6,52]</sup>.

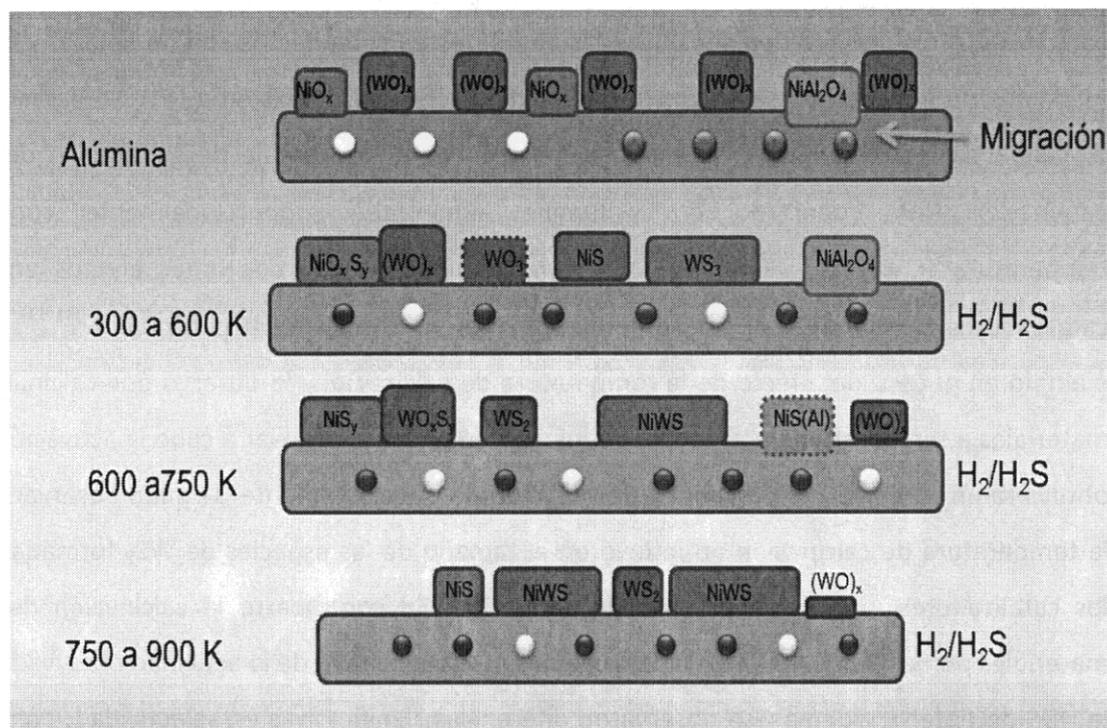


Fig. 1.7 Representación esquemática de las especies de níquel presentes en catalizadores de NiW en varias etapas de la sulfuración. Adaptado de Reinhoudt et al. [52]

Vrinat et al. <sup>[23,50]</sup> encontraron que el Ni promovió la formación de las laminillas de  $WS_2$  así como un incremento del 20% en la sulfurabilidad de las especies  $WO_x$  a altas temperaturas de sulfuración y se encontró que esta preferentemente decorando las laminillas de  $WS_2$ .

En párrafos anteriores se mencionó la necesidad de disminuir las interacciones del W con el soporte, para lograr una mayor sulfuración y con esto una mayor actividad. Motivados por esto, algunos equipos de investigación han estudiado el efecto de soportar el sistema NiW en otros materiales como la titania o incorporarla a la alúmina buscando disminuir dichas interacciones. Por ejemplo Vissenberg et al. <sup>[57]</sup>, evaluaron catalizadores NiW soportados en  $\gamma-Al_2O_3$  y en  $TiO_2$  sulfurados a varias temperaturas en la HDS de tiofeno. Ellos encontraron que el catalizador NiW/ $\gamma-Al_2O_3$  presentó un máximo de actividad para un valor de  $550^\circ C$ , mientras que al substituir el soporte por  $TiO_2$ , este valor lo presentó en  $400^\circ C$ . Los autores concluyeron que el catalizador soportado en  $TiO_2$  fue más activo en hasta 2.4 veces que el soportado en  $\gamma-Al_2O_3$ , debido a las interacciones del W con la titania son más débiles y por lo tanto se sulfura un mayor porcentaje según sus resultados de XPS y EXAFS publicados. No obstante la actividad del catalizador NiW/ $\gamma-Al_2O_3$  resultó menos afectada por las variaciones en la temperatura de sulfuración. Lo anterior demostró que la titania por sí sola no es un buen soporte para HDS ya que los resultados anteriores pueden relacionarse fácilmente con efectos de sinterizado.

Como se vio a lo largo de este capítulo, la mayoría de los autores coinciden en que la temperatura de calcinación así como la temperatura de activación son parámetros que determinan la actividad, selectividad, especiación, apilamiento, longitud y porcentaje de sulfuración de los óxidos precursores entre otros. En adición cabe recordar que en la literatura existen trabajos relacionados no sólo con la modificación del soporte por aditivos, sino también con la utilización de diferentes soportes. Investigación del posible uso de soportes tales como óxidos mixtos de  $Al_2O_3-TiO_2$  o  $Al_2O_3-ZrO_2$  se encuentran en proceso en nuestro grupo.

Con base en lo descrito anteriormente, en este trabajo se propone la preparación de catalizadores NiW y W soportados en alúmina modificada por diferentes porcentajes de Ga, para abordar con mayor detalle los efectos producidos por este aditivo en el soporte, en los parámetros de preparación del catalizador y en su actividad catalítica (HDS).

### 1.2.5. Conclusiones.

A continuación se enumeran algunos tópicos específicos que se pusieron en evidencia para el sistema W y NiW.

- Los parámetros de preparación de un catalizador influyen directamente en las propiedades catalíticas, entre estos se encuentran la cantidad de metal soportado, las relaciones atómicas entre ellos, la temperatura de calcinación y la temperatura de activación.
- Los catalizadores con base en W son activos e hidrogenantes bajo condiciones de HDS.
- Los catalizadores con base en W promovidos y no promovidos son susceptibles de mejoras mediante diferentes estrategias.
- Los enlaces formados por el W en su fase óxido con  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  son altamente estables, por lo que los catalizadores W/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y NiW/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  no se sulfuran por completo bajo los procesos de sulfuración típicos y comerciales.
- Se ha demostrado que las interacciones entre la fase activa y el soporte pueden modificarse mediante la integración de un aditivo ya sea en el soporte o como promotor de las fases activas.
- La alúmina ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) posee sitios deficientes de catión  $\text{Al}^{3+}$  que pueden ser ocupados por el Ni formando aluminatos que son altamente estables y no son susceptibles de activación.
- La presencia de níquel promueve incrementos en la sulfuración así como aumentos en la dispersión del  $\text{WO}_x$ . No obstante, entre el 20 y 40% del

tungsteno disponible no se sulfura aún con la presencia de las especies de  $\text{NiO}_x$ .

- El uso de altas temperatura de sulfuración convierte todo el metal disponible pero además sinteriza los materiales con lo que se pierde actividad.
- El Ga incorporado como aditivo de la alúmina aumentó la actividad de catalizadores CoMo, NiMo y NiW.

Los tópicos anteriores nos mostraron que si bien existe información específica sobre el sistema W y NiW soportados sobre alúmina; esta no es suficiente como para predecir los efectos producidos por la presencia de un aditivo en el soporte. En especial, se pudo observar en el trabajo de Altamirano et al.<sup>[11]</sup> que este sistema mejoró su actividad con la presencia del Ga. Debido a esto, el estudio sistemático de los efectos producidos por el Ga en este sistema pueden llevarnos a encontrar un catalizador óptimo para HDS profunda sin utilizar condiciones de operación severas (ver sección 1.1).

### 1.2.6. Hipótesis

*Si se modifican las propiedades de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  con cantidades de Ga entre 0 y 5% en peso esto tendrá efecto sobre la dispersión, activación, estructura y actividad de los catalizadores sulfuros de W y NiW.*

### 1.2.7. Objetivos

Este proyecto doctoral pretende estudiar el efecto de la inclusión de Ga como aditivo en la alúmina utilizada para preparar catalizadores de HDS profunda. Desde su incorporación al soporte, la génesis de las especies de W en estado óxido y su transición a sulfuros, así como el efecto sobre la promoción y dispersión del Ni en los materiales preparados.

### 1.2.7.1 Objetivo General

Estudiar y comprender los efectos que produce la adición de GaOx a la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizada como soporte, en la estructura y propiedades catalíticas de los catalizadores a base de WS<sub>2</sub> y NiWS.

### 1.2.7.2 Objetivos Particulares

Determinar la influencia del GaO<sub>x</sub> en:

- a. Las propiedades de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- b. La estructura de los catalizadores W y NiW en su fase óxido.
- c. La estructura de la fase sulfuro de W y la relación con sus propiedades catalíticas en la HDS de DBT.
- d. La estructura de la fase sulfuro de NiW y correlacionar con sus propiedades catalíticas en la HDS de DBT y 4,6-DMDBT.
- e. Al modificar los parámetros de síntesis tales como el pH de preparación y la temperatura de activación de los catalizadores.

Por ultimo:

- f. Relacionar las variaciones de actividad catalítica, con los resultados de caracterización (Raman, UV-vis, XPS y HRTEM).
- g. Verificar la viabilidad del uso de estos materiales en la HDS de una carga de diesel.

**Bibliografía**

- [1] Norma Oficial Mexicana NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [2] EPA-HQ-OAR-2005-0047-0016.
- [3] T. Kabe, A. Ishihara, W. Qian. "Hydrodesulfurization and hydrodesnitrogenation" Ed Kodansha (1999).
- [4] P. Atanasova, T. Tabakova, Ch. Vladov, T. Halachev, A. Lopez, Appl. Catal. A:Gen. 161, (1997) 1-2.
- [5] P. Atanasova, T. Halachev, Appl. Catal. A:Gen. 108, (1994) 23-139.
- [6] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis. Catalysis Science and tech. Vol 11 Ed. Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [7] B. Scheffer, P.J. Magnus, J.A. Moulijn, J. Catal. 121 (1990) 18-30.
- [8] A. Benitez, J. Ramirez, J.L.G. Fierro, A. Lopez, Appl. Catal. A: Gen. 144 (1996) 343-364.
- [9] M. Sun, T. Bürgi, R. Cattaneo, D. van Langeveld, R. Prins, J. Catal. 201 (2001) 258-269.
- [10] W. Zhang, M. Sun, R. Prins, J. Phys. Chem. 107 (2003) 10977-10982.
- [11] E. Altamirano, Tesis de doctorado HDS del DBT y 4,6 DMDBT sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del Ga. Universidad Autónoma Metropolitana 2005.
- [12] E. Altamirano, J.A. De los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, J. Catal. 235(2005) 403-412.
- [13] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, J. Phys. Chem. 79 (1975) 243-249.
- [14] P. Michaud, J. Lemberton, G. Pérot, Appl. Cat. A 169 (1998) 343-353.
- [15] L. Blanchard, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, J. Catal. 98 (1986) 229-234.
- [16] P.J. Magnus, B. Schefer, J.A. Moulijn, Amer. Chem. Soc. Petro. Div. Prep. 32 (1987) 329
- [17] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, Phys. Chem. Chem. Phys., (1) (1999) 921- 927.
- [18] H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, C. Wivel, S. Morup, J. Catal, 68 (1981) 433-452.
- [19] C. Wivel, H. Topsøe, B.S. Clausen, R. Candia, S. Morup, J. Catal. 68 (1981) 453-463.
- [20] H. Topsøe, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 3-8.
- [21] R. Candia O. Sorensen, J. J. Villadsen, N-Y Topsøe B.S. Clausen, H. Topsøe, Bull. Soc. Chim. Belg 93 (1984) 763.
- [22] E. Payen, R. Hubaut, S. Kazstelan. O. Poulet, J. Grimblot, J. Catal. 147(1994) 123-132.
- [23] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, Catal. Letters 26 (1994) 25-35.
- [24] F.E. Massoth, G. Muralidhar, in: Proceedings of the Fourth International Conference on the Chemistry and Uses of Molybdenum, Climax Molybdenum Co., 1982, p. 343
- [25] D. D. Whitehurst, T. Isoda, I. Mochida, Adv. Catal. 42 (1998) 345.

- [26] M. Breyse, J. Bachelier, J.P. Bonnelle, M. Cattenot, D. Cornet, T. Decamp, J.C. Duchet, P. Engelhard, R. Frety, C. Gachet, P. Geneste, J. Grimblot, C. Gueguen, S. Kasztelan, M. Lacroix, J.C. Lavalley, C. Leclercq, C. Moreau, L. De Mourgues, J.L. Olive, E. Payen, J.L. Portefaix, H. Toulhoat, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 829.
- [27] Kasztelan, L. Jalowiecki, A. Wambeke, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 1003.
- [28] S. M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* 149 (1994) 414-427.
- [29] Y. Araki, K. Honna, H. Shimada, *J. Catal.* 207 (2002) 361-370
- [30] T. Hayden, J.A. Dumesic, *J. Catal.* 103 (1987) 399-406.
- [31] H. Shimada, *Catal. Today* 86 (2003) 17-29
- [32] O. Kirilenko, Tesis de Doctorado, U. de Berlín 2005.
- [33] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 97-110.
- [34] I. E. Wachs, *Characterization of catalytic materials*. Ed. Butterworth-Heinemann USA 1992.
- [35] F.J. Gil Llambias, J. Salvatierra, L. Bouyssieres, M. Escudey, *Appl. Catal.* 59 (1990) 185-195.
- [36] M.de Boer, A. J. van Dillen, D.C. Koningsberger, J. W. Geus, M.A. Vuurman, I. E. Wachs, *Catal. Letters* 11 (1991) 227-239.
- [37] I. E., Wachs, C. Hardenbergh, *Appl. Catal.* 13 (1985) 335-346.
- [38] J.A. Horsley, I. E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4014-4020.
- [39] H. Knozinger. In *Proc 9th Congress Catal.* (M.J. Phillips and M. Ternan, Eds) The Chemical Institute of Canada Ottawa 1988 p.20.
- [40] F. Hilbrig, H. E. Gobel, H. Knozinger, H. Schmeiz, B. Lengeler, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 6973-6978.
- [41] M. M. Ostromecki, L. J. Burcham, I. E. Wachs, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 132, (1998) 59-71.
- [42] A. Gutiérrez, J. Ramírez, I. Jiménez, M. Peñuelas, P. Sanchez, P. Torres, *Catal. Today* 107-108 (2005) 879-884.
- [43] B.C. Gates, J.R. Katzer, "Chemistry of Catalytic processes" Ed. Mc. Graw Hill 1989.
- [44] K. Tanabe, "New Solids Acids and Bases", Ed. Kodansha, Tokyo 1989
- [45] C. F. Lin, K. S. Chang, C. W. Tsay, D. Y. Lee, S. L. Lo y T. Yasunaga, *J. Colloids Interface Sci.* 188 (1997) 201-208.
- [46] K. Shimizu, M. Takamatsu, K. Nishi, H. Yoshida, A. Satusma, T. Hattori, *Chem. Commun.* 15 (1996) 1827-1828.
- [47] K. Shimizu, A. Satsuma, T. Hattori, *Appl. Catal. B: Envir.* 16 (1998) 319-326

- [48] K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hattori, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 1542-1549
- [49] Y. C. Park, H. K. Rhee, Appl. Catal. A: Gen. 179 (1999) 145-153.
- [50] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, Cat. Today 93-95 (2004) 751-760.
- [51] H. R. Reinhoudt, E. Crezee, A. D. Langeveld, P. J. Kooyman, J. A. R. van Veen, J. A. Moulijn, J. Catal. 196 (2000) 315-329.
- [52] H. R. Reinhoudt, R. T. Roos, A. D. Langeveld, J. A. R. van Veen, S.T. Sie, J. A. Moulijn, J. Catal. 203 (2001) 509-515.
- [53] M. Karroua, A. Centeno, H. K. Matralis, P. Grange, B. Delmon., Appl. Catal. 51-11 (1989) L21-L26.
- [54] F. E. Massoth, T. Koltai, P. Tetényi, J. Catal. 203(2001) 33-40.
- [55] A. J. van de Vlies, R. Prins, Th. Weber, J. Phys. Chem B. 106 (2002) 9277-9285
- [56] V. Lauritsen, S. Helveg, E. Laegsgaard, I. Stensgaard, B.S. Clausen, H. Topsoe, F. Besenbacher, J. Catal. 197 (2001) 1-5.
- [57] 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, J. A. R. van Veen, J. Catal. 198(2001) 151-163.
- [58] R. Thomas, M. Van Oers, V. H. de Beer, J. Medema, J. A. Moulijn, J. Catal. 76 (1982) 241-253.
- [59] P. Zeuthen, P. Blom, B. Muegge, F. E. Massoth, Appl. Catal. 68 (1991) 117-130
- [60] M. Bhaduri, P. C. H. Mitchell, J. Catal. 77 (1982) 132-140
- [61] M. A. Siddiqui, S. Ahmed, A.M. Aitani, C. F. Dean, App. Catal. A: Gen. 303 (2006) 116-120.
- [62] C. Flego, Cat. Today 65 (2001) 265-270.
- [63] T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, Catal. Letters 63 (1999) 173-178.
- [64] A. Nishijima, T. Kameoka, H. Yanase, T. Sato, Y. Yoshimura, H. Shimada, N. Matsubayashi, Proc. Int. Conf. Coal Sci. 1991, p.759.
- [65] C. Gachet, M. Breyse, M. Cattenot, T. Decamp, R. Frety, M. Lacroix, L. de Mourgues, J.L. Portefaix, M. Vrinat, J.C. Duchet, S. Housni, M. Lakhdar, M. J. Tilliette, J. Bachelier, D. Comet, P. Engelhard, C. Gueguen, H. Toulhoat, Catal. Today 4 (1988) 7.
- [66] B. H. Cooper, A. Stanislaus, P.N. Harmerup, Hydrocarbon Processing 83 (1993)
- [67] P. J. Magnus, A. Bos, J. A. Moujlin, J. Catal. 146 (1994) 437-448.



## *Capítulo II*

### *Técnicas experimentales*



## Capítulo II

### 2. Técnicas experimentales

En esta sección se presentan los métodos utilizados en la preparación de los soportes con diferentes porcentajes de galio, así como de los catalizadores correspondientes W y NiW. Se presenta el protocolo de activación y de evaluación catalítica por lotes y en continuo, el procedimiento de análisis de reacción y una reseña de las técnicas de caracterización que se utilizaron.

#### 2.1. Preparación de los materiales

##### 2.1.1. Preparación de los soportes

El soporte utilizado fue  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comercial (IFP-E11804) en forma de extrudados (1.2mm) con un área de 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup> y Vp de 0.6 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup>. La alúmina se tamizó entre 80 y 125  $\mu$ m y se secó a 120 °C para eliminar el exceso de humedad. Posteriormente se prepararon soluciones (25mL) de nitrato de galio (Merck -99%) con los diferentes porcentajes de galio a pH natural. Para llevar a cabo la impregnación se utilizó la técnica de mojado incipiente (llenado de poro). Después de la impregnación las muestras se dejaron reposar durante 12 horas y posteriormente se secaron a 120 °C por 4 h. La calcinación se realizó a temperatura programada de 3 °C/min hasta 450 °C con una isoterma de 5h bajo un flujo de aire de 60 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>.

##### 2.1.2. Preparación de los catalizadores.

Los catalizadores se prepararon por medio de la técnica de impregnación incipiente de forma secuencial. Las sales precursoras utilizadas para la impregnación de los metales en el soporte fueron metatungstato de amonio (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>\*H<sub>2</sub>O y nitrato de níquel hexahidratado Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>\*6H<sub>2</sub>O adquiridos con Sigma-Aldrich. La preparación de los materiales no promovidos se realizó considerando 2.8 átomos de W nm<sup>-2</sup>, se dejaron madurar por 12 h y luego se secaron con una rampa de temperatura programada de 4°C

$\text{min}^{-1}$  a partir de temperatura ambiente hasta  $120^\circ\text{C}$  donde se mantuvieron por 12h. Luego del proceso de secado las muestras se calcinaron a  $400^\circ\text{C}$  durante 5 h en flujo de aire con una rampa de calentamiento de  $4^\circ\text{C min}^{-1}$ .

Se prepararon dos series de catalizadores NiW con soluciones de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 99%) a pH natural 3.7 y a pH 7.4. Se secaron a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h. Luego se impregnaron con una solución  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Aldrich 98% a pH 4.23. Las muestras se secaron a  $120^\circ\text{C}$  por 12 h y se calcinaron a  $400^\circ\text{C}$  durante 5 h en flujo de aire. La carga de W fue de 2.8 átomos de W  $\text{nm}^{-2}$  y se consideró la relación atómica Ni/(W+Ni) igual a 0.41 para la carga del Ni<sup>[1]</sup>. La nomenclatura de los materiales preparados se presentan en la tabla 2.1.

Tabla 2.1 Nomenclatura de materiales preparados con soluciones de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\cdot\text{H}_2\text{O}$ . Todos los materiales llevan la indicación de la alúmina utilizada ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) Calcinados a  $400^\circ\text{C}$  por 4 horas. Densidad de impregnación 2.8 átomos de W  $\text{nm}^{-2}$  y una relación de Ni/(Ni+W)=0.41 a partir de la sal  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Solución de W con una concentración de 1.21 mM a pH=3.4 y 7.4, el pH se ajustó con una solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Para el Ni se utilizó una concentración de 1.4 M y pH=4.4

46

Soportes	W	NiW	NiW	Ni
Ga(x%) $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	pH=3.46	a pH=3.4	a pH=7.4	a pH=4.4
Ga(0.0)	W/Ga(0.0)	NiW/Ga(0.0)	NiW7/Ga(0.0)	Ni/Ga(0.0)
Ga(0.6)	W/Ga(0.6)	NiW/Ga(0.6)	NiW7/Ga(0.6)	Ni/Ga(0.6)
Ga(0.9)	W/Ga(0.9)	NiW/Ga(0.9)	NiW7/Ga(0.9)	-
Ga(1.2)	W/Ga(1.2)	NiW/Ga(1.2)	NiW7/Ga(1.2)	Ni/Ga(1.2)
Ga(1.8)	W/Ga(1.8)	NiW/Ga(1.8)	NiW7/Ga(1.8)	-
Ga(2.4)	W/Ga(2.4)	NiW/Ga(2.4)	NiW7/Ga(2.4)	-
Ga(3.0)	W/Ga(3.0)	NiW/Ga(3.0)	NiW7/Ga(3.0)	-

## 2.2. Activación del óxido precursor

La sulfuración de los catalizadores se realizó en un reactor pírex con una mezcla de 10%  $H_2S/H_2$  (4 L/h). La rampa de temperatura fue de  $5^\circ C/min$ , hasta  $400^\circ C$ , temperatura a la que el catalizador permaneció durante 4 h para reacción. Después, la muestra se enfrió sin quitar el flujo de la mezcla 10%  $H_2S/H_2$  y cuando se llegó a temperatura ambiente se eliminó el exceso de  $H_2S$  con un flujo de  $N_2$ . El catalizador se almacenó en un frasco en una atmósfera de argón para evitar contacto con el oxígeno de la atmósfera. Las pruebas de variación de temperatura de activación para XPS se realizaron modificando la isoterma a  $350^\circ C$  y a  $450^\circ C$  por evento. Para las reacciones de HDS en continuo así como para la isomerización de o-xileno se realizó la sulfuración in-situ con una mezcla de n-Heptano (300 mL) y dimetildisulfuro (DMDS-5.96 g) al 3% mol por 2 h con una rampa de  $5^\circ C$  por minuto hasta  $350^\circ C$  con un flujo de 3.8 g/h.

## 2.3. Evaluación catalítica

### 2.3.1. Evaluación en reactor por lotes

47

La HDS del DBT se llevó a cabo en un reactor de  $500\text{ cm}^3$  (Parr 4842) operado por lotes, está provisto con un agitador mecánico de hélice de 4 hojas movido por un motor a 1100 rpm aproximadamente. El reactor se cargó con una solución de 500 ppm de azufre (0.222 g de DBT) en hexadecano (100mL) y 0.2 g de catalizador para cada prueba. El procedimiento experimental para cada prueba se ejemplifica como sigue: al inicio se presuriza el reactor a 200 psi con  $N_2$  para probar fugas y llevar al reactor hasta la temperatura deseada ( $320^\circ C$ ). Al llegar a esta temperatura la presión del reactor aumentó cerca de 200 psi por lo que se desfoga la presión hasta 60 psi, para iniciar la reacción se introdujo  $H_2$  hasta llegar a 800 psi. El sistema de reacción se muestra en la Fig. 2.1.

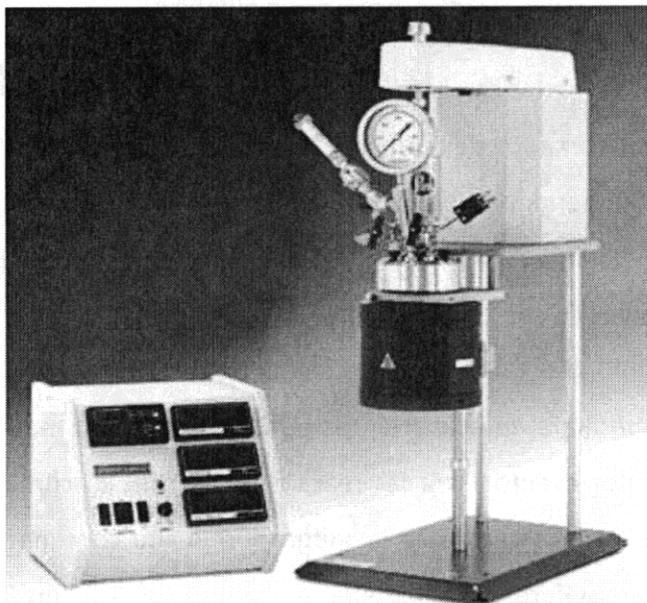


Fig. 2.1 Sistema de reacción por lotes modelo Parr 4842 y controlador.

48

Para asegurar que la velocidad de reacción obtenida esté libre de efectos de transferencia de masa interna, los catalizadores se tamizaron de 80 a 100 mesh (80 a 125 micras). Para el caso de los posibles efectos de transferencia de masa externa se utilizaron baffles al interior del reactor para evitar el efecto vórtice, mientras que la agitación se mantuvo por arriba de 800 rpm. La velocidad de reacción se calculó utilizando la ecuación 2.1.

$$-r_{DBT} = \frac{x C_{DBT}^0 V_{solv}}{M_{cat}} \quad \text{Ec.2.1}$$

Donde  $C_{DBT}^0$  es la concentración inicial en  $[\text{mol L}^{-1}]$ ,  $V_{solv}$  es el volumen de solvente utilizado [0.1 L],  $M_{cat}$  es la cantidad experimental de catalizador utilizado [g], por último  $x$  es la conversión calculada con la ecuación 2.2 a partir de las áreas cromatográficas (área de productos ( $A_p$ ) y área de DBT ( $A_{DBT}$ )) obtenidas.

$$x = \frac{\sum A_p}{\sum A_p + A_{DBT}} \quad \text{Ec.2.2}$$

### 2.3.1.1 Análisis cromatográfico de compuestos presentes en la HDS de DBT

El análisis de productos se realizó en un cromatógrafo de gases de CG-FID (Perkin Elmer, autosystem XL) con una columna capilar de silicón EC<sup>TM</sup>-5 (HP-5, 5% PhM-silicón con espesor de 0.88 mm, 30m x 0,53 mm). El análisis para la determinación de los tiempos de retención del DBT así como de cualquiera de sus productos de reacciones se realizó considerando el esquema de reacción de la Fig. 2.1. Además se consideró la posibilidad de obtener productos de rompimiento (benceno, hexano) tanto de los productos de reacción principales como del solvente (hexadecano). Las soluciones de referencia se prepararon considerando una conversión del 50% del DBT inicial.

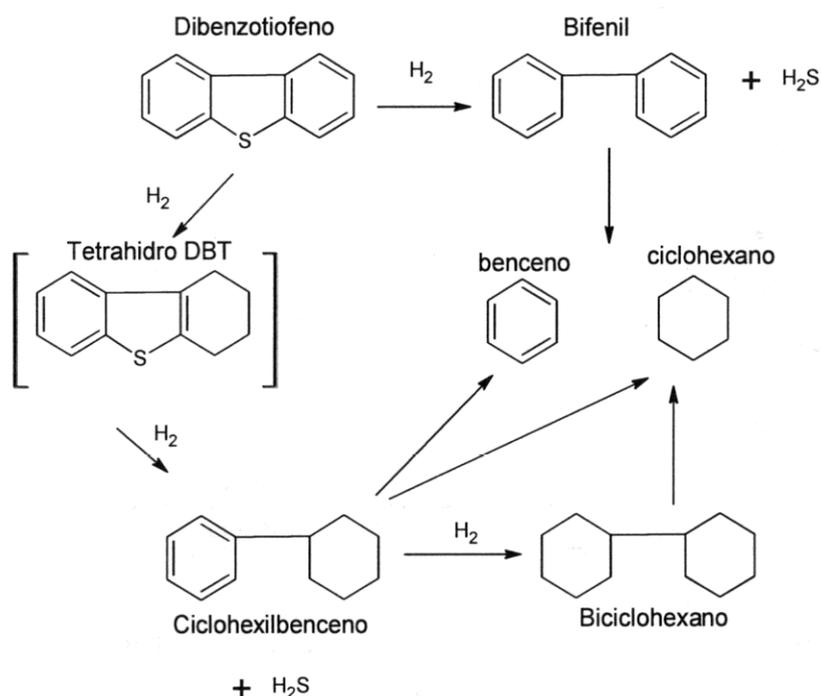


Fig. 2.1 Esquema de la reacción de HDS de DBT.

El método de análisis así como las condiciones de operación del cromatógrafo se muestran en las tablas 2.1 y 2.2 respectivamente.

Tabla 2. 1 Procedimiento cromatográfico utilizado en la detección de productos.

Temperatura inicial	150°C		
Tiempo total	12min		
Rampa	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	Incremento (°C/min)
1	150	180	6
2	180	200	10
3	200	230	6

Tabla 2.2 Condiciones de operación del sistema Perkin Elmer.

Flujo de N <sub>2</sub> (gas acarreador)	33.3 $\frac{\text{mL}}{\text{s}}$
Flujo de Aire	476 $\frac{\text{mL}}{\text{s}}$
Flujo de H <sub>2</sub>	45.5 $\frac{\text{mL}}{\text{s}}$
Presión del sistema	12.1psi

50

Los resultados de cromatografía obtenidos sirvieron para la cuantificación de productos en las reacciones realizadas en el reactor por lotes. Los tiempos de retención obtenidos se muestran a continuación en la tabla 2.3.

Tabla 2.3 Tiempos de retención para cada uno de los compuestos presentes en las reacciones de HDS de DBT.

Compuesto	Fórmula molecular	t (min)
Octano	(C <sub>8</sub> H <sub>18</sub> )	2.90
Nonano	(C <sub>9</sub> H <sub>20</sub> )	3.05
Decano	(C <sub>10</sub> H <sub>22</sub> )	3.30
Undecano	(C <sub>11</sub> H <sub>24</sub> )	3.64
Benceno	(C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> )	4.15
Ciclohexano	(C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> )	4.28
Biciclohexano (BCH)	(C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> )	5.30
Ciclohexilbenceno (CHB)	(C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> )	5.43
Bifenil (BF)	(C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> )	6.02
Hexadecano	(C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )	8.35
Tetrahidrodibenzotiofeno (thDBT)	(C <sub>12</sub> H <sub>12</sub> S)	10.77
Dibenzotiofeno (DBT)	(C <sub>12</sub> H <sub>8</sub> S)	11.00

### 2.3.2 Evaluación en Microreactor trifásico

Para la HDS del 4,6-DMDBT así como para la isomerización de o-xileno se utilizó un microreactor trifásico de cama empacada en operación continua. Este sistema de reacción se opera directamente desde la computadora en donde se pueden crear secuencias de operación. El esquema del sistema se presenta en la Fig. 2.2.

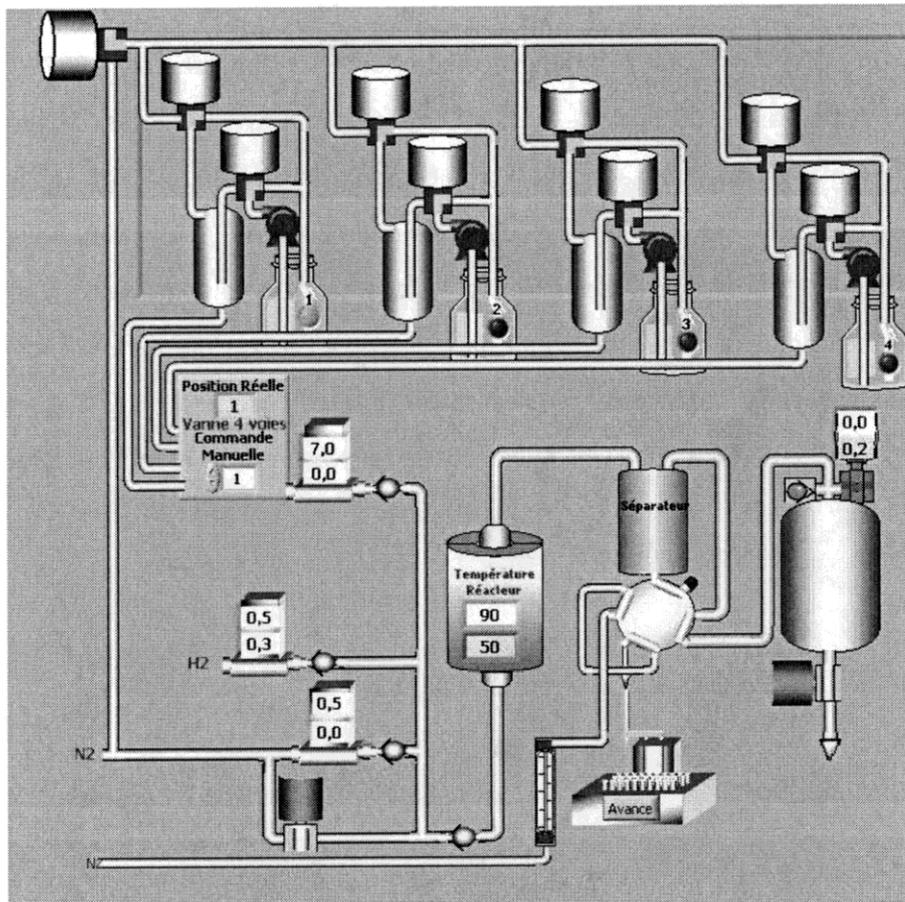


Fig. 2.2. Esquema del reactor continuo trifásico de fabricación francesa.

El sistema de reacción consiste de 4 recipientes para soluciones que se envían a 4 tanques contenedores a alta presión como se puede apreciar en la parte superior de la Fig.2.2; la corriente de estos tanques es manipulada por una válvula automática de 4 vías. La corriente de salida de esta válvula se mezcla con  $H_2$  y se envía al reactor por la parte

inferior de éste. Lo anterior permite llevar a cabo la sulfuración in situ así como el análisis de diferentes corrientes de reacción sin detener el flujo. Después del reactor el flujo de reacción se envía a un separador, la corriente líquida se envía a un rizo de muestreo automático de donde se obtiene una muestra cada hora; la corriente de  $H_2-H_2S$  se envía a un tanque donde se descomprime hasta presión atmosférica para posteriormente enviarla a una trampa de  $H_2S$  y después al ambiente.

La solución de reacción se preparó con  $14.46 \times 10^{-3}$  mol de azufre (0.3071 g de 4,6-DMDBT) equivalentes a 300 ppm de S en 300 mL de dodecano. Además, se agregó una cantidad de moles igual de hexadecano como estándar interno (0.3247 g). El flujo de  $H_2$  utilizado fue de  $20 \text{ mL min}^{-1}$ , el flujo de solución fue de  $3.8 \text{ g h}^{-1}$ , mientras que la masa de catalizador fue de 50 mg operando a 30 bar. El catalizador se empaca entre 2 camas de carburo de silicio de 5 g cada una y fibra de cuarzo. La Fig. 2.3 muestra el esquema del reactor. Las pruebas catalíticas se realizaron a  $320^\circ$ ,  $280^\circ$  y  $300^\circ\text{C}$  asegurando conversiones por debajo de 20%. Los muestreos se realizaron cada 60 min durante 15 h.

52

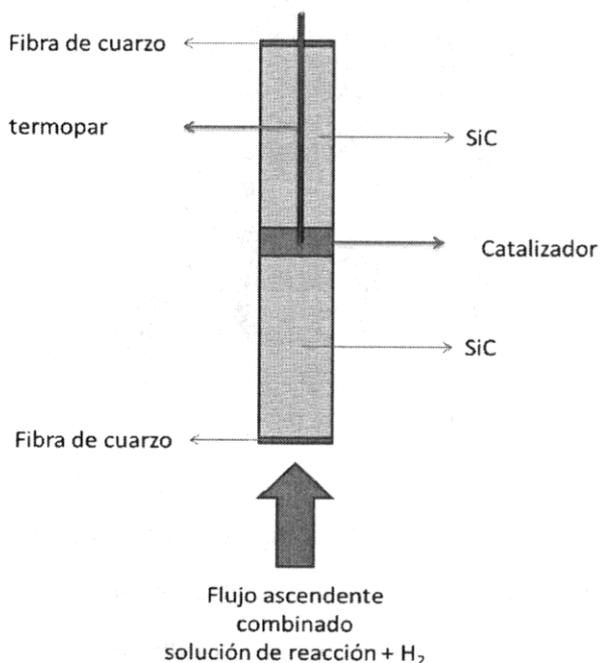


Fig. 2.3 Esquema del reactor empacado con carburo de silicio.

Para las reacciones de isomerización la solución utilizada se preparó con 300 mL de dodecano, 0.3247 g de hexadecano como estándar interno y 0.4607 g de o-xileno. Para esta reacción las condiciones de operación experimentales utilizadas fueron las mismas que en el caso de la HDS del 4,6DMDBT. Los muestreos se realizaron cada 60 min durante 5 horas ya que la reacción solo se analizó a 320°C.

En cada reacción se realizó el cálculo de la energía de activación para verificar linealidad en la velocidad de reacción al variar la temperatura y con esto descartar posibles efectos de transferencia de masa. Los catalizadores en ambas reacciones fueron estabilizados por 10 horas a 320°C. La velocidad fue calculada a partir de la ecuación 2.3

$$-r_i = \frac{\bar{x}_T \dot{Q}}{M_{cat}} \quad \text{Ec. 2.3}$$

Donde  $\dot{Q}$  es el flujo molar [ $\text{mol}_i \text{s}^{-1}$ ],  $M_{cat}$  es la cantidad experimental de catalizador utilizado [g] y  $\bar{x}_T$  es la conversión promedio a cada temperatura. Esta conversión se calculó por dos vías, la primera utilizando las áreas cromatográficas de productos y reactivo, la segunda utilizando las áreas cromatográficas del estándar interno y el reactivo  $i$ . Donde  $i$  se refiere al 4,6-DMDBT o al o-xileno. El análisis cromatográfico correspondiente será presentado a continuación.

### 2.3.1.1. Análisis de compuestos en la HDS de 4,6 DM-DBT

Para el caso de las reacciones realizadas en el reactor continuo, se utilizó un cromatógrafo Agilent Tech 6850 con una columna capilar empacada Agilent 190191Z-413E de Metil Siloxano y espesor de 0.32mm, 30m x 0.25 mm. El esquema de reacción propuesto se presenta en la Fig. 2.4, mientras que las condiciones de operación se presentan en las tablas 2.4 y 2.5

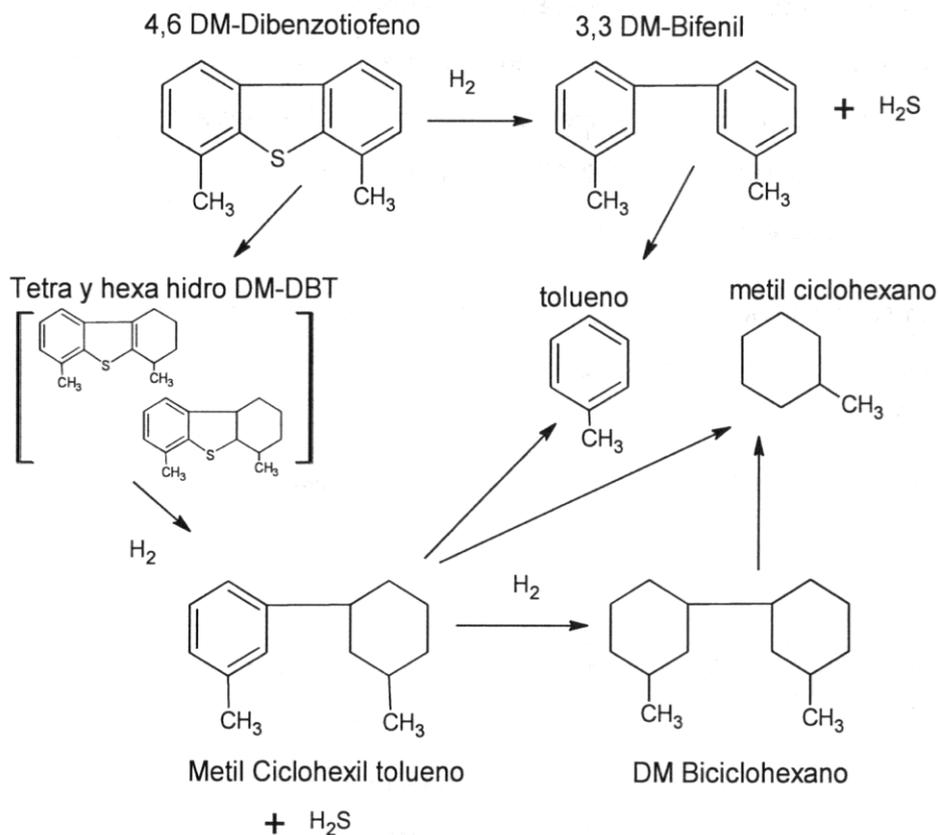


Fig. 2.4 Esquema de la reacción de productos de la HDS de 4,6-DM-DBT.

Tabla 2. 4 Procedimiento cromatográfico utilizado en la detección de productos.

Temperatura inicial	100°C		
Tiempo total	22min		
Rampa	$T_{inicial}$ (°C)	$T_{final}$ (°C)	Incremento (°C/min)
1	100		1 min de isoterma
2	100	260	5

Tabla 2.5 Condiciones de operación del sistema Agilent.

Flujo de $N_2$ (gas acarreador)	$2.51 \frac{mL}{s}$
Flujo de Aire	$7.6 \frac{mL}{s}$
Flujo de $H_2$	$0.61 \frac{mL}{s}$
Presión del sistema	8.38psi

Los resultados de cromatografía obtenidos sirvieron para la cuantificación de productos en las reacciones realizadas en el reactor continuo trifásico. Los tiempos de retención se muestran a continuación en la tabla 2.6.

Tabla 2.6 Tiempos de retención para cada uno de los posibles compuestos presentes en las reacciones de HDS de 4,6DM-DBT.

Compuesto	Fórmula molecular	t (min)
Metil Ciclohexano	( $C_7H_{14}$ )	2.28
Tolueno	( $C_7H_8$ )	2.95
Dimetil biciclohil hexano (DMBCH)	(C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> )	9.02
		9.18
		9.31
Metil Ciclohexil Tolueno	(C <sub>14</sub> H <sub>20</sub> )	9.97
		10.07
		10.34
3,3 DM bifenil	(C <sub>14</sub> H <sub>14</sub> )	11.94
Tetra-hidro DMDBT	(C <sub>14</sub> H <sub>16</sub> S)	16.77
Hexa-hidro DMDBT	(C <sub>14</sub> H <sub>18</sub> S)	16.85
4,6-DM-DBT	(C <sub>14</sub> H <sub>12</sub> S)	17.79

### 2.3.1.2. Análisis de compuestos presentes en la isomerización de O-Xileno

En el caso de la reacción de isomerización-hidrogenación de O-Xileno el análisis se realizó en el cromatógrafo Agilent Tech 6850, con las mismas condiciones de operación pero con diferente método. Este método se enlista en la tabla 2.7. Los productos de reacción se muestran en el esquema de reacción de la Fig.2.5 con excepción de los productos de rompimiento pues se manejaron conversiones menores al 15%.

Tabla 2.7 Procedimiento cromatográfico utilizado en la detección de productos de la reacción de O-Xileno.

Temperatura inicial	40°C		
Tiempo total	17.8 min		
Rampa	T <sub>inicial</sub> (°C)	T <sub>final</sub> (°C)	Incremento (°C/min)
1	40	40	
2	40	70	5
3	70	212	12

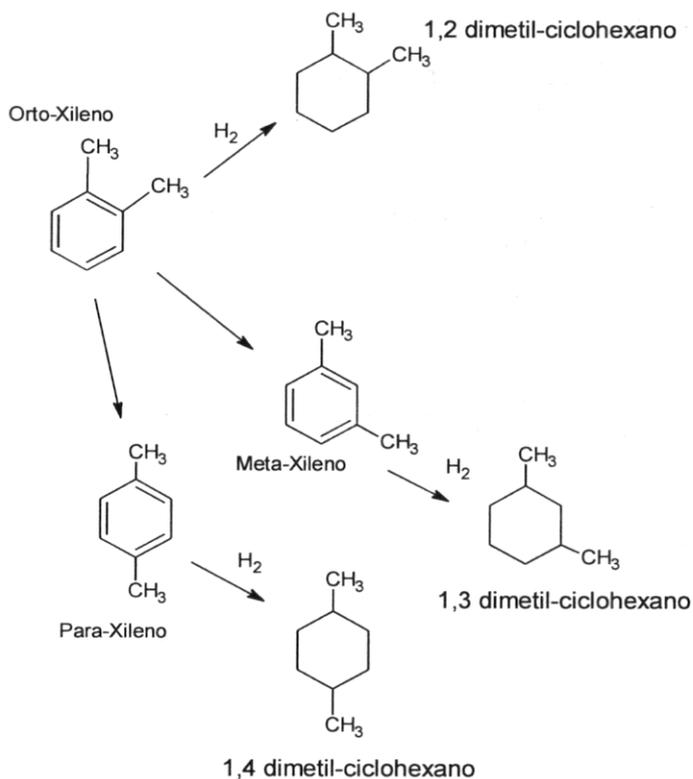


Fig. 2.5 Esquema de reacción completo de posibles productos de reacción del O-xileno.

Los tiempos de retención se muestran a continuación en la tabla 2.8.

Tabla 2.8 Tiempos de retención para cada uno de los compuestos presentes en las reacciones de isomerización-hidrogenación de O-Xileno.

Compuesto	Fórmula molecular	t (min)
1,2 DM-Ciclohexano	$(C_8H_{16})$	4.12
		4.63
1,3 DM-Ciclohexano	$(C_8H_{16})$	3.82
1,4 DM-Ciclohexano	$(C_8H_{16})$	3.85
		4.24
Meta-Xileno	$(C_8H_{10})$	6.10
Para-Xileno	$(C_8H_{10})$	6.12
Orto-Xileno	$(C_8H_{10})$	6.60

## 2.4. Técnicas de caracterización

### 2.4.1. Análisis químicos elementales por emisión atómica

Las cantidades elementales de Ni, W y Ga en los materiales preparados Ni/W/x%Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se determinaron por el método de espectroscopía de emisión atómica de plasma. Para el análisis de los metales, la muestra se disuelve en una mezcla de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub> calentando a 250-300°C. Después la muestra se somete a una temperatura de combustión de 1300°C y se hace pasar por el espectrofotómetro de emisión. Mediante calibración adecuada se determinó la concentración correspondiente a cada muestra. Esta caracterización se realizó en el servicio de análisis químicos del IRCE-Lyon.

### 2.4.2. Propiedades texturales por Fisorción de N<sub>2</sub>

Con el objetivo de conocer las propiedades texturales tales como área específica, volumen de poro así como la distribución de tamaños de poro, se utilizará un equipo AUTOSORB-1 (QUANTACHROME). El área se calculó a partir de la ecuación de BET <sup>[1]</sup> mientras que el diámetro de poro promedio, su distribución así como el volumen de poro serán calculados a partir del método BJH<sup>[2]</sup>. El procedimiento experimental consiste en introducir la cantidad de material a analizar en una celda pírex, esta se fija en el sistema de desgasificación a 120°C y alto vacío por un lapso de entre 2 y 6 h dependiendo de la muestra. Después se cambia de válvula y se pone en el sistema de fisorción y la celda de vidrio se introduce en un recipiente con nitrógeno líquido.

### 2.4.3. Difracción de Rayos X (DR-X)

Para la identificación de fases cristalinas, se utilizó un difractómetro SIEMENS D-500. En general, esta técnica muestra los patrones de difracción de fases conocidas. Se sabe por ejemplo que la fase gama de la alúmina presenta 3 difracciones características de muy baja intensidad por lo que generalmente se considera amorfa. No obstante, si se

presentan modificaciones al interior de las estructuras cristalinas, es posible detectar crecimientos en la intensidad de las difracciones o ensanchamientos de los picos a media altura. Los fundamentos de la técnica se basan en la difracción de rayos X por los planos de un cristal, lo cual depende de la característica ondulatoria de los rayos y del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal ya que al pasar los rayos por una muestra cristalina se presentan 3 casos: el primero es que al pasar los rayos interactúen con la muestra analizada, el segundo caso es que sean absorbidos y el tercero es que pasen sin pérdida de energía cambiando solamente su dirección de movimiento. La distribución de estos rayos generalmente es discreta es decir que hay regiones donde se concentran alternadas con regiones de intensidad aproximadamente nula y está relacionada con el orden espacial de los átomos que la produjeron. Los átomos de un cristal dispersan los rayos X incidentes en todas direcciones por lo que la posibilidad de que estas se superpongan de manera constructiva sería muy baja, sin embargo, el hecho de que en un cristal los átomos están ordenados de manera regular y repetitiva permite llevar a cabo la medición. La ley de Bragg<sup>[2]</sup> nos dice que al chocar un haz estrecho de radiación contra la superficie de un cristal forma un ángulo  $\theta$  y que la dispersión tiene lugar como consecuencia de la interacción con los átomos de este. La ecuación que representa estas condiciones es la siguiente:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad \text{Ec.2.4}$$

Donde  $n = 1, 2, 3, \dots$ ,  $\lambda$  Longitud de onda del haz (Å),  $d$  es el espacio interplanar definido por medio de los índices de Miller (Å) y  $\theta$  es el ángulo entre el plano y el haz incidente. Adicionalmente el tamaño de los cristales puede determinarse utilizando la ecuación de Scherrer sin embargo, nos interesa obtener información cualitativa más que cuantitativa por lo que este parámetro no será calculado.

#### 2.4.4. Espectroscopía de Reflectancia Difusa (RD) UV-Vis

Los espectros de reflectancia difusa de las muestras se obtendrán con un espectrofotómetro UV-Vis-Lambda 35 Perkin Elmer, provisto con una esfera de reflectancia difusa para el análisis de polvos. Se analizará la región entre 200 y 1000 nm (ultravioleta-visible) con la finalidad de obtener las señales correspondientes y llevar a cabo su análisis cualitativo. Los valores de reflectancia para cada muestra fueron tratados con la función de Kubelka-Munk (Ec. 2.5)<sup>[5]</sup>, esta función se utiliza para relacionar la intensidad de la reflexión difusa de la muestra, con la intensidad de referencia así como con los coeficientes de absorción molar y el de dispersión, la siguiente ecuación es la función antes mencionada:

$$f(R'_{\infty}) = \frac{(1 - R'_{\infty})^2}{2R'_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad \text{Ec. 2.5}$$

Donde  $R'_{\infty} = \frac{R_{\text{muestra}}}{R_{\text{MgO}_3}}$ ,  $R_{\text{MgO}_3}$  es la reflectancia de referencia,  $R_m$  es la del material,  $k$

59

es el coeficiente de absorción molar y  $s$  es el coeficiente de dispersión. Al graficar los valores obtenidos para la función de Kubelka-Munk contra longitud de onda ( $\lambda$ ) se pueden obtener apreciaciones cuantitativas de la cantidad de especies que se tienen en esa muestra, además de que si ya han sido anteriormente asignados los picos, se puede obtener también información cualitativa. Para obtener información sobre la estructura de las especies formadas sobre los soportes, los datos son tratados con valores de energía ( $h\nu$ ) para obtener la energía de borde ( $E_B$ ). La función de Kubelka-Munk al ser modificada con la constante de Planck ( $h$ ) y la frecuencia ( $\nu$ ) nos arroja una gráfica en la cual en el eje de las abscisas se puede encontrar la energía de borde del material correspondiente. La función de Kubelka- Munk modificada es la siguiente:

$$[F(R'_{\infty})E]^{\frac{1}{\eta}} \quad \text{Ec. 2.6}$$

Donde  $E = \frac{hc}{\lambda}$ ,  $h$  es la constante de Planck,  $c$  es la velocidad de la luz,  $\lambda$  es la longitud de onda y  $\eta$  depende del tipo de transición óptica causada por la absorción del fotón. En semiconductores cristalinos donde el momento del cristal se conserva y las transiciones electrónicas obedecen reglas de selección bien definidas  $\eta$  puede tomar valores de  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{2}$ , 2 y 3 cuando las transiciones son directamente permitidas, directamente prohibidas, indirectamente permitidas e indirectamente prohibidas respectivamente<sup>[5]</sup>. En esta ecuación  $E$  representa la energía del fotón incidente, por lo que en la gráfica la  $E_B$  se obtiene al trazar una línea recta en la zona de baja energía, esta se debe hacer interceptar con el eje de las abscisas. Así, el punto de intercepción es el valor de la energía de borde. Se debe tener mucho cuidado con la apreciación de este punto ya que la línea recta que se traza es un tanto subjetiva por lo que para reducir este factor se trata de hacer coincidir la mayor cantidad de puntos de la curva con la recta trazada.

#### 2.4.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

El análisis se realizó en un espectrofotómetro KRATOS AXIS Ultra DLD con analizador hemisférico, el equipo opera al vacío ( $10^{-9}$  mbar) con cámara de transferencia en ausencia de aire y humedad. La muestra sulfurada se pone bajo atmosfera inerte de argón en una caja de guantes diseñada específicamente para la cámara de transferencia, la celda de análisis se inserta en una de las paredes de la cámara y se fija para poder realizar el manejo de la muestra. El dispositivo de análisis se inserta en la varilla de transferencia y se cierra la cámara antes de desacoplarla de la caja de guantes. En el espectrofotómetro se despresuriza la cámara de transferencia y se pasa la muestra a la recámara. Los datos se adquieren usando un haz monocromático de rayos X provenientes de una fuente  $Al K_{\alpha}$  (1486.6 eV, 150W). El área analizada es de 700 mm x 300 mm. El pico del carbono 1s a 284.6 eV fue tomado como referencia. Para la descomposición se usó el programa Vision 2.2.6 KRATOS XPS y ajustes Gaussiano-Lorentziano. Cada material se sulfuró por separado bajo las condiciones mencionadas en la sección 2.2.

Los espectros característicos de un catalizador NiW en estado óxido y en estado sulfuro se muestran en la Fig. 2.6.

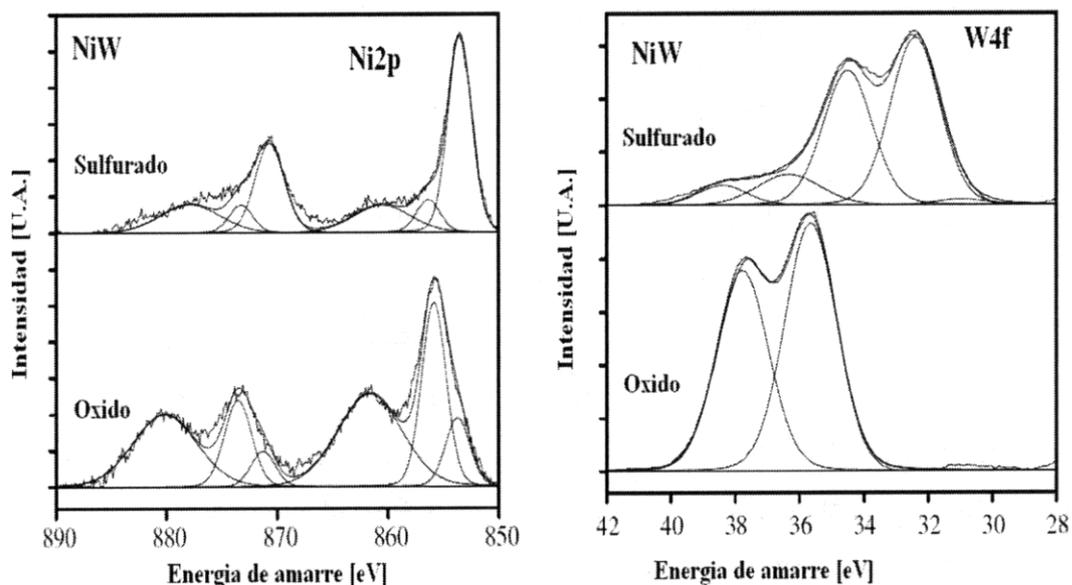


Fig. 2.6 Espectros XPS del catalizador NiW/SiO<sub>2</sub> en estado óxido y sulfuro. Región de emisión proveniente del Ni 2p (izq) y del W4f (der). Tomado de E. Rodriguez et al. [6].

Al inicio los espectros de XPS se analizaron calibrando a partir de la posición del C1s proveniente de contaminación a 284.6eV. Sin embargo, fue necesario llevar a cabo una neutralización de cargas en todas las muestras, con esto, la amplitud de los picos varió ligeramente con la compensación de la carga aplicada, por lo que fue necesario recalibrar a partir del pico de Al2p. Las funciones Gauss-Lorentz ajustan a los espectros hasta en 100% con relaciones 30%-70% aproximadamente. Para llevar a cabo una correcta descomposición y obtener los valores cuantitativos de las especies presentes dentro del espectro es necesario conocer la posición de las especies principales es decir la energía de amarre (E.A.) correspondiente así como de sus satélites correspondientes. Las E.A. relevantes en esta tesis se presentan en la tabla 2.9.

Tabla 2.9 Energías de amarre (E.A.) de compuestos relevantes para esta tesis <sup>[6-10]</sup>.

elemento	compuestos	E.A. (eV)
Ni2p <sub>3/2</sub>	Ni <sub>2</sub> O	856.5
	Ni <sub>3</sub> S <sub>2</sub>	854.1
	NiS	854.9
W 4f <sub>7/2</sub>	WO <sub>3</sub>	35.2
	WS <sub>2</sub>	31.7
S2p	S <sup>2-</sup>	162.0
Al2p	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.4
Ga3d	Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20.5
	Ga <sub>2</sub> O	19.0
Ga2p <sub>3/2</sub>	Ga <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	1118.4

Las energías anteriores nos permiten tener un panorama general del espectro, no obstante es necesario presentar los parámetros usados en cada descomposición para cada caso específico. Para el caso del azufre S2p se tienen 3 estados de oxidación posibles: sulfuro, sulfato y oxisulfuro. Los parámetros utilizados para esta descomposición se presentan en la tabla 2.10

62

Tabla 2.10 Parámetros XPS para las contribuciones de fase en los pico de azufre 2p.

		E.A.	Área del pico	Longitud a media altura <sup>§</sup>
S 2p <sub>3/2</sub>	sulfuro	162.1	A <sub>S 2p3/2</sub>	H <sub>principal</sub>
S 2p <sub>1/3</sub>	sulfuro	163.3	A <sub>S 2p3/2</sub> *0.61	*1.12
S 2p <sub>3/2</sub>	oxisulfuro	163.2	A <sub>S 2p3/2</sub>	*1.20
S 2p <sub>3/5</sub>	oxisulfuro	164.4	A <sub>S 2p3/2</sub> *0.61	*1.32
S 2p <sub>3/2</sub>	sulfato	169.4	A <sub>S 2p3/2</sub>	H <sub>secundario</sub>
S 2p <sub>1/2</sub>	sulfato	170.6	A <sub>S 2p3/2</sub> *0.61	1.12

§La longitud a media altura del pico principal está referida al pico de Al 2P con una relación de S/Al de 0.7

Para Ni las contribuciones a los espectros pueden ser atribuidas a 3 especies diferentes de Ni<sup>2+</sup>, Ni en estado óxido, Ni sulfurado y níquel en la fase NiWS<sup>[6-15]</sup>. Los parámetros utilizados para esta descomposición se presentan en la tabla 2.11

Tabla 2.11 Parámetros XPS para las contribuciones de fase en los pico de níquel 2p<sup>[6-15]</sup>.

		E.A.	Área del pico	Longitud a media altura <sup>§</sup>
Ni 2p <sub>3/2</sub>	Óxido	856	A <sub>Ni2p3/2 óxido</sub>	Hc
Ni 2p <sub>1/2</sub>	Óxido	873.4	*0.38	*0.96
Ni	sat1	862.1	*0.75	*1.8
Ni	sat2	880.1	*0.69	*2.55
Ni	sat3	866.7	*0.11	*1.39
Ni	sat4	858.2	*0.24	*1.24
Ni	sat5	875.1	*0.17	*1.14
Ni 2p <sub>3/2</sub>	sulfuro	853.1	A <sub>Ni2p3/2 sulfuro</sub>	Hd
Ni 2p <sub>1/2</sub>	sulfuro	870.4	*0.5	*1.46
	sat1	854.9	*0.58	*2.04
	sat2	858.9	*0.42	*3.18
	sat3	872.4	*0.4	*2.98
	sat4	877.0	*0.5	*4.65
Ni 2p <sub>3/2</sub>	NiWS	854.0	A <sub>Ni2p3/2 NiWS</sub>	He
Ni 2p <sub>1/2</sub>	NiWS	871.3	*0.52	*1.41
	sat1	861.2	*0.23	*2.20
	sat2	876.6	*0.30	*3.33
	sat3	868.0	*0.09	*2.23
	sat4	857.7	*0.05	*1.59

§La longitud a media altura de los picos principales están referidas al pico de Al 2P con relaciones (Ni/Al)<sub>óxido</sub> de 1.2 y (Ni/Al)<sub>sulfuro</sub> 1.1

En cuanto a W las contribuciones a los espectros se pueden atribuir a 3 especies diferentes de W en estado óxido, W sulfurado y oxisulfuro. El W 4f presenta un doblete en 32.75 eV (W 4f<sub>7/2</sub>) y 34.9 eV (W 4f<sub>5/2</sub>), asimismo el pico del W 5p<sub>3/2</sub> en 38.4eV ha sido identificado en la vecindad de las señales provenientes del W 4f y 5p para cristales simples de WS<sub>2</sub><sup>[6-15]</sup>. Los parámetros utilizados para esta descomposición se presentan en la Tabla 2.12

Tabla 2.12 Parámetros XPS para las contribuciones de fase en los picos de W 4f.

	estado	E.A.	Área del pico	Longitud a media altura <sup>§</sup>
W 4f <sub>7/2</sub>	sulfuro	32.23	1	1
W 4f <sub>5/2</sub>	sulfuro	33.43		
W 5p <sub>3/2</sub>	oxisulfuro	37.88	0.2	0.1
W 5p <sub>3/2</sub>	oxisulfuro	41.20		
W 4f <sub>5/2</sub>	óxido	37.73	0.7	0.7
W 4f <sub>7/2</sub>	óxido	35.55		

§La longitud a media altura del pico principal está referida al pico de Al 2p con una relación de S/Al de 0.7

#### 2.4.6. Espectrofotometría Raman

Los espectros se obtuvieron a temperatura ambiente con una frecuencia del láser intermitente de 514.5 nm de Ar (Lexer Laser), con una potencia de 10mW en el intervalo de 10 a 1600 cm<sup>-1</sup> y resolución de 1 cm<sup>-1</sup>. El equipo usado fue un T64000 triple monochromator (Jobin-Yvon-Horiba) con un microscopio Olympus con lente de 100 y 10 acumulaciones por cada 60 segundos. La descomposición Gaussiana de los espectros se realizó con un software comercial apropiado. En este caso los enlaces activos en Raman son los correspondientes a la interacción metal-oxígeno con lo que se es posible determinar las estructuras de las especies de W-O y Ni-O presentes en los soportes impregnados. Para obtener un espectro se realizan varias corridas en el intervalo requerido para verificar que no haya cambios producidos por el haz incidente en la muestra.

#### 2.4.7. Migración electroforética (Potencial zeta)

Las determinaciones del potencial Zeta se hicieron usando un instrumento de electrofóresis (Zeta-Meter ZM-77) constituido por un microscopio AO en una celda Riddick

Type II Y UAV, con cátodo de Pt-Ir y un ánodo cilíndrico de Mo. Las muestras fueron estudiadas usando 300 mg de partículas ultrasónicamente dispersas en 300 mL de solución 0.01 M de KCl. El pH se ajustó con una solución 0.001 M de HCl o KCl. La tasa electroforética de migración y el potencial Zeta se relacionan por la ecuación de Helmholtz-Smoluchowski<sup>[16]</sup>. El punto isoeléctrico puede ser obtenido por un aparato de electroforesis donde el potencial zeta de un sólido se midió como función del pH de la solución. Cuando el potencial cambia de positivo a negativo existe un punto en donde la curva de potencial contra pH intersecta al eje, a este punto se le llama punto isoeléctrico (IEP) o punto de carga cero (PCC) dependiendo de si se trata de un material puro o uno mixto. La obtención del PCC puede mostrar que tipos de especies están soportadas ya que este valor depende directamente de la naturaleza de los iones en la fase acuosa; además, se ha reportado que, para óxidos soportados de Mo, Co o Ni sobre alúmina, el valor del PCC se encuentra entre los valores de los óxidos individuales<sup>[16]</sup>. De ahí que esperamos una ligera modificación del PCC con la carga de galio que podría afectar la especiación de los óxidos de W y Ni en la impregnación posterior. Esta determinación se realizó en la Universidad de Santiago (Chile). La síntesis del  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  se realizó siguiendo el método descrito por Areat et al.<sup>[17]</sup>

#### 2.4.8. Microscopía electrónica de transmisión.

El microscopio utilizado fue un JEOL 2010 (200kV) con resolución punto por punto de 0.19 nm. Los catalizadores se dispersaron por ultrasonido en una solución de etanol puro, después una gota de la suspensión homogénea se depositó sobre una rejilla de cobre de 200 mallas recubierta de una película de carbón amorfo. Asimismo, la microscopía de transmisión equipada con analizadores de rayos-X permite realizar un análisis cuantitativo de los elementos del sólido con una resolución espacial de hasta 1 nm.

### 2.4.8.1. Análisis de la morfología.

La microscopía electrónica permite caracterizar la fase sulfuro, dado que las laminillas son fácilmente observables sobre la superficie de los soportes ya que aparecen como contrastes alternados blancos y negros. Esto permite observar su longitud, apilamiento y la distancia interplanar de las laminillas. Se obtuvieron 10 micrografías en diferentes posiciones para cada material lo que permite realizar un análisis estadístico. En general la distribución es aceptable cuando se realiza el análisis estadístico de al menos 800 partículas. A partir de estos datos se obtiene el número de apilamiento, el promedio de apilamiento y la longitud media de las láminas. La longitud media de las láminas se obtuvo con la ecuación 2.7<sup>[18]</sup>:

$$\bar{L} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i l_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{Ec. 2.7}$$

Donde  $l_i$  es la longitud de las láminas de la partícula  $i$ ,  $n_i$  es el número de partículas con longitud  $l_i$ . El número promedio de apilamiento se obtuvo con la ecuación 2.8<sup>[18]</sup>.

66

$$\bar{N} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i N_i}{\sum_{i=1}^n n_i} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Donde  $N_i$  es el número de apilamiento por partícula  $i$ ,  $n_i$  es el número de partículas con  $N_i$  apilamientos.

**Bibliografía**

- [1] D. Zuo, M. Vrinat, H. Nie, F. Maugé, Y. Shi, M. Lacroix, D. Li, *Cat. Today* 93–95 (2004) 751–760.
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* 60 (1938) 309.
- [3] E.P. Barret, P.B. Joyner and P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 373.
- [4] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman. “Principios de análisis instrumental” Ed. Mc. Graw Hill 2001 quinta edición.
- [5] D. G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B* 1999, 103, 630-640.
- [6] E. Rodríguez, A. Jiménez, D. Eliche, *Fuel* 87 (2008) 1195–1206.
- [7] H. Wang, Y. Fan, G. Shi, Z. Liu, H. Li, X. Ba, *Catal. Today* 125 (2007) 149–154.
- [8] H. R. Reinhoudt, E. Crezee, A. D. van Langeveld, P. J. Kooyman, J. A. R. van Veen, J. A. Moulijn, *J. Catal.* 196, (2000)315–329.
- [9] A.M. Venezia, *Catal. Today* 77 (2003) 359-370.
- [10] E. Altamirano, J.A. De los Reyes, F. Murrieta, M.Vrinat, *J. Catal.* 235 (2005) 403-412.
- [11] V. I. Zaikovskii, A. P. Shepelin, V. A. Burmistrov, A. N. Startsev, Y. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 25, (1984) 17.
- [12] L. Blanchard, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.* 98 (1986) 229-234.
- [13] Shepelin, A. P., *Appl. Catal.* 11 (1984) 29-34.
- [14] Handbook of X-Ray photoelectron spectroscopy by C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder, G.E. Muilenberg publicado por Perkin-Elmer
- [15] <http://www.lasurface.com/database/elementxps.php> página de la Universite Orleans, del CNRS Francia.
- [16] F.J. Gil, A.M. Escudey, J. Santos, *J. Catal.* 83 (1983) 225-228.
- [17] C. Areal, M. Delgado, V. Montouillout, D. Massiot, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 63 (2005) 2122.
- [18] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Letters* 26 (1994) 25-35.



## ***Capítulo III***

### ***Caracterización de los soportes: Efecto del Ga en las propiedades de la $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$***



### Capítulo III

#### 3. Caracterización de los soportes: Efecto del Ga en las propiedades de la $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la literatura los materiales de Ga han sido preparados mediante diferentes métodos y soluciones precursoras. En su mayoría se utilizan soluciones acuosas de nitrato de Ga Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>[1,2,3]</sup> aunque se ha reportado el uso de soluciones acuosas de cloruro de Ga (GaCl<sub>3</sub>)<sup>[4,5]</sup> o hidróxido de Ga<sup>[6]</sup>. Este último, obtenido a partir de Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> y ajustado con pequeñas cantidades de amoníaco hasta pH=9. Se sabe que las especies presentes en una solución acuosa dependen fuertemente de la concentración y del pH. También, que al preparar una solución a una concentración dada ésta alcanza el equilibrio al pasar el tiempo. En ese punto se establece un pH comúnmente llamado pH natural. Con lo que para tener un pH fijo se debe ajustar con alguna solución ácida o básica. En el trabajo previo se prepararon soluciones a pH 5.4<sup>[7,8]</sup>. A este pH la especie predominante según los diagramas generados con el programa Hydra-Medusa<sup>[9]</sup> es Ga<sub>26</sub>(OH)<sub>65</sub><sup>13+</sup>. Al ser estas especies de tipo catiónico y al impregnar por abajo del punto isoeléctrico de la alúmina la interacción entre el soporte y las especies será desfavorable, dado que la superficie de la alúmina está cargada también preferentemente de manera positiva.

71

En este trabajo se decidió hacer un análisis de las especies a las diferentes concentraciones de impregnación. En la primera parte se proveen los análisis de la concentración, pH y especiación en las soluciones de Ga. Enseguida se presenta la caracterización realizada a los soportes por técnicas convencionales de estado sólido tales como fisorción, emisión atómica, electroforesis, difracción de rayos X (DRX), espectroscopía Raman, entre otras.

##### 3.1. Preparación de soportes.

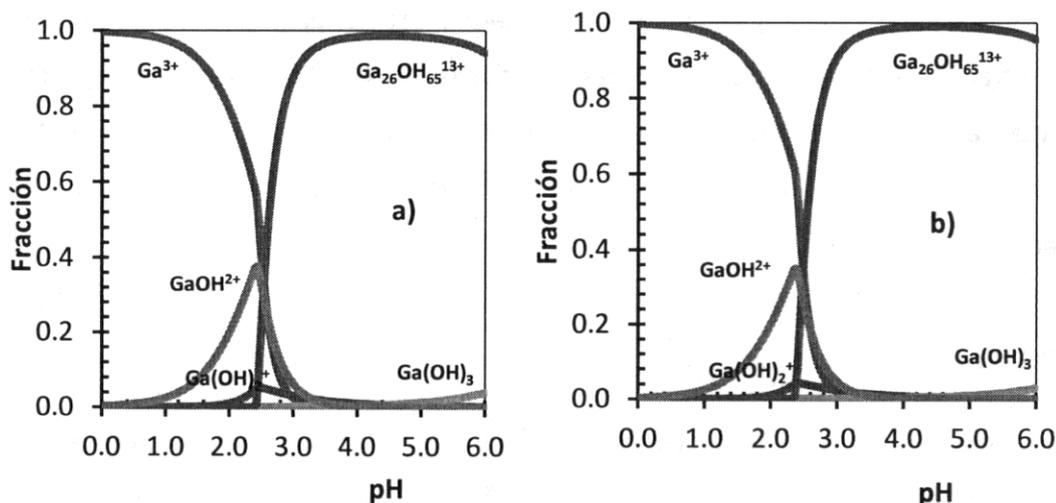
Los soportes se prepararon a partir de una alúmina industrial (E10018) granulada con área de 250 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, volumen de poro (Vp) de 0.66 cm<sup>3</sup> g<sup>-1</sup> y diámetro de poro promedio (Dp) de 100 Å. La alúmina se tamizó entre 80 y 125 μm y se secó a 120 °C para eliminar el

exceso de humedad. Posteriormente se prepararon soluciones de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  (Sigma-Aldrich-99%) con los diferentes porcentajes de Ga (de 0% a 3% en peso) a pH natural. Después de la impregnación las muestras se dejaron reposar durante 12 h y posteriormente se secaron a  $120\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h. La calcinación se realizó a temperatura programada de  $3\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  hasta  $450\text{ }^\circ\text{C}$  con una isoterma de 5h y un flujo de aire de  $5.16 \times 10^{-3}\text{ mol min}^{-1}$ .

### 3.2. Estudio de las soluciones acuosas para impregnación de la alúmina

Sí se tiene un diagrama de especies de Ga a determinada concentración y se conoce el pH natural de esta solución, será posible conocer las especies predominantes en la solución a ese pH. Por lo tanto, será posible saber si la especie que interactúa con la superficie a impregnar es la deseada o si se debe realizar una modificación del pH y así promover la presencia de determinada especie. Para este propósito se calcularon diagramas de especiación del Ga a diferentes concentraciones así como los pH de cada solución de manera experimental. Los diagramas se realizaron con el programa Hydra-Medusa<sup>[9]</sup> a condiciones estándar (fuerza iónica cero). En la Fig. 3.1 se presentan los diagramas obtenidos para algunas de las soluciones preparadas.

72



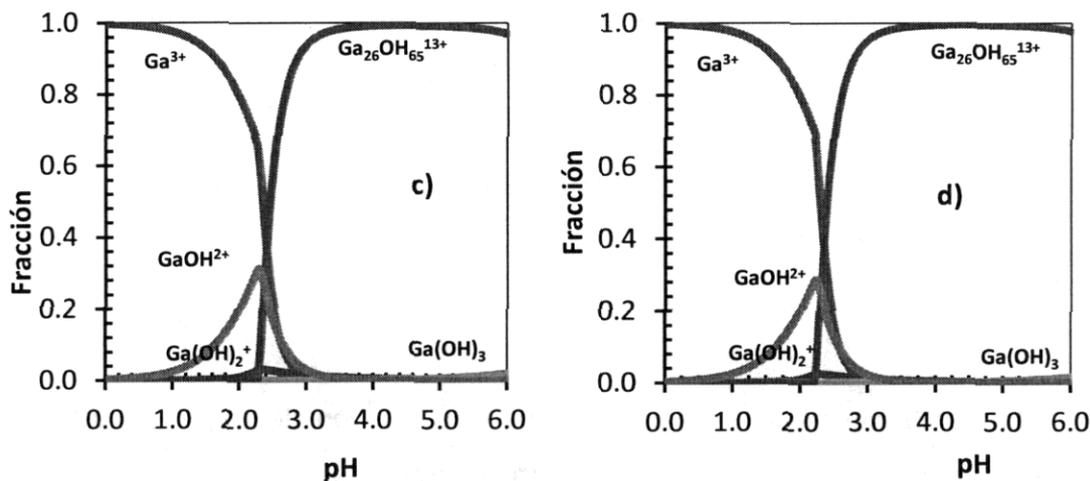


Fig. 3.1 Diagramas de distribución de especies de Ga en solución acuosa obtenidos con el programa Hydra-Medusa <sup>[9]</sup>. Diagramas calculados en función de la concentración de Ga a) Ga(0.9) b)Ga(1.2) c)Ga(1.8) d) Ga(2.4) calculados a condiciones estándar y 200 iteraciones.

Los diagramas obtenidos a condiciones estándar concuerdan con la literatura <sup>[10]</sup>. Para hacer los diagramas se consideró que podía formarse la especie polimérica  $\text{Ga}_{26}(\text{OH})_{65}^{13+}$  y que ésta podría transformarse en trazas de la especie sólida  $\alpha\text{-GaOOH}$  que precipita. Los diagramas calculados muestran las especies  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{GaOH}^{2+}$  y  $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$  entre pH cero y 2.5 aproximadamente. A partir de pH 2.5 y hasta aproximadamente pH 7.0 las especies presentes son  $\text{Ga}(\text{OH})_3$  y  $\text{Ga}_{26}(\text{OH})_{65}^{13+}$ , esta última predomina en este intervalo de pH. Los diagramas muestran un ligero incremento de las especies polinucleares al aumentar la concentración de la solución. Por otro lado la obtención del pH natural de las soluciones se realizó después de permitir a la solución llegar al equilibrio. En la tabla 3.1 se presentan las concentraciones así como los pH naturales obtenidos experimentalmente. Como puede apreciarse al aumentar la concentración de las soluciones el pH natural disminuye. Considerando que en la máxima concentración (0.82 M) el pH natural fue de 1.5 y que a pH mayor a 2.5 la presencia de las especies poliméricas  $\text{Ga}_{26}(\text{OH})_{65}^{13+}$  precipitan, sería recomendable no trabajar a pH mayores a 2.5.

Tabla 3.1. Porcentaje de Ga a impregnar, concentración y pH natural.

%Ga	C [M]	pH exp
0.6	0.16	2.4
0.9	0.24	2.3
1.2	0.32	2.1
1.8	0.48	1.7
2.4	0.64	1.5
3.0	0.81	1.5

Para comprobar esta teoría se preparó una solución de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  0.6466 M (Ga(1.2)) y se le modificó el pH con una solución de amoníaco al 1% hasta pH 5.4. Se observó que a partir de pH 3 la solución se volvía turbia y las especies de Ga comenzaban a coalescer. A partir de  $\approx$ pH 4 las especies en la solución precipitan casi en su totalidad. En conclusión, los materiales de Ga fueron preparados a partir de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$  a pH natural.

### 3.3. Fisisorción de $\text{N}_2$ y análisis químicos

En general, los soportes preparados presentan una disminución en su área específica con una tendencia casi lineal (ver tabla 3.2). El material con el mayor contenido de Ga analizado presenta una pérdida de área superficial cercana al 10%. Si consideramos la incertidumbre intrínseca de la técnica, podríamos pensar en un caso hipotético donde la disminución alcanzaría un valor mínimo de 6%. Con lo que las fluctuaciones podrían ser consideradas despreciables. Para el caso del diámetro de poro y el volumen de poro las variaciones son aún menores, así las propiedades texturales de los materiales en general son aproximadamente las mismas con respecto a la alúmina de referencia. Las pruebas de absorción atómica de los materiales, permitieron comprobar los porcentajes teóricos de Ga y hacer los ajustes necesarios para obtener un error experimental en la preparación menor al 3% con respecto a los porcentajes nominales.

Tabla 3.2 Propiedades texturales y análisis cuantitativo de los soportes calcinados a 450°C

Soportes	$A_{\text{BET}}$ $\pm 6\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$d_p$ $(\text{Å})\pm 3\%$	$V_p$ $(\text{cm}^3\text{g}^{-1})\pm 5\%$	AES-ICP wt.% Ga
Ga(0.0)	250	109	0.66	-
Ga(0.3)	-	-	-	0.29
Ga(0.6)	248	98	0.55	0.55
Ga(0.9)	245	98	0.54	0.84
Ga(1.2)	241	98	0.53	1.09
Ga(1.5)	-	-	-	1.43
Ga(1.8)	238	95	0.51	1.71
Ga(2.4)	235	94	0.48	2.22

$A_{\text{BET}}$ , Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ );  $d_p$ , diámetro de poro ( $\text{Å}$ );  $V_p$ , volumen de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ ).

AES-ICP, plasma coupled atomic emission spectroscopy

### 3.4. Migración electroforética

75

Se sabe que la caracterización de catalizadores óxido-óxido por esta técnica se basa en dos diferentes propiedades de la movilidad electroforética<sup>[11-13]</sup>. El primero es que el punto de carga cero (PCC) de un sistema en el cual un soporte de punto isoeléctrico  $\text{PIE}_s$  es cubierto parcialmente con una especie soportada, de  $\text{PIE}_e$  tiene un valor intermedio entre ambos. La segunda propiedad es que la movilidad electroforética de un sólido compuesto por dos fases permite identificar la presencia de dos tipos de partículas con PCC cercanos a los  $\text{PIE}$  de las fases puras. Se ha tratado de modelar el comportamiento de sistemas óxido-óxido con una ecuación lineal que depende de la superficie cubierta por uno o por otro componente considerando las propiedades descritas antes. La relación entre los valores PCC y  $\text{PIE}$  está descrita por la ecuación de Parks<sup>[14]</sup>:

$$\text{PCC} = (\text{PIE})_i * X_i, \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde  $(\text{PIE})_i$  es el punto isoeléctrico de cada especie pura y  $X_i$  es la fracción molar superficial aparente de cada fase.

Tanto PIE como PCC se obtuvieron con al menos dos mediciones, en la Fig.3.2 se presentan las determinaciones del potencial en función del pH para cada material. Los análisis de movilidad electroforética muestran diferencias significativas en el punto isoeléctrico de los soportes preparados. En los materiales con 0.3%, 0.55% y 0.84% de Ga se encontró que el PIE disminuye de forma ligera primero hasta llegar a un valor mínimo en 0.84% en peso. De acuerdo a la ecuación 3.1 conforme aumenta la superficie cubierta por la especie que se está impregnando  $X_{Ga}$  el PCC debe decrecer ya que la alúmina tiene un PCC cercano a 8. Resultados obtenidos por Gil Llambias et al.<sup>[15]</sup> para sistemas NiO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y CoO/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sugieren la probable presencia de una especie del tipo subsuperficial como el GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> con un PCC bajo. Para validar esto se preparó GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> según el protocolo descrito Arean et al.<sup>[16]</sup> El análisis electroforético del GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> preparado se incluye en la Fig.3.2

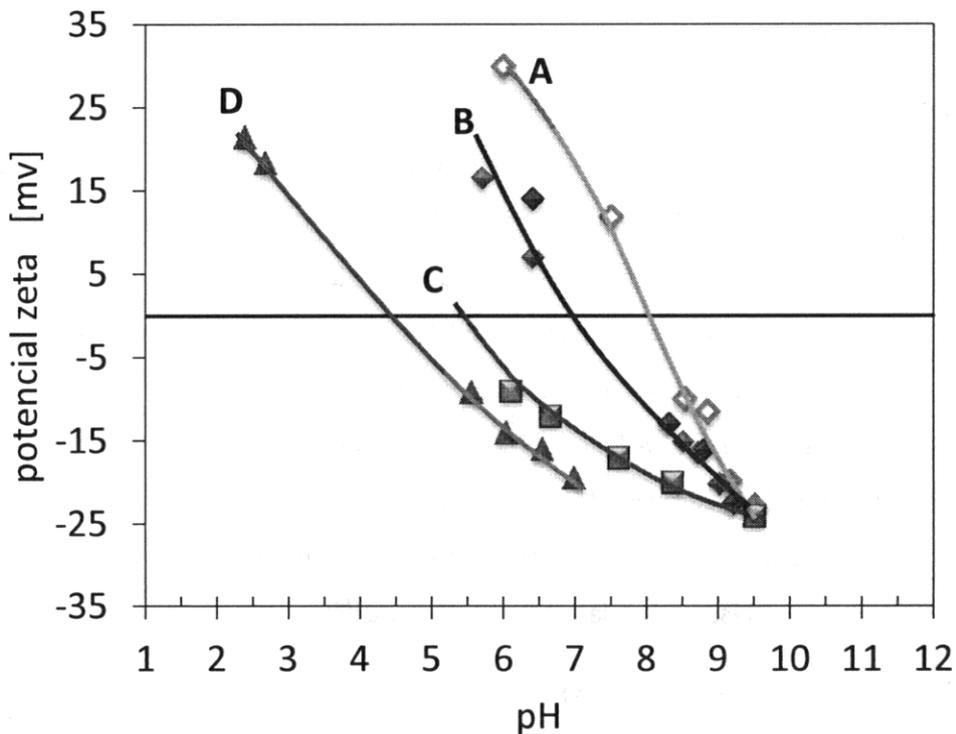


Fig. 3.2 Potencial Zeta obtenido a 25°C en función del pH de la suspensión para: A) Ga(0.55)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. B) Ga(1.09)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C) Ga(0.84)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> D) GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.

Como puede apreciarse claramente el PCC para los materiales con diferentes cantidades de Ga decrece con el contenido de Ga tendiendo claramente al valor obtenido para el aluminato de Ga sintetizado (4.2). Esto estaría indicando que el Ga interacciona fuertemente con el soporte a cargas muy bajas. Es decir que a bajos contenidos de Ga este podría estar ocupando los sitios tetraédricos disponibles en la red superficial de la alúmina pues se sabe que los iones  $\text{Ga}^{3+}$  pueden substituir isomórficamente a los iones  $\text{Al}^{3+}$ [17]. Además, esto podría resultar en un aumento de los sitios ácidos Lewis confirmando lo reportado por otros autores [17-19]. El PCC de la muestra  $\text{Ga}(0.84)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró el pH más bajo para obtener el PIE con un valor igual a 5.97. Al incrementar el contenido de Ga por arriba de 1% en peso el pH para alcanzar el PCC se incrementa generando una curva de tipo volcán inversa. La ecuación 3.1 nos indica que se debe estar formando una especie con un PCC alto lo que incrementaría de nuevo los valores de la ecuación, esto permitiría ajustar la curva al comportamiento observado. La presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  con un PCC cercano a 9[20] en la superficie de la alúmina podría explicar este comportamiento. En la Fig. 3.2 se presentan los resultados obtenidos para el PCC de toda la serie con respecto al contenido de Ga.

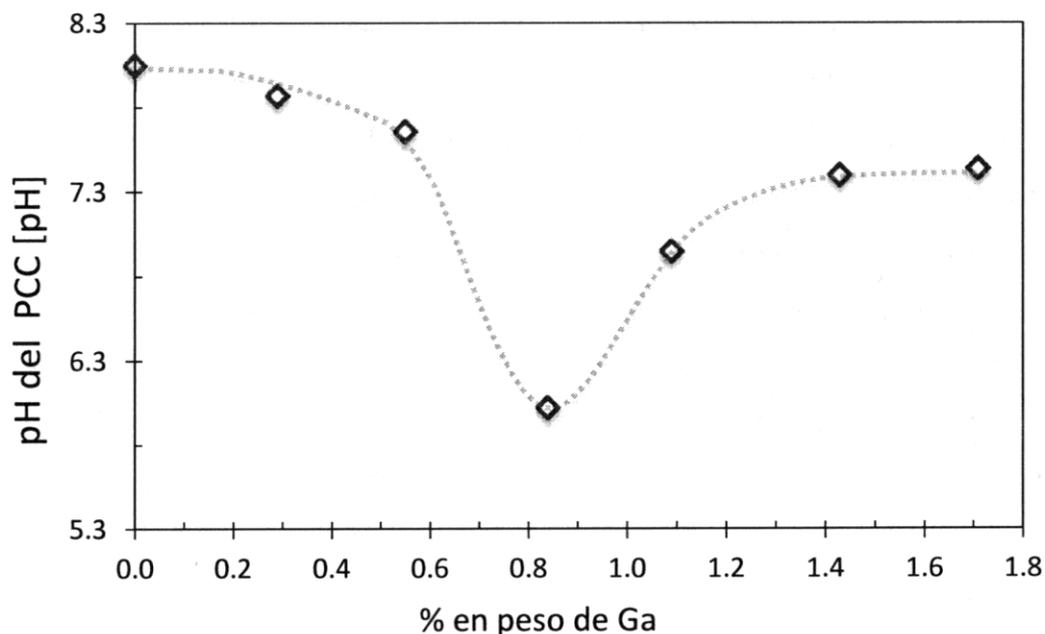


Fig. 3.2 Variación del punto de carga cero con el contenido de Ga.

Tal interacción de entidades  $\text{Ga}^{3+}$  con la alúmina ha sido reportada por Cimino et al.<sup>[1]</sup> y Lo Jacono et al.<sup>[21]</sup> Estos autores encontraron una alta afinidad del  $\text{Ga}^{3+}$  por los sitios tetraédricos de la alúmina, mostrando que se modifica la proporción de especies tetraédricas a octaédricas de níquel ( $\text{Ni}_{\text{tet}}^{2+}/\text{Ni}_{\text{oct}}^{2+}$ ) en materiales  $\text{Ni}/\text{Al}_2\text{O}_3$ . Un efecto similar se observó cuando el Ga se adicionó a un catalizador  $\text{CoMo}$ , ya que la relación de  $\text{Co}_{\text{tet}}^{2+}/\text{Co}_{\text{oct}}^{2+}$  se modificó en función del metal cargado. Por consiguiente, nuestros estudios electroforéticos de migración soportan fuertemente la existencia de una alta interacción entre el Ga y la alúmina en la que los iones  $\text{Ga}^{3+}$  ocupan los sitios tetraédricos disponibles en el soporte. Además de la posible presencia en la superficie de la alúmina de al menos 2 especies de Ga, a bajos contenidos (<0.84% en peso) tendríamos  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  mientras que para contenidos superiores a 0.84% en peso tendríamos también la presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

### 3.5. Difracción de rayos X (XDR)

78

En el trabajo precedente realizado por Altamirano et al.<sup>[22]</sup> se reportaron los perfiles de difracción de tres tipos de óxidos de Ga. El primero con una alta cristalinidad correspondiente al  $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$  comercial que se obtiene mediante la calcinación del nitrato de Ga [ $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ] a 1200 °C; el segundo, que se preparó por descomposición del  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  a 600 °C, presenta líneas de difracción con baja cristalinidad que corresponde a la fase  $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ , y el tercero, preparado por la descomposición de la misma sal a 450 °C, con líneas de difracción que corresponden a la  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$ . No obstante, se reportó que sólo se podían observar variaciones en los perfiles de difracción por arriba de 2.9% en peso de Ga. Como se puede apreciar en la Fig. 3.3 materiales impregnados con Ga sintetizados en este trabajo no mostraron modificaciones en sus patrones correspondientes a las difracciones 34, 39, 46 y 67 de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (ficha JCDPS 10-0425). Debido a lo anterior no es posible calcular crecimiento de cristal relativo a la presencia del Ga. Esto indica que el Ga se encuentra bien disperso sobre la superficie y que no existen partículas mayores a 5 nm, límite de detección de la técnica.

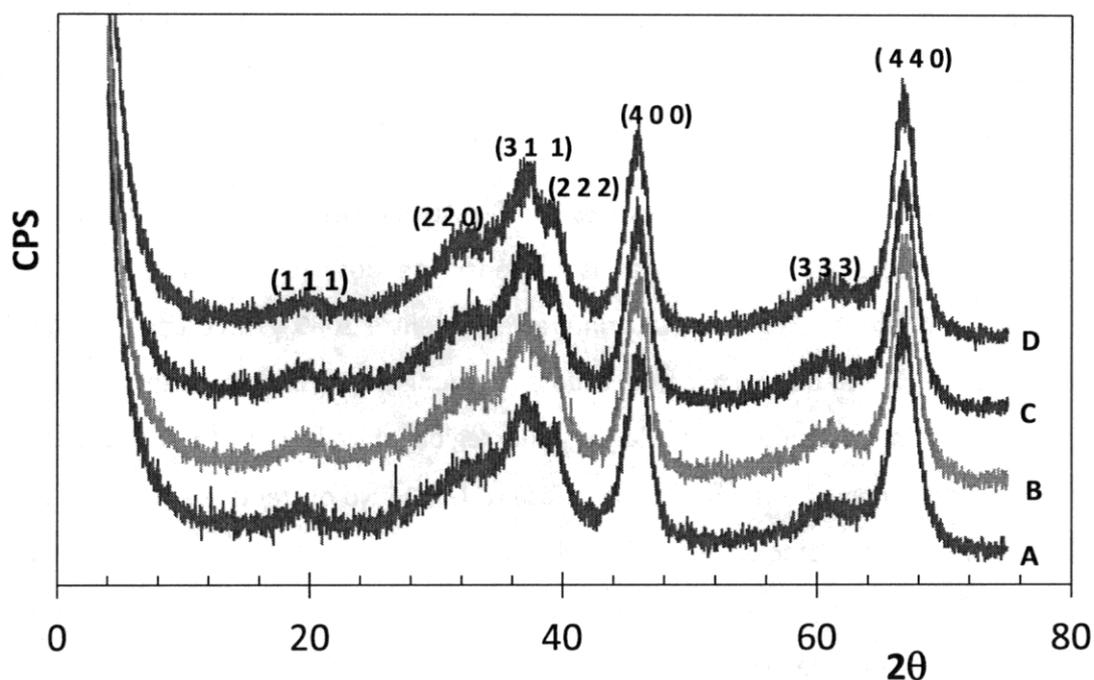


Fig. 3.3 Difractogramas de los soportes a)  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Ga(0.6)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, c) Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, d) Ga(2.4)/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 450°C.

### 3.6 Espectroscopía Raman

Diferentes estudios en la literatura muestran que la fase gamma de la alúmina no presenta vibraciones activas en Raman y en general, se considera que su espectro Raman es plano o presenta luminiscencia debido a que es amorfo. Roy et al.<sup>[23]</sup> publicaron los espectros Raman de diferentes fases de alúmina preparada por sol-gel. La fase boehmita presenta vibraciones Raman en 359, 497 y 677 cm<sup>-1</sup>, las fases  $\gamma$  y  $\delta$  no presentan vibraciones, mientras que en la fase  $\alpha$  las vibraciones se presentan en 379, 418, 430, 448, 576, 646 y 753 cm<sup>-1</sup>. Por otra parte, en un trabajo más reciente se menciona que las longitudes de onda en donde vibran ligeramente los enlaces de la gama alúmina son 458, 488, 514, 647 y en 1064 cm<sup>-1</sup> aproximadamente<sup>[24]</sup> pero pueden desplazarse por diversos factores. En especial la presencia de otro metal puede modificar considerablemente el espectro de otro material, "promoviendo o inhibiendo" la vibración de algún enlace.

Olorunyolemi et al.<sup>[25]</sup> mostró que la presencia de Ga no indujo modificaciones en el espectro Raman proveniente de los catalizadores de Mo y NiMo soportados en materiales con varios contenidos de Ga (0-20% de Ga).

Los espectros Raman de los soportes Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de este trabajo se presentan en la Fig. 3.4, en ellos se puede apreciar la presencia de dos vibraciones de muy baja intensidad en diferentes regiones. La primera región entre 1080 y 1100 cm<sup>-1</sup>, según la literatura, el único pico que puede ser ubicado en esa longitud de onda correspondería a la gama alúmina, mientras que el de la segunda región ubicada entre 550 y 650 cm<sup>-1</sup>, correspondería a un pico relacionado con la fase  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. No obstante, es claro que bajo las condiciones de preparación la única posibilidad de obtener vibraciones activas es que provengan de la  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para discriminar entre estas dos posibilidades se preparó el óxido de Ga de manera experimental a partir de la sal Ga(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O calcinada a 450°C. El Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtenido se analizó por espectroscopía Raman y no detectó ninguna vibración.

80

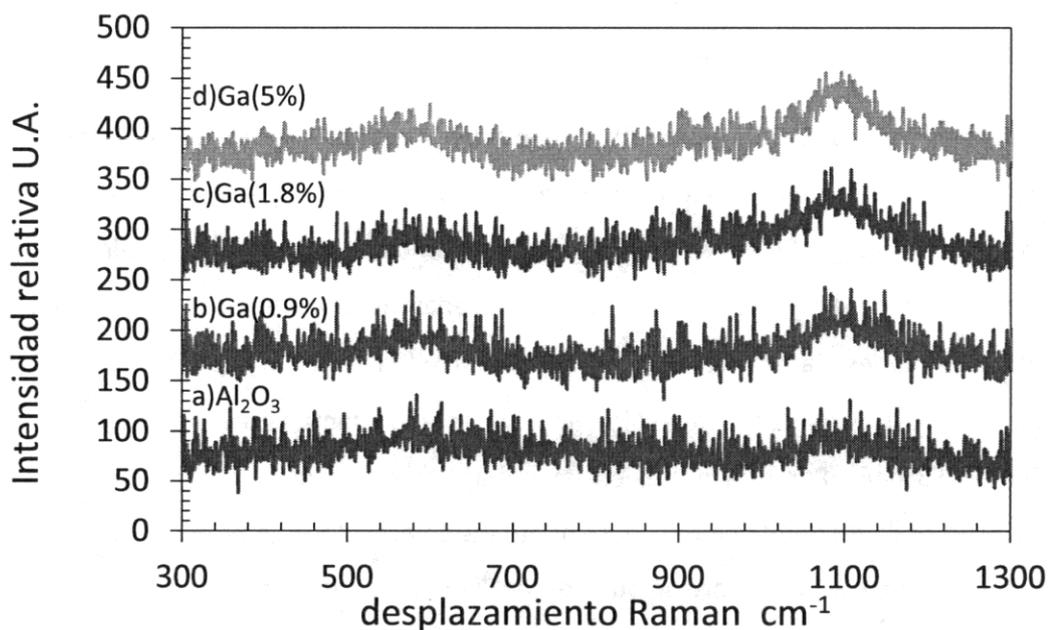


Fig.3.4 Espectros Raman de materiales Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizados como soportes.

Como puede apreciarse en la Fig. 3.4 espectro d), se preparó un material con una cantidad alta de Ga (5%) para verificar si la vibración registrada a bajos contenidos incrementaba su intensidad con el contenido de Ga. La vibración ente  $1080$  y  $1100\text{ cm}^{-1}$  pareciera volverse ligeramente más intensa con el aumento en la presencia del Ga, no obstante, debido a que las vibraciones son de baja intensidad aún a escala expandida se puede considerar que el aumento es despreciable.

### 3.7 Discusión

En este trabajo se realizó un análisis minucioso de la etapa de preparación de los materiales, los resultados de la caracterización mostraron ligeras diferencias con respecto al trabajo precedente<sup>[23]</sup>. El análisis de las soluciones de impregnación mostró que cada material debe ser preparado a diferente concentración y como consecuencia a diferente pH. En adición los diagramas de distribución de las especies de hidróxido de Ga en solución acuosa presentados en la Fig. 3.1 mostraron un ligero descenso en la cantidad de especies mononucleares  $\text{GaOH}^{2+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$  y  $\text{Ga}(\text{OH})_2^+$  con el aumento en la concentración. Este decremento se relacionaría con un cambio en el pH de las soluciones conforme aumenta la concentración volviéndose cada vez más ácida y por tanto formaría una mayor cantidad de especies polinucleares  $\text{Ga}_{26}(\text{OH})_{65}^{13+}$  que posteriormente precipitan. Al llevar a cabo la impregnación de la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  a pH natural con las diferentes soluciones, las especies predominantes (~60%) serían las de  $\text{Ga}^{3+}$  es decir que los cationes de Ga se encontrarían disueltos en la solución y que la interacción con los sitios deficientes de catión  $\text{Al}^{3+}$  podría ser favorecida. Los análisis de movilidad electroforética soportan esta teoría, ya que el cambio del PCC en los materiales estaría relacionado con la formación a bajos contenidos de  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  derivado de la interacción mencionada anteriormente. Esta línea de ideas además soportaría lo reportado por otros autores<sup>[1,7,8,15,17]</sup> ya que la falta de sitios tetraédricos en la superficie de la alúmina favorecería la formación de especies octaédricas de los átomos promotores (Ni o Co). Los análisis de difracción de rayos X así como la espectroscopía Raman mostraron sólo ligeras diferencias en los espectros,

mismas que no pudieron ser relacionadas con la presencia del Ga. Lo anterior nos indica que el Ga se encuentra bien distribuido y probablemente bien disperso sobre la superficie de la alúmina.

### 3.8 Conclusión

Los soportes impregnados con Ga presentaron después de la calcinación una ligera disminución del área siendo la más importante cercana al 10% para el soporte 2.4%Ga-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Para el caso de diámetro de poro promedio así como para el volumen de poro no se encontró una variación significativa en toda la serie. Los resultados de electroforesis para calcular el punto de carga cero (PCC) mostraron que el PCC disminuye entre 0% y 0.9% de Ga, esto podría deberse a que en la superficie de la alúmina se formarían aluminatos sub-superficiales tipo GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (PCC= 4), lo que estaría indicando que el Ga interacciona fuertemente con el soporte a cargas muy bajas. Por arriba de 0.9% de Ga se pudo ver un aumento progresivo del PCC hasta aproximarse al PIE del Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (9). Los análisis de difracción de rayos X así como la espectroscopía Raman mostraron sólo ligeras diferencias en los espectros, mismas que no pudieron relacionarse con la presencia del Ga.

**Bibliografía**

- [1] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 243-248.
- [2] Y.C. Park, H.K. Rhee, *Applied Catalysis A: General* 179 (1999) 145-153
- [3] Yu. N. Pushkar, *Applied Surface Science* 167(2000) 69-78
- [4] T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, *J. Catalysis* 158 (1996) 583-586
- [5] T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, *Cat. Letters* 63 (1999) 173-178
- [6] K. Nishi, K. Shimizu, M. Takamatsu, H. Yoshida, A. Satsuma, T. Tanaka, S. Yoshida, T. Hatorri, *J. Phys. Chem. B.* 102 (1998) 10190-10195
- [7] E. Altamirano, J. A. De los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, *J. Catalysis* 235 (2005) 403-412
- [8] E. Altamirano, J. A. De los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, *Cat today* 133-135 (3008) 292-298
- [9] Hydra-Meduda software. (Hydrochemical Equilibrium Constant Database and Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) I. Puigdomenech, *Inorganic Chemistry*. Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 2009
- [10] S.A. Wood, I .M. Samson Ore, *Geology Reviews* 28 (2006) 57-102
- [11] F.J. Gil Llambias, S. Mendioroz, F. Ania, A. Lopez, *Appl. Catal.*, 8 (1983) 335-348
- [12] F. J. Gil-Llambías, H. Rodríguez, I. Bouyssieres, M. Escudey, I. Carkovic, *J. Catal.* 102 (1986) 37-42
- [13] F. J. Gil-Llambías, M. Escudey Castro, L. Bouyssieres McLeod, *J. Catal.* 88 (1984) 222-224
- [14] G. A. Parks, *Adv. Chem. Ser.*, 67 (1967) 121
- [15] F.J. Gil Llambias, A.M. Escudey-Castro, J. Santos Blanco, *J. Catal.* 83 (1983) 225-228.
- [16] C. Areal, M. Delgado, V. Montouillout, D. Massiot, *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 631(11) (2005) 2122
- [17] Yu.N. Pushkar, A. Sinitsky, O.O. Parenago, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina *Appl. Surf. Science* 167 (2000) 69-78
- [18] A.L. Petre, *Journal of Thermal Analysis, Calorimetry* 64 (2001) 253.
- [19] A.L. Petre, *Studies Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 747.
- [20] M. Kosmulski, *J. Colloid Interface Sci.* 238 (2001) 225.
- [21] M. Lo Jacono, M. Schiavello, V.H.J. De Beer, G. Minelli, *J. Phys. Chem.* 81 (1977) 1583-1588
- [22] E. Altamirano, Tesis de doctorado HDS del DBT y 4,6 DMDBT sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del Ga. Universidad Autónoma Metropolitana 2005.
- [23] A. Roy, A. K. Sood, *J. Physics* 44 (1995) 201-2009

- [24] A. Mortensen, D. H. Christensen, O. Fauriskov, E. Pedersen, J. Raman Spectroscopy 24 (2005) 667-373
- [25] T. Olorunyolemi, R. A. Kydd, Catalysis Letters 65 (2000) 185–192

## ***Capítulo IV***

### ***Efecto del Ga como aditivo en catalizadores de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>***



## Capítulo IV

4. Efecto del Ga como aditivo en catalizadores de W/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En este capítulo, estudiaremos la influencia de los cambios superficiales observados en la génesis de las especies de tungsteno soportadas a partir de su impregnación y posterior calcinación así como de su transición a la fase sulfuro. Se estudió a los materiales en estado óxido (WO<sub>x</sub>/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) por emisión atómica de plasma (AES-ICP), espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-vis (DRS), espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y espectroscopía Raman. La actividad catalítica se evaluó en la hidrodesulfuración (HDS) de dibenzotiofeno (DBT).

## 4.1. Caracterización de los catalizadores

## 4.1.1 Especiación e impregnación

Para la preparación de los catalizadores de W con 2.8 atm.W nm<sup>-2</sup> se consideraron los datos de volumen de poro obtenidos de la caracterización textural de los soportes (tabla 3.2). De acuerdo a esto la concentración de especies de [WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>]<sub>TOT</sub> sería de 1.21 mM en la solución de impregnación. Para esta concentración se calculó el diagrama de especiación para las especies de W utilizando el programa Hydra-Medusa<sup>[1]</sup>. La Fig. 4.1 muestra la presencia de 5 especies de tungsteno (WO<sub>3(s)</sub>, H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>, HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>, W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>6-</sup> y WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) en esa concentración. El pH experimental de la solución de metatungstato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>W<sub>12</sub>O<sub>39</sub>H<sub>2</sub>O) preparada fue de 3.7. Como puede apreciarse en el diagrama de especiación a ese pH experimental la especie HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup> predomina.

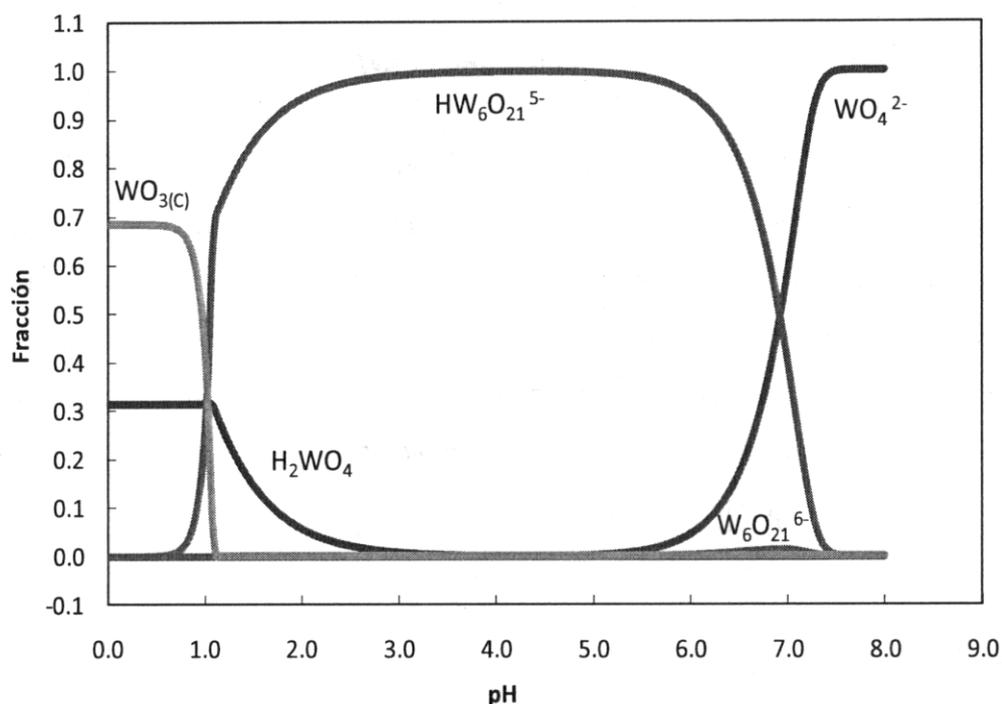


Fig. 4.1. Diagrama de distribución de especies hidróxido de W calculado con el programa Hydra-Medusa [1] en función de la concentración de  $[WO_4^{2-}]_{TOT}=1.21mM$ . A condiciones estándar (fuerza iónica cero) y 200 pasos de cálculo.

En la literatura se ha planteado que las interacciones entre la superficie del soporte y las especies en la solución de impregnación no influyen directamente en la estructura final de un material; por lo que se ha postulado que el catalizador no tiene memoria de la historia de su preparación. Lo anterior principalmente debido a la rápida difusión y al equilibrio alcanzado por los óxidos superficiales [2]. Sin embargo, en la literatura también se han publicado diversos análisis sobre el efecto del pH, de la concentración, del punto isoeléctrico entre otros, sobre el catalizador final. En nuestro caso este estudio de química adquiere sentido debido a que el punto isoeléctrico se modificó por las diferentes cantidades de Ga impregnado. Por lo que esto probablemente induzca una variación en la interacción de las especies aniónicas ( $HW_6O_{21}^{5-}$ ) con el soporte dependiendo de la cantidad de Ga impregnado.

#### 4.1.2 Análisis químicos de los catalizadores $WO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$

Es importante controlar la cantidad de material real soportado para obtener una idea de la posible dispersión y realizar comparaciones con otras técnicas como UV-Vis o XPS. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.1

Material	AES-ICP	
	wt.% W	wt.% Ga
W/Ga(0.0)	24.25	0.00
W/Ga(0.6)	23.84	0.53
W/Ga(0.9)	23.32	0.86
W/Ga(1.2)	23.72	1.11
W/Ga(1.8)	23.04	1.73
W/Ga(2.4)	24.03	2.24

AES-ICP, plasma coupled atomic emission spectroscopy

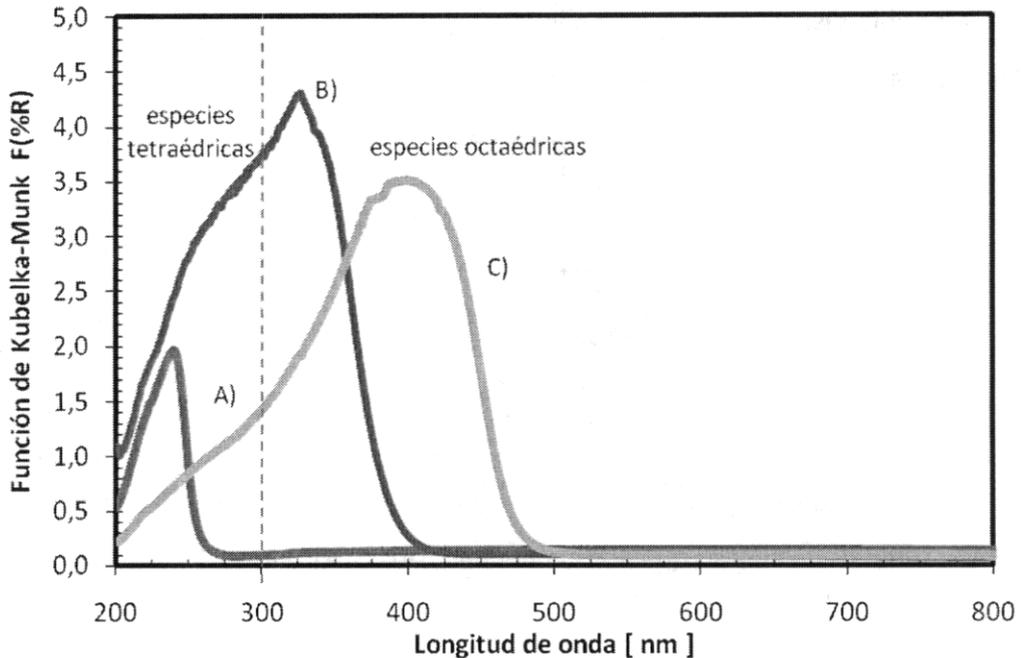
Tabla 4.1 Resultados de análisis químico elemental de los catalizadores calcinados a 400°C

Los análisis químicos muestran una ligera variación entre los datos teóricos y los porcentajes reales atómicos de Ga, no obstante la variación observada es constante en todas las muestras. Esto indica que los soportes son estables y que el Ga impregnado no se diluye en la solución de impregnación subsecuente. Para el caso del W, la carga se mantiene con una variación menor al 3% en los materiales analizados.

#### 4.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa en el UV-Vis

En esta sección se analizan los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores no promovidos de W en estado óxido. Para el análisis de las especies de tungsteno se obtuvieron los espectros de muestras patrón de W con coordinación conocida. Los compuestos analizados fueron tungstato de sodio ( $Na_2WO_4$ ) de simetría tetraédrica, meta-tungstato de amonio ( $(NH_4)_6W_{12}O_{39}H_2O$ ) de simetría mixta y trióxido de tungsteno ( $WO_3$ )

de simetría octaédrica (ver Fig. 4.2). Las muestras patrón sirvieron para identificar el intervalo en el que aparecen las diferentes coordinaciones del tungsteno.



90

Fig. 4.2 Espectros de reflectancia difusa de los patrones A)  $\text{Na}_2\text{WO}_4$ , B)  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}$  y C)  $\text{WO}_3$ .

Se puede observar en la Fig. 4.2 que el espectro de  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  presenta sólo especies tetraédricas entre 200 nm y 300 nm aproximadamente, con un máximo de absorción en aproximadamente 235 nm. La muestra de  $\text{WO}_3$  muestra que las especies octaédricas presentan bandas de absorción entre 300 nm y hasta 480 nm con un máximo en aproximadamente 415 nm. Por otra parte, la muestra patrón de  $(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}$  contiene las dos especies, pero en mayor medida presenta especies octaédricas ya que el hombro de absorción se desplaza hacia el intervalo ocupado por este tipo de coordinación. Además, es posible calcular de manera indirecta las energías de borde ( $E_b$ ) promedio de las especies en la superficie. Según lo reportado por Barton et al. [3] esto se puede hacer por medio de un arreglo matemático desarrollado a partir de la ecuación de Kubelka-Munk y los espectros de reflectancia difusa obtenidos experimentalmente (ver

sección 2.4.4). En la tabla 4.2 se presentan las  $E_b$  calculadas a partir de la ecuación de Kubelka-Munk modificada, los espectros obtenidos experimentalmente así como las energías reportadas en la literatura.

Compuesto	Coordinación	$E_b$ [eV] exp	$E_b$ [eV] lit. <sup>[3]</sup>
$\text{Na}_2\text{WO}_4$	tetraédrica	4.93	4.89
$(\text{NH}_4)_6\text{W}_{12}\text{O}_{39}\text{H}_2\text{O}$	ambas	3.33	-
$\text{WO}_3$	octaédrica	2.70	2.59

Tabla 4.2 Energías de borde de las muestras patrón así como su coordinación.

La  $E_b$  de cada muestra indica la cantidad de energía (eV) necesaria para pasar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. De acuerdo a lo anterior, conforme el tamaño de las especies se incremente la energía de borde disminuirá. Por lo tanto, sería posible obtener una idea de la dispersión de un catalizador con respecto a otro con la misma carga de átomos por unidad de área si se comparan sus respectivas  $E_b$ .

91

La Fig. 4.3 muestra los espectros de reflectancia difusa para la serie W calcinada a 400°C soportada en los materiales de  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  modificada por Ga. En esta figura se aprecia una gran banda de absorción entre 230 y 380 nm con máximo en aproximadamente 290 nm que se atribuye a la transferencia de carga entre el  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{W}^{6+}$  y que se desplaza ligeramente hacia longitudes de onda menores con el incremento en la cantidad de Ga presente en el material. Según nuestros resultados y la literatura <sup>[4]</sup> esta banda podría ser asignada a una mezcla de especies tetraédricas y octaédricas, la presencia del Ga estaría modificando esta mezcla disminuyendo la cantidad de especies de gran tamaño en coordinación octaédrica y provocando el desplazamiento observado.

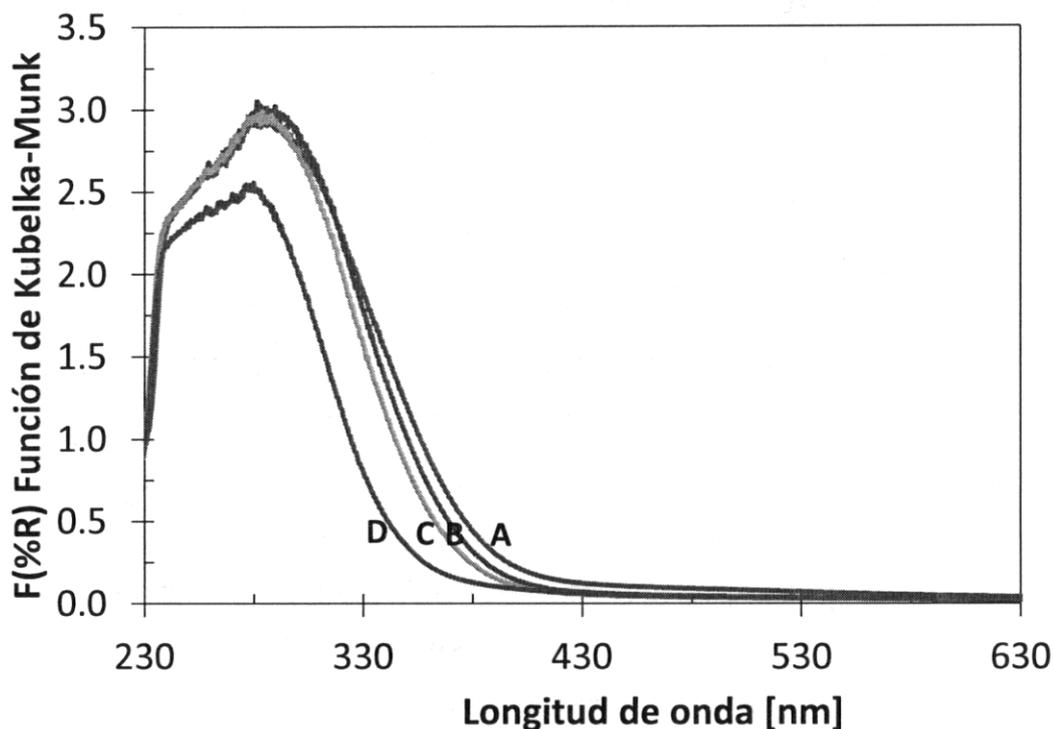


Fig. 4.3 Espectros de UV-Visible de los catalizadores  $W/Ga(x\%)-\gamma-Al_2O_3$  a  $pH=3.7$  y calcinados a  $400^\circ C$  A)  $W/Ga(0.0)-\gamma-Al_2O_3$  B)  $W/Ga(0.9)-\gamma-Al_2O_3$  C)  $W/Ga(1.8)-\gamma-Al_2O_3$  D)  $W/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$

La Fig. 4.4 muestra los resultados derivados del tratamiento para obtener las energías de borde en la serie de muestras de  $W/Ga(x\%)-\gamma-Al_2O_3$ . En ella se puede observar que los espectros de los materiales se desplazan hacia valores mayores de energía. Se ha reportado que las transiciones  $O_{2p} \rightarrow W_{5d} - O_{2p}$  se presentan entre 2.6 y 3.6 eV no obstante, este tipo de transiciones depende fuertemente de la concentración de  $WO_x$  (densidad de impregnación) depositada en la superficie así como de la temperatura de calcinación [3].

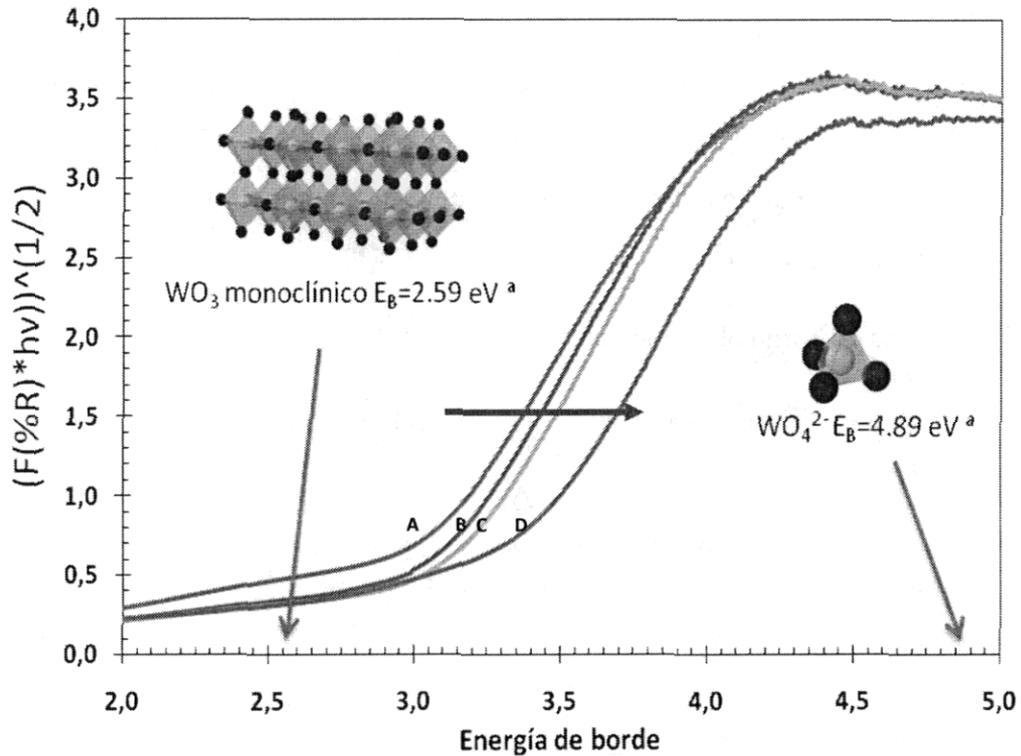


Fig. 4.4 Energías de borde obtenidas con el procedimiento descrito por Barton et al. [3] A) W/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> B) W/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C) W/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> D) W/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los valores de las energías de borde (Tabla 4.3) calculadas por el método descrito por Barton et al. [3] permiten proponer que las especies de WO<sub>x</sub> tienden a volverse ligeramente más pequeñas al incrementar la cantidad de Ga. Por ende este elemento estaría induciendo modificaciones en la interacción de las especies de W con el soporte mejorando la dispersión. Como puede apreciarse en la Fig. 4.4 las especies de WO<sub>3</sub> cristalino y las especies de WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> se encuentran en los extremos siendo estos los límites de valores posibles para las muestras. De inicio se puede observar que el material libre de Ga tiene el valor de E<sub>b</sub> muy cercano al valor de referencia del WO<sub>3</sub> cristalino (2.85 eV). Esto podría significar que las especies de WO<sub>x</sub> se encuentran formando aglomerados de gran tamaño. Es posible que el WO<sub>3</sub>, dado que es un compuesto que tiene 6 centros W<sup>6+</sup> coordinados a oxígenos octaédricamente, provenga directamente de la adsorción en la

superficie de las especies  $\text{HW}_6\text{O}_{21}$ <sup>5</sup>. El incremento notado para las energías de borde de los materiales  $\text{W/Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  muestran que el tamaño de los politungstatos superficiales disminuye por la presencia del Ga. Posiblemente durante la preparación, la presencia del Ga en la superficie podría provocar la disociación de algunos monotungstatos, con lo que la disminución estaría justificada. No obstante, es difícil asegurar que esto suceda.

Tabla 4.3 Energías de borde obtenidas de los materiales  $\text{W/Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Catalizador	Eb [eV]
$\text{W/Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.85
$\text{W/Ga}(0.9)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.93
$\text{W/Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.01
$\text{W/Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.25

#### 4.1.4. Espectroscopía Raman

94

Para el análisis Raman de la serie  $\text{WO}_x/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  primero hay que recordar que los diferentes soportes presentaron un par de picos anchos y de baja intensidad centrados en  $\sim 573\text{ cm}^{-1}$  y en  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$  que se relacionaron con la alúmina utilizada. Además es necesario recordar algunas consideraciones experimentales acerca de los compuestos a partir de óxido de tungsteno. Algunos estudios cristalográficos han mostrado que el  $\text{WO}_3$  tiene varias fases estables con estructuras distorsionadas parecidas a  $\text{ReO}_3$  pero a temperatura ambiente se promueve la fase monoclinica<sup>[5]</sup>. El espectro Raman de esta fase está compuesto de varios picos en la región de  $20\text{ a }350\text{ cm}^{-1}$  y dos picos intensos centrados en  $717\text{ y }807\text{ cm}^{-1}$  asignados a estiramientos moleculares<sup>[6,7]</sup>. La principal dificultad para interpretar los espectros Raman es que esa región es muy sensible, en particular, al grado de humedad y a la concentración superficial de óxido soportado<sup>[8]</sup>. Horsley et al.<sup>[7]</sup> publicaron que la posición de la banda más intensa reflejaba el orden de los enlaces en las estructuras del óxido de tungsteno. En ese sentido, los

grupos tetraédricos presentaron bandas Raman a mayor frecuencia que los grupos octaédricos. Además, las estructuras distorsionadas de estos grupos pueden incrementar el orden de los enlaces W=O y complicar la identificación entre grupos tetraédricos y octaédricos basándose en la posición de las bandas.

Los espectros Raman de los catalizadores calcinados  $WO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  mostraron una banda ancha en la región comprendida entre 740 y 1060  $cm^{-1}$  relacionada con especies  $WO_x$  superficiales <sup>[9-15]</sup>. (Fig.4.5.) No obstante, en ninguno pudo observarse la presencia de los picos característicos de  $WO_3$ .

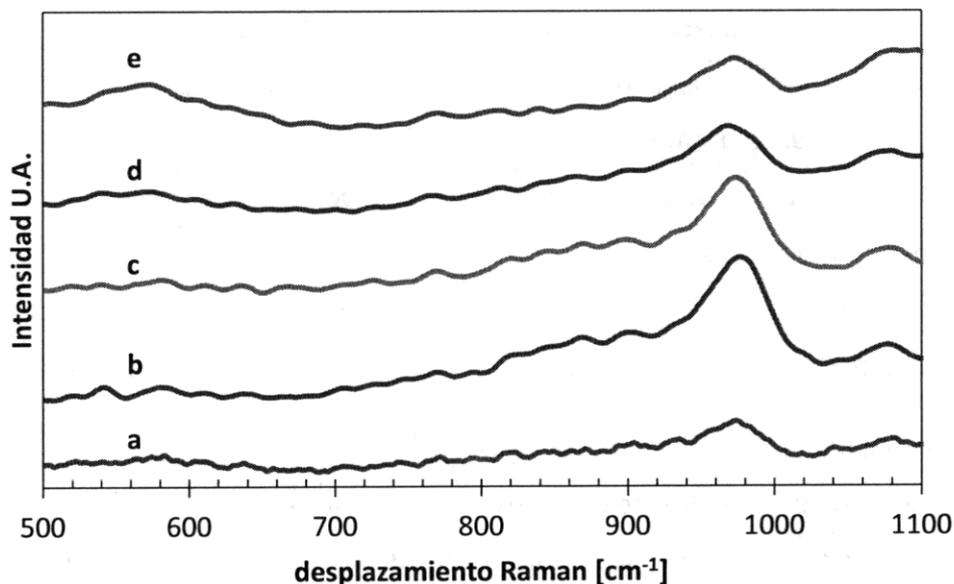


Fig. 4.5. Espectros de los catalizadores  $WO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  calcinados. a)  $WO_x/Ga(0.0)-\gamma-Al_2O_3$ , b)  $WO_x/Ga(0.9)-\gamma-Al_2O_3$ , c)  $WO_x/Ga(1.2)-\gamma-Al_2O_3$ , d)  $WO_x/Ga(1.8)-\gamma-Al_2O_3$ , e)  $WO_x/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$

El análisis apropiado de esta banda de acuerdo a la literatura mencionada anteriormente reveló que esta señal puede ser ajustada por cuatro picos específicos. Una señal entre  $\sim 970-1000\text{ cm}^{-1}$  proveniente de vibraciones de estiramientos simétricos de los enlaces W=O terminales en especies politungstato octaédricas <sup>[11,12,14-16]</sup>. Un segundo pico

entre  $\sim 940-950 \text{ cm}^{-1}$  puede relacionarse con el mismo modo vibracional pero proveniente de coordinaciones tetraédricas en las especies monotungstato <sup>[11-14,16]</sup>. Las especies monotungstato exhiben estructuras dióxido del tipo  $\text{O}=\text{W}=\text{O}$  en coordinación  $\text{WO}_4$  mientras que los politungstatos tienen probablemente estructuras monóxido  $\text{W}=\text{O}$  en coordinación octaédrica <sup>[11,16]</sup>. La banda ancha y débil centrada en  $\sim 805 \text{ cm}^{-1}$  ha sido relacionada con modos de estiramiento de las especies  $\text{W}=\text{O}$  provenientes de los microcristales de  $\text{WO}_3$  ( $\text{W}-\text{O}-\text{W}$ )<sup>[3,11-14,16]</sup>. Una banda Raman adicional fue notoria también en  $880 \text{ cm}^{-1}$ . Esta banda ha sido generalmente observada a bajos contenidos de  $\text{WO}_x$  <sup>[3,15,17]</sup> como ocurre en nuestras muestras. La posición de esta banda es muy baja para originarse del modo de alargamiento de la coordinación  $\text{WO}_4$ , Vuurman y Wachs <sup>[15]</sup> propusieron que esta banda Raman proviene de un segundo tipo de especies superficiales de tungstatos en coordinación octaédrica. Esta banda en  $880 \text{ cm}^{-1}$  se asigna generalmente al estiramiento asimétrico de las especies  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  en los cristalitos de  $\text{WO}_3$ , en el caso de tener especies de coordinación tetraédrica altamente distorsionadas en el óxido de tungsteno donde una fracción de las especies se encuentra en forma dimerica <sup>[7]</sup> o en las especies superficiales de óxido de tungsteno a baja polimerización <sup>[17]</sup>.

Asumiendo la existencia de estas cuatro bandas, se llevó a cabo la descomposición de los espectros a escala expandida provenientes de los catalizadores de tungsteno. Un ejemplo de la descomposición se muestra en la Fig. 4.6.

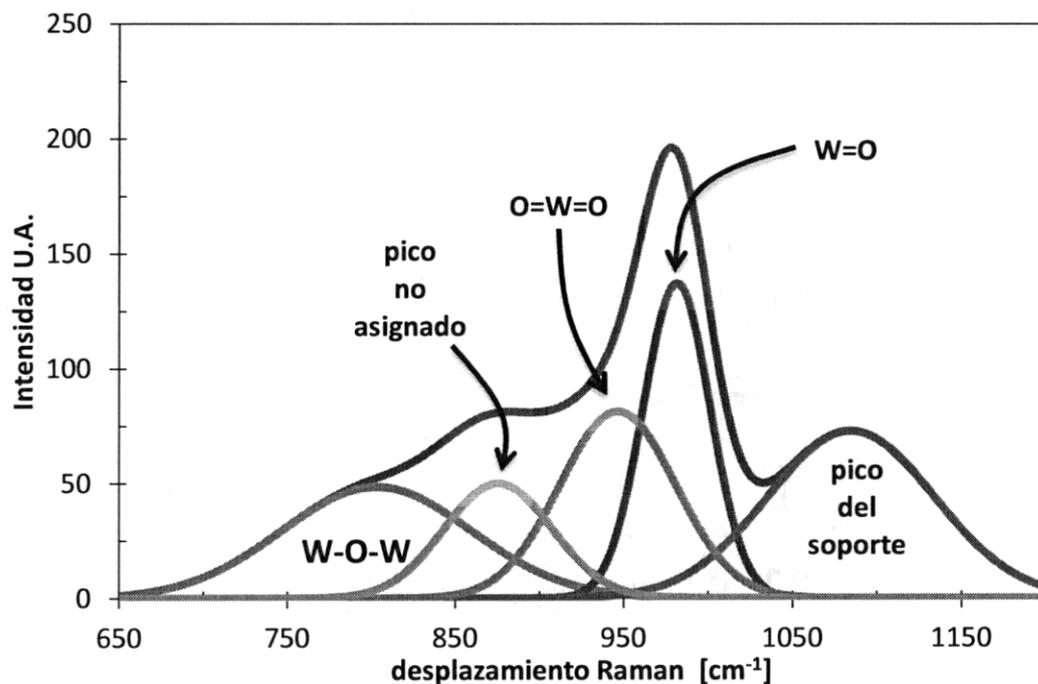


Fig. 4.6. Ejemplo de la descomposición gaussiana realizada a los espectros Raman. Descomposición del Espectro proveniente del material  $WO_x/Ga(0.9)-\gamma-Al_2O_3$ .

Para las muestras calcinadas de  $WO_x/Ga(\%) - \gamma - Al_2O_3$  se pudieron observar variaciones en la intensidad de los picos en la región entre  $\sim 950-1000\text{ cm}^{-1}$  con respecto al contenido de Ga. Este efecto fue más relevante a bajos contenidos de Ga. Para obtener información de la estructura de las especies  $WO_x$  en los diferentes catalizadores se calculó la relación entre las áreas de los picos integrados por descomposición gaussiana. Se consideraron los enlaces terminales  $O=W=O$  y  $W=O$  y los enlaces internos  $W-O-W$ <sup>[13,18]</sup>. Se ha propuesto que esta relación sugiere una medida relativa de la dispersión de las especies  $WO_x$ <sup>[16]</sup>. La Fig. 4.7 muestra las relaciones Raman  $(O=W=O+W=O)/W-O-W$  calculadas para los catalizadores  $WO_x/Ga(x)-\gamma-Al_2O_3$  calcinados.

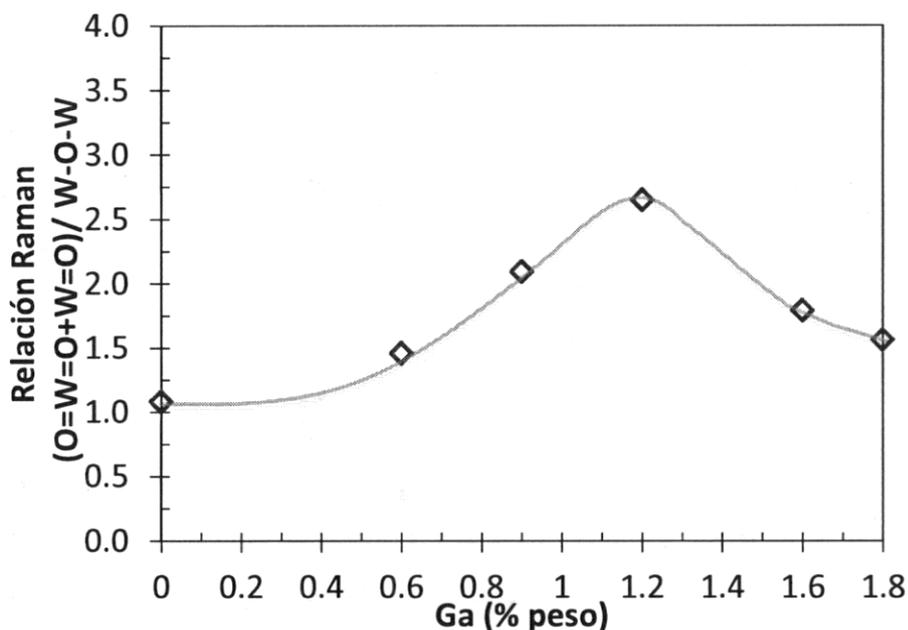


Fig. 4.7 Relación Raman de intensidades  $(O=W=O+W=O)/W-O-W$  vs contenido de Ga en los catalizadores  $WO_x$ .

En la Fig. 4.7 la intensidad de la relación gradualmente aumenta de 1.1 en la muestra libre de Ga a 1.5, 2.1 y 2.6 para los catalizadores con 0.6, 0.9 y 1.2 % de Ga en peso respectivamente. Después del valor máximo alcanzado por el catalizadores  $WO_x/Ga(1.2)-\gamma-Al_2O_3$ , la relación disminuye a 1.8, 1.5 y 1.7 para las muestras con 1.6, 1.8 y 2.4 Ga % en peso. respectivamente. El crecimiento en la intensidad de la relación muestra que las especies terminales de  $W=O$  comienzan a ser más abundantes que las especies  $W-O-W$  con el aumento en el contenido de Ga. Una cantidad relativamente mayor de enlaces  $W=O$  en la estructura de los sólidos  $WO_x$  soportados en los materiales con 0.9% y 1.2% en peso de Ga que en los libres de Ga, sugiere la presencia de especies altamente distorsionadas de  $WO_x$  en coordinación tetraédrica y octaédrica<sup>[10,15,18]</sup>. El incremento en la relación Raman total calculada para los catalizadores indica que la incorporación del Ga en los soportes de alúmina tiene un efecto relevante en la formación de la estructura de

las especies de  $WO_x$ . La presencia de estructuras con una mayor cantidad de enlaces  $W=O$  probablemente significa una mejor dispersión.

Se conoce que existen diferentes cargas superficiales que dependen del punto isoeléctrico del material utilizado. La carga neta superficial esta preferentemente cargada positivamente a pH menor que el punto isoeléctrico y preferentemente negativa a pH mayor<sup>[10,19]</sup>. En nuestro estudio la solución de impregnación a partir de metatungstato de amonio tuvo un pH de 3.7 para todas las preparaciones. A este valor de pH el soporte se encuentra positivamente cargado y la adsorción de los aniones  $HW_6O_{21}^{5-}$  se favorece. También debe ser considerado que la interacción entre la solución de impregnación y los diferentes materiales puede resultar en una nueva modificación o desplazamiento del punto isoeléctrico para los materiales de  $WO_x$  soportados después de la impregnación y correspondiente calcinación.

A continuación se presentan las relaciones de intensidad entre las señales provenientes de monotungstatos y politungstatos con el seno del óxido de tungsteno  $O=W=O/W-O-W$  y  $W=O/W-O-W$ . Como puede apreciarse en la Fig. 4.8 la relación  $O=W=O/W-O-W$  muestra un comportamiento similar a la relación total. Con un máximo en el material con Ga(1.2) aunque el aumento con respecto a la muestra libre de Ga es 3.5 veces mayor. Mientras que en la relación total el incremento es 2.5 veces mayor. Como puede apreciarse en la Fig. 4.9, las especies politungstatos no presentan un efecto tan pronunciado proveniente de la presencia del Ga. No obstante, se puede ver que la relación se incrementa ligeramente teniendo su valor máximo en los materiales con 0.9 y 1.2%Ga. Pareciera entonces, de acuerdo a nuestros resultados que las especies monotungstato son más sensibles a la presencia del Ga con respecto a las especies politungstato.

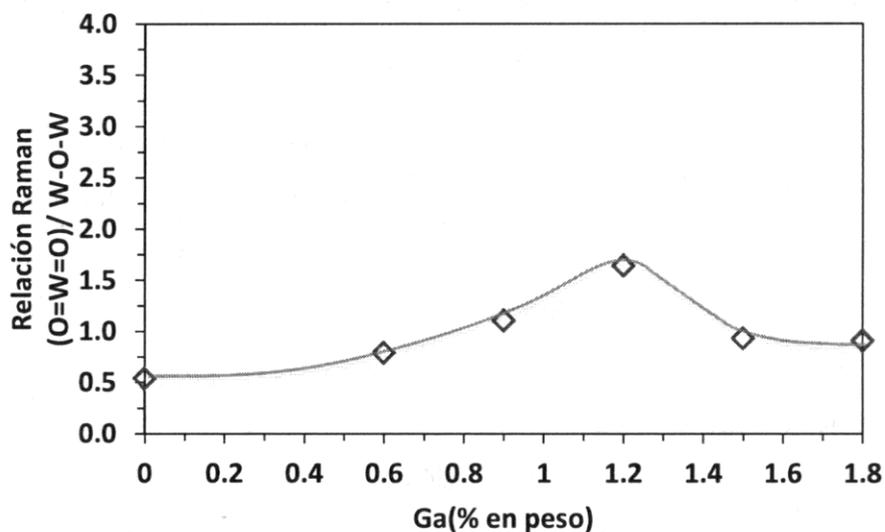


Fig. 4.8 Relación de intensidades Raman O=W=O/ W-O-W en función del contenido de Ga en los catalizadores WOx.

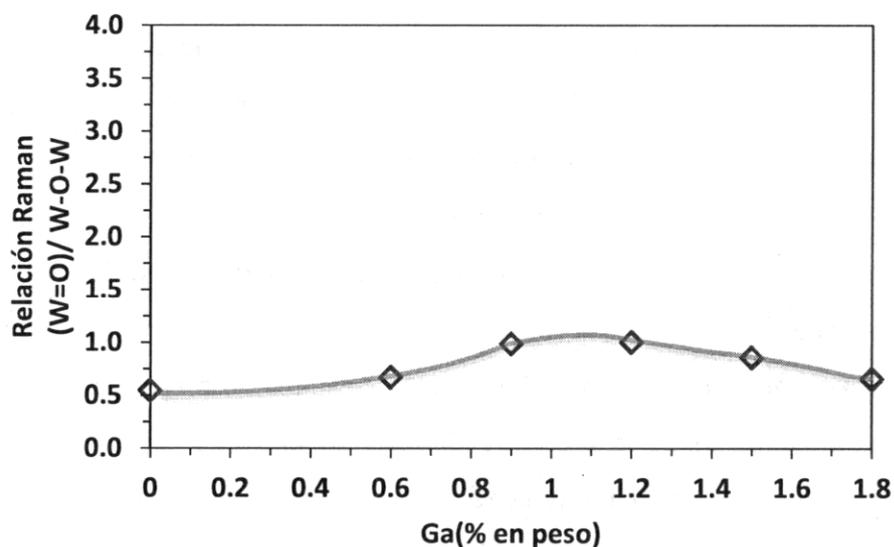


Fig. 4.9 Relación de intensidades Raman O=W/W-O-W en función del contenido de Ga en los catalizadores WOx.

#### 4.1.5 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) de materiales WS<sub>2</sub>/Ga(%)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la literatura se han presentado reportes donde es posible formar especies de sulfuro de Ga mediante los tratamientos térmicos de activación <sup>[23]</sup>. No obstante, en este

trabajo no se detectó alguna diferencia en la energía de amarre del nivel  $Ga2p_{3/2}$  en los soportes  $Ga(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $Ga(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mediante la caracterización por XPS de estos materiales después de la sulfuración correspondiente. Lo anterior sirvió posteriormente en el análisis de los materiales de la serie  $WS_2/Ga(x\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . En la Fig. 4.10A, se puede apreciar el espectro del material  $WS_2/Ga(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en donde el doblete característico proveniente de los electrones de los niveles  $W4f_{7/2}$  y  $W4f_{5/2}$  en las especies de  $WS_2$  es el más intenso. Además, es posible observar un hombro de menor intensidad situado en 38eV lo que indica la posible presencia de otra especie. Al realizar la descomposición del espectro podemos apreciar (Fig. 4.10B) la presencia de los dobletes característicos provenientes de la emisión de las especies  $W^{6+}$  y  $W^{5+}$  así como el pico relacionado con el nivel  $W5p_{3/2}$  en 38.4eV [20-22].

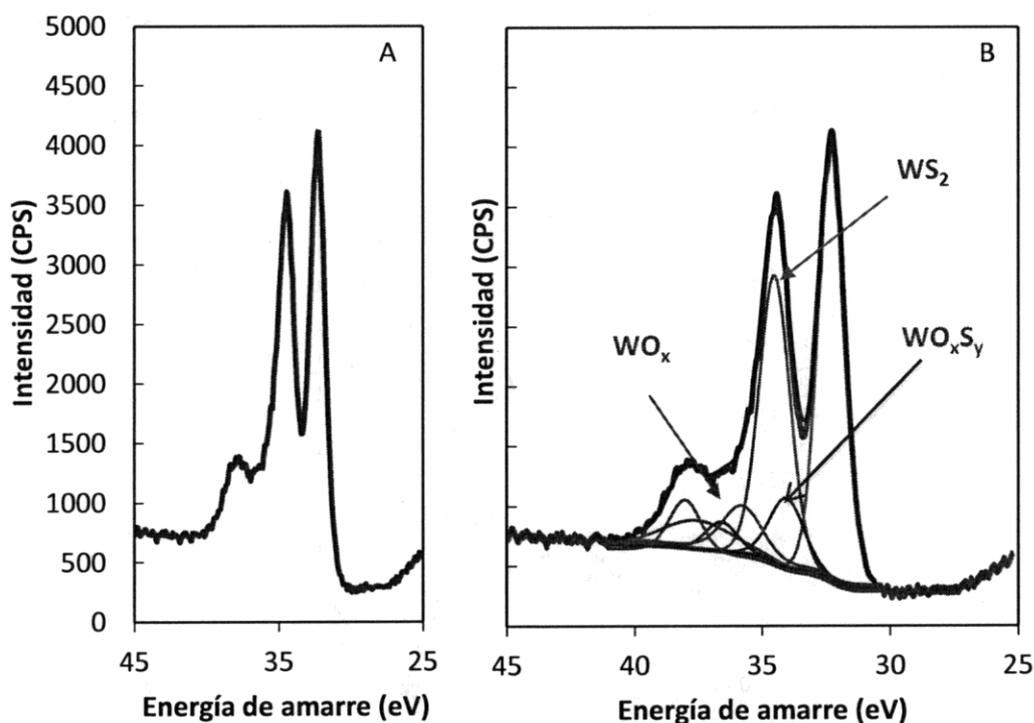


Fig. 4.10 Espectro XPS del catalizador  $WS_2/Ga(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la zona de emisión del  $W4f$  y  $W5p$  así como las curvas del ajuste realizado.

Los espectros XPS de los materiales  $WS_2/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  se presentan en la Fig. 4.11. En ellos se puede apreciar una variación clara en la intensidad de los picos provenientes de los diferentes estados de oxidación.

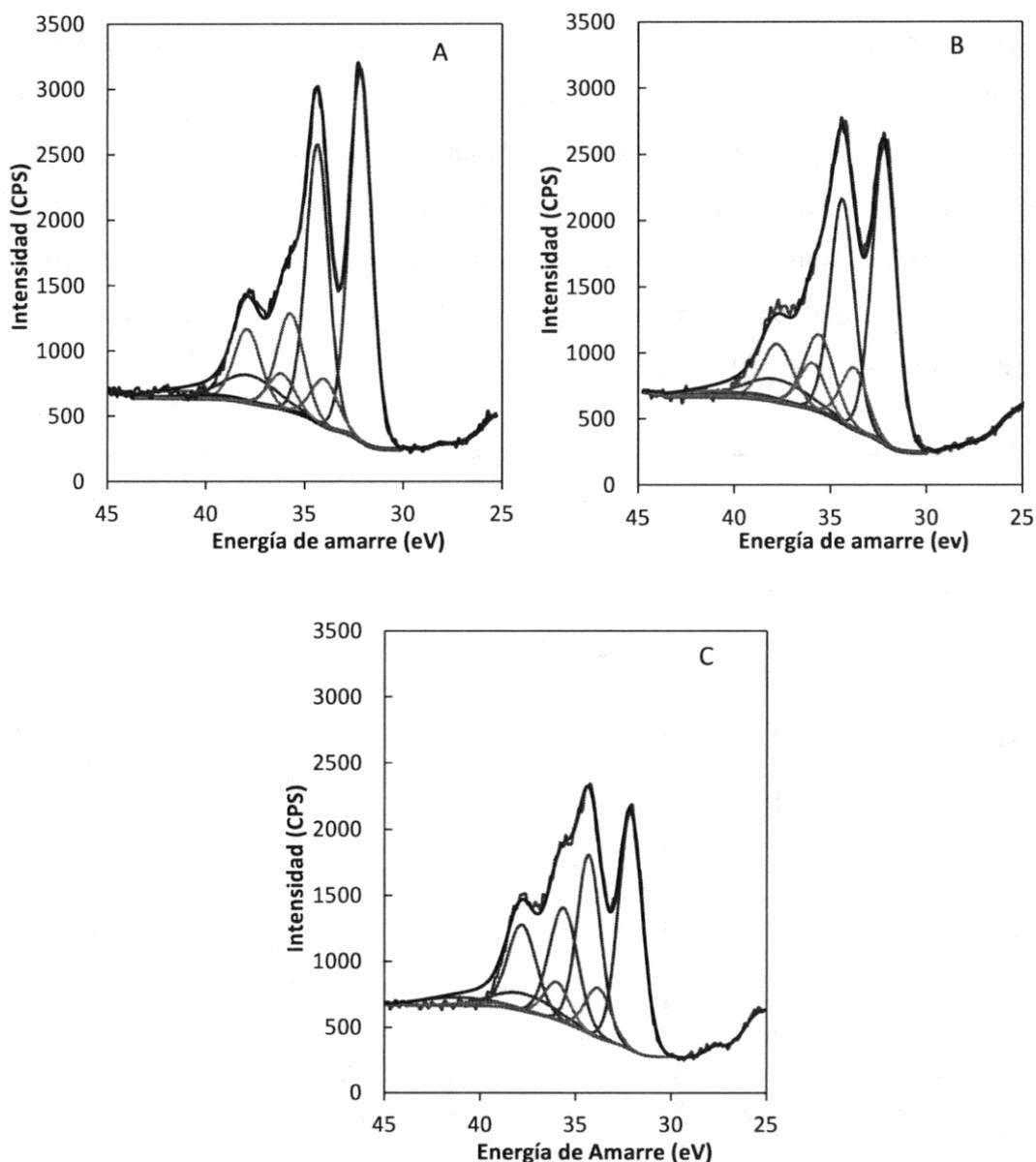


Fig. 4.11 Espectros XPS de los catalizadores  $WS_2/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  en la zona de emisión del W4f y W5p así como las curvas del ajuste realizado. A)  $WS_2/Ga(0.9)-\gamma-Al_2O_3$  B)  $WS_2/Ga(1.8)-\gamma-Al_2O_3$  C)  $WS_2/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$

El hombro relacionado (38 eV) con las especies de  $WO_x$  se vuelve más prominente con el aumento en la cantidad de Ga en la muestra. Se realizó el análisis considerando los porcentajes relativos de las especies de W calculados a partir de las curvas de ajuste en los niveles W 4f y 5p. Los materiales presentan una clara disminución de la cantidad de fase  $WS_2$  con el contenido de Ga. La muestra con 2.4% de Ga mostró 24% menos especies W en la fase sulfuro, con respecto a la muestra sin Ga. Si bien en la misma muestra la cantidad de especies  $W^{5+}$  se duplica con respecto al catalizador sin Ga, el incremento más notorio se presenta en las especies no sulfuradas del tipo  $WO_x$ . La tabla 4.4 muestra el resumen de los valores obtenidos.

Tabla 4.4 Análisis semicuantitativo de los catalizadores en la región de emisión del W4f.

Catalizador	$WS_2$ ( $W^{4+}$ )	$WO_xS_y$ ( $W^{5+}$ )	$WO_x$ ( $W^{6+}$ )
W/Ga(0.0)- $\gamma$ - $Al_2O_3$	32.2eV (80%)	33.9eV (6%)	35.7eV (14%)
W/Ga(0.9)- $\gamma$ - $Al_2O_3$	32.2eV (70%)	34.0eV (10%)	35.7eV (20%)
W/Ga(1.8)- $\gamma$ - $Al_2O_3$	32.2eV (65%)	33.7eV (14%)	35.6eV (21%)
W/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$	32.1eV (56%)	33.8eV (12%)	35.6eV (32%)

El fenómeno observado indica que el Ga induce una mayor interacción de las especies de  $WO_x$  con el soporte y por lo tanto el proceso de sulfuración no se llevaría a cabo de manera completa. Esto puede ser debido a la mayor dispersión, la disminución del tamaño de los politungstos superficiales así como del incremento de las especies W=O altamente distorsionadas de  $WO_x$  en coordinación tetraédrica y octaédrica. Para obtener información acerca de la dispersión de las diferentes fases se realizó el análisis semicuantitativo de las especies. los resultados se agrupan en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Análisis atómico semicuantitativo por XPS de los materiales sulfurados a 400°C .

Catalizadores	% atómico					
	W	Ga	Al	S	O	C
WS <sub>2</sub> /Ga(0.0)-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	0	25.7	3.5	60.9	8.3
WS <sub>2</sub> /Ga(0.9)-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.7	0.6	25.1	3.5	60.5	8.6
WS <sub>2</sub> /Ga(1.8)-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.6	1.4	25.9	3.8	60.3	7.0
WS <sub>2</sub> /Ga(2.4)-γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.2	1.5	25.4	2.8	62.5	6.6

Con los valores de la Tabla 4.5 es posible calcular relaciones atómicas de los metales impregnados sobre la alúmina. Las relaciones atómicas entre la intensidad del W ( $I_W$ ) y la intensidad del Al ( $I_{Al}$ ) así como la relación entre la intensidad del Ga ( $I_{Ga}$ ) con respecto a ( $I_{Al}$ ) se presentan en la Fig. 4.11.

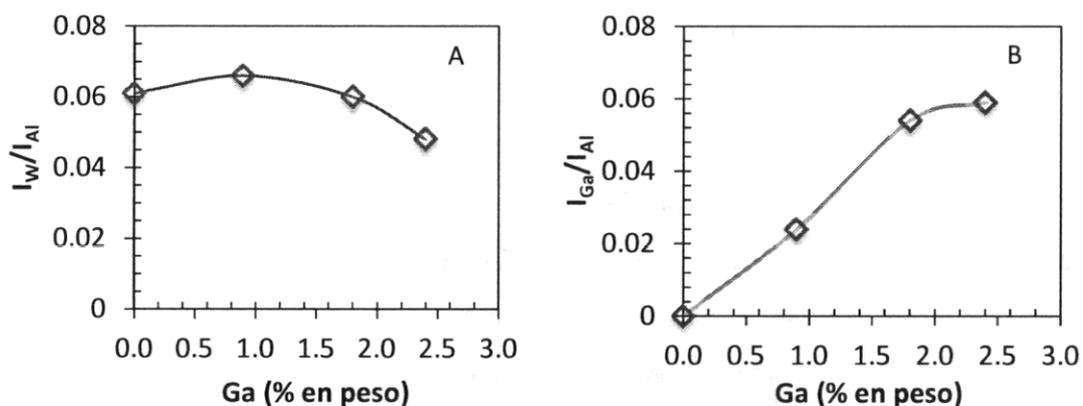


Fig. 4.11 Relaciones atómicas de las intensidades de los metales W (A) y Ga (B) con respecto a la intensidad del Al por XPS.

En la Fig. 4.11A se puede observar que la relación  $I_W/I_{Al}$  aumenta ligeramente a bajos contenidos y disminuye al incrementar la cantidad de Ga en los catalizadores. En la muestra WS<sub>2</sub>/Ga(0.9)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se observó un aumento del 8% con respecto a la muestra libre de Ga. El catalizador WS<sub>2</sub>/Ga(1.8)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó el mismo valor que en la muestra libre de Ga. Es evidente que la relación disminuye ya que en el catalizador WS<sub>2</sub>/Ga(2.4)-γ-

$\text{Al}_2\text{O}_3$  el valor obtenido es 20% menor que en la muestra libre de Ga. Lo anterior indica que conforme aumenta el contenido de Ga, la dispersión podría estar disminuyendo. Este resultado indica que posiblemente la cantidad de átomos de W en la superficie depositados sobre la alúmina disminuye.

En cuanto a la relación  $I_{\text{Ga}}/I_{\text{Al}}$  la Fig. 4.11B muestra el incremento lineal esperado. La superficie de la alúmina se va cubriendo con una mayor cantidad de Ga conforme el contenido en peso se incrementa. No obstante, el comportamiento lineal solo se conserva hasta la muestra  $\text{WS}_2/\text{Ga}(1.8)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ya que para el catalizador  $\text{WS}_2/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se obtuvo un valor que se sale de la tendencia. Este cambio puede ser atribuido a la presencia de una nueva especie superficial lo cual coincidiría con la posible presencia de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  detectada por electroforesis. La presencia de esta especie cubriendo parte de la superficie disponible, explicaría la disminución de la relación de intensidades  $I_{\text{W}}/I_{\text{Al}}$  en el mismo material. Una parte del W superficial estaría entonces depositándose sobre el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  y no sobre la  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

#### 4.2 Actividad catalítica de materiales $\text{WS}_2/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

De manera sistemática la actividad catalítica de los soportes  $\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se evaluó en la HDS de DBT sin encontrarse productos de reacción. Esto reveló que no existe un efecto sinérgico del soporte con las fases activas en la actividad catalítica. Con esto como base, se procedió a evaluar la influencia del contenido de Ga en los catalizadores de W sulfurados en la reacción de HDS de DBT. Los resultados se proporcionan en la Fig. 4.12.

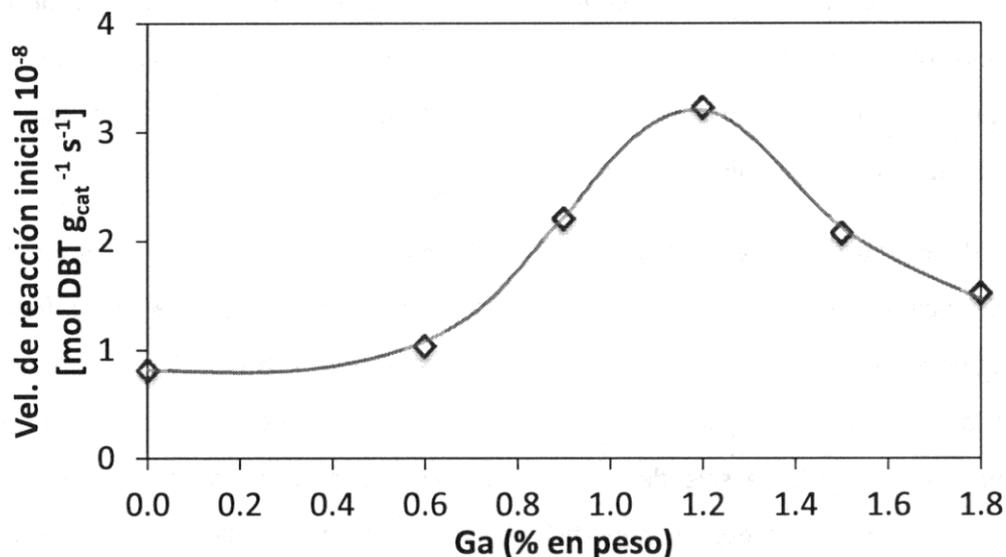


Fig. 4.12. Actividad catalítica de los catalizadores  $WS_x/Ga(x)-\gamma-Al_2O_3$  en la HDS de DBT. La reacción se realizó en un reactor por lotes a  $320^\circ C$  y 800 psi. Catalizadores sulfurados ex-situ a  $400^\circ C$ .

La actividad mostró un comportamiento de curva de tipo volcán, la cual aumenta con el contenido de Ga y alcanza un valor máximo para el catalizador  $WS_2/Ga(1.2)-\gamma-Al_2O_3$ . Después la actividad decrece para contenidos de Ga mayores. Estos resultados revelan que el Ga mejora la actividad de los catalizadores con base en W. La velocidad de transformación del DBT sobre los catalizadores con Ga mostró en general una mayor actividad que el catalizadores de referencia sin embargo, en el catalizador  $WS_2/Ga(1.2)-\gamma-Al_2O_3$  el incremento fue de casi 3 veces con respecto al catalizador de referencia (libre de Ga).

La selectividad para todos los catalizadores probados fue aproximadamente la misma bifenil  $\sim 60\%$ , ciclohexilbenceno  $\sim 20\%$  a una conversión equivalente. Los productos de rompimiento catalítico como benceno, ciclohexano y ciclohexenos también se identificaron (cerca del 20%). Sin embargo, otros productos provenientes del rompimiento de estas moléculas no se observaron. La presencia de tetrahidrodibenzotiofeno y biciclohexil no se detectó.

### 4.3 Discusión

Los resultados de reflectancia difusa mostraron un aumento de las especies tetraédricas ya que el hombro de adsorción se desplaza hacia menores longitudes de onda. Las energías de borde obtenidas corroboran la propuesta anterior ya que su  $E_b$  aumenta a medida que el contenido de Ga se incrementa. El cálculo de la energía de borde muestra una disminución del tamaño de los politungstos superficiales con el contenido de Ga. El análisis de las especies en la solución de impregnación y los resultados de UV-vis permitieron proponer que la adsorción en la superficie de las especies  $HW_6O_{21}^5$  da lugar a centros de  $W^{6+}$  coordinados a oxígenos octaédricamente de menor tamaño. Esto es que la adsorción directa de las especies de W sobre las superficies con diferentes PCC inducidos por la presencia del Ga, modifica la interacción del W con los soportes. La variación en el tamaño viene acompañada de la modificación detectada en las especies superficiales formadas. Los análisis de espectroscopía Raman indican un aumento de las vibraciones correspondientes a especies O=W=O de coordinación tetraédrica, lo que coincide con los resultados de UV-VIS. La relación de intensidades Raman (O=W=O+W=O)/ W-O-W mostró un incremento considerable de las especies altamente distorsionadas de  $WO_x$  en coordinación tetraédrica y octaédrica. Lo anterior así como los resultados de UV-VIS hacen pensar en un aumento de la dispersión del W en los materiales con Ga. La caracterización de los materiales en fase sulfuro señaló una disminución de las especies de  $WS_2$  al aumentar la cantidad de Ga en el soporte. En general el obtener una disminución de la fase sulfuro conlleva un decremento de la actividad. Sin embargo, los resultados de actividad catalítica confirman claramente un efecto positivo del Ga en la HDS de DBT. El aumento en la dispersión del W pareciera tener un efecto ambivalente, ya que por una parte la disminución del tamaño de las especies podría significar un aumento en la interacción del W con el soporte. En paralelo es claro que tendremos un aumento en la cantidad de partículas de  $WO_x$  superficiales disponibles para formar la fase sulfuro. Además, existe un cierto paralelismo entre la curva de actividad y la relación Raman calculada (ver Fig. 4.13). Esto sugiere una relación

entre especies mejor dispersas de  $WO_x$  superficiales y especies más activas en los catalizadores  $WS_2$ .

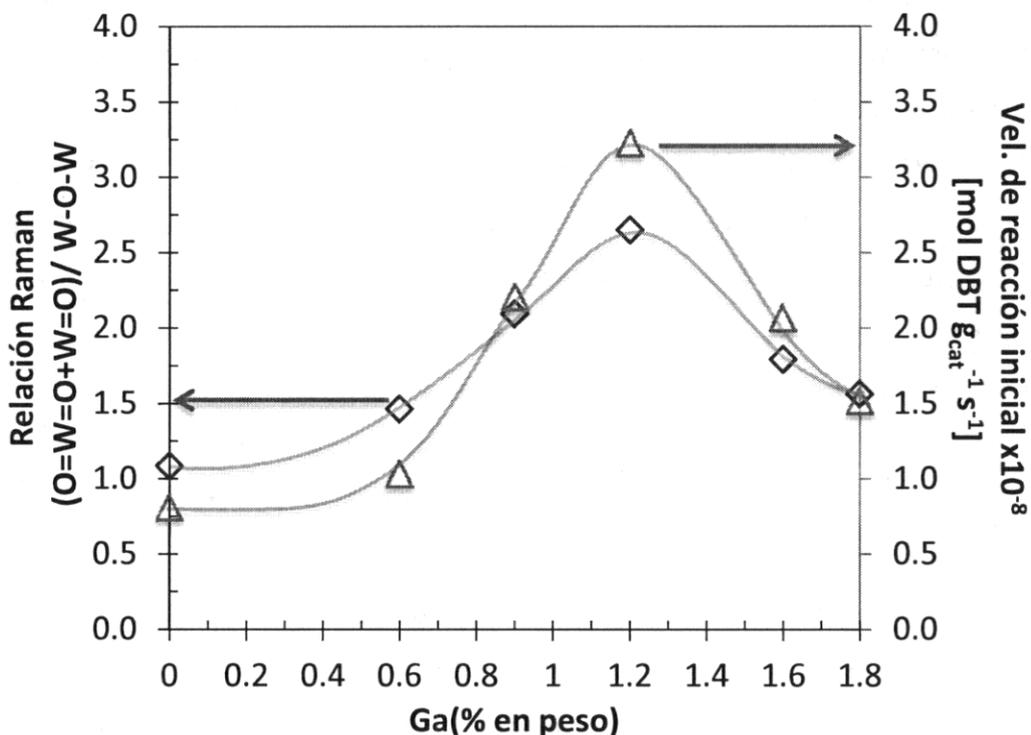


Fig. 4.13 Paralelismo entre las curvas de actividad y la relación Raman de intensidades  $\diamond$  Relación Raman  $(O=W=O+W=O)/W-O-W$   $\Delta$  Velocidad de reacción inicial HDS de DBT.

En la literatura se ha mostrado que la presencia de pequeñas cantidades de Ga (0.6% en peso) incrementa la actividad de los catalizadores NiMo y CoMo soportados en alúmina<sup>[23,24]</sup>. El efecto ha sido atribuido directamente a la gran afinidad del Ga con los sitios tetraédricos de la alúmina, resultando en un incremento en las especies octaédricas superficiales de los promotores Ni o Co. Sin embargo, en este trabajo se pudo observar un incremento en el comportamiento catalítico de todos los materiales con Ga. El máximo en actividad como se puede apreciar en la Fig. 4.13 se obtuvo para el material con 1.2% en peso de Ga que coincide con el máximo en la relación Raman de intensidades. La

presencia del Ga mejoró la dispersión de la fase  $WS_2$  como resultado de la modificación en la interacción de las especies  $WO_x$  con el soporte.

#### 4.4 Conclusión

La caracterización realizada para estudiar el efecto del Ga en los catalizadores  $W-\gamma-Al_2O_3$  reveló una mejora en la dispersión así como una disminución del tamaño de los politungstos superficiales. Reflectancia difusa indicó un aumento en las especies  $WO_x$  de coordinación tetraédrica así como un aumento en la energía de borde con el aumento en el contenido de Ga. Los análisis de espectroscopía Raman indicaron un aumento de las vibraciones correspondientes a especies  $O=W=O$  de coordinación tetraédrica, lo que coincide con los resultados de UV-VIS. La relación de intensidades Raman ( $O=W=O+W=O$ )/ $W-O-W$  mostró un incremento considerable de las especies altamente distorsionadas de  $WO_x$  en coordinación tetraédrica y octaédrica. La caracterización de los materiales en fase sulfuro por XPS señaló una disminución de las especies de  $WS_2$  al incrementarse la cantidad de Ga en el soporte. En general el obtener una disminución de la fase sulfuro conlleva un decremento de la actividad. Sin embargo, los resultados de actividad catalítica confirmaron claramente un efecto positivo del Ga en la HDS de DBT. La velocidad de transformación del DBT sobre los catalizadores con Ga mostró en general una mayor actividad que el catalizadores de referencia sin embargo, en el catalizador  $WS_2/Ga(1.2)-\gamma-Al_2O_3$  el incremento fue de casi 3 veces con respecto al catalizador de referencia (libre de Ga). El aumento en la dispersión pareciera tener un efecto ambivalente, ya que por una parte la disminución del tamaño de las especies podría significar un aumento en la interacción del W con el soporte. En paralelo es claro que tendremos un aumento en la cantidad de partículas de  $WO_x$  superficiales disponibles para formar la fase sulfuro. Además, existe un cierto paralelismo entre la curva de actividad y la relación Raman calculada (ver Fig. 4.13). Esto sugirió una relación entre especies mejor dispersas de  $WO_x$  superficiales y especies más activas en los catalizadores  $WS_2$ .

## Bibliografía

- [1] Hydra-Medusa software. (Hydrochemical Equilibrium Constant Database and Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) I. Puigdomenech, Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 2009
- [2] I. E. Wachs, Characterization of catalytic materials. Ed. Butterworth-Heinemann 1992
- [3] D. Barton, M. Shtein, R. Wilson, S. Soled, E. Iglesia, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 630-640.
- [4] A. Gutierrez, J. Ramirez, G. Busca, Catal. Letters 56 (1998) 29-33.
- [5] M.F. Daniel, B. Desbat, J.C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz, J. Solid State Chem. 67 (1987) 235.
- [6] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J.F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G.A. Fuentes, J.C. Alonso, Appl. Surf. Sci. 127-129 (1998) 674.
- [7] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, J. Phys. Chem. 91 (1987) 4014-4020.
- [8] S.S. Chan, I.E. Wachs, L.L. Murrell, L. Wang, W. Keith, J. Phys. Chem. 88 (1984) 5831-5835.
- [9] A. Scholz, B. Schnyder, A. Wokaun, J. Mol. Catal. A 138 (1999) 249-261.
- [10] G. Deo, I. E. Wachs, J. Phys. Chem. 95 (1991) 5889-5895.
- [11] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, Catal. Today 116 (2006) 162-168.
- [12] M.L. Hernández, J.A. Montoya, I. Hernández, M. Viniestra, M.E. Llanos, V. Garybay, P. del Angel, Micropor. Mesopor. Mater. 89 (2006) 186-195.
- [13] A. Cremonesi, Y. Djaoued, D. Bersani, P.P. Lottici, Thin Solid Films 516 (2008) 4128-4132
- [14] T. Kim, A. Burrows, C. Kiely, I. Wachs, J. Catal. 246 (2007) 370-381.
- [15] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, J. Phys. Chem. 96 (1992) 5008-5016.
- [16] S.D. Kohler, J.G. Ekerdt, D.S. Kim, I.E. Wachs, Catal. Lett. 16 (1992) 231-239.
- [17] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, J. Mol. Catal. A 106 (1996) 93-102.
- [18] T. Zepeda, B. Pawelec, A. Olivas, J.L.G. Fierro, Mater. Res. Innov. 11 (2007) 54-59.
- [19] J. Cruz, M. Avalos, R. López, M.A. Bañares, J.L. Fierro, J.M. Palacios, A. López, Appl. Catal. A 224 (2002) 97-110.
- [20] E. Payen, S. Kasztelan, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, Catal. Today 4 (1988) 57-70
- [21] L. Coulier, G. Kishan, J. A. R. van Veen, J. W. Niemantsverdriet, J. Phys. Chem. B 106, (2002) 5897-5906
- [22] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, J. Catal. 196 (2000) 315-329
- [23] E. Altamirano, J. A. De los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, J. Catal. 235 (2005) 403-412
- [24] E. Altamirano, J. A. De los Reyes, F. Murrieta, M. Vrinat, Catal. Today 133-135 (3008) 292-298

## *Capítulo V*

### *Efecto del Ga como aditivo en catalizadores de NiW- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*



---

## Capítulo V

### 5. Efecto del Ga como aditivo en catalizadores de NiW- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En los capítulos anteriores se ha mostrado el efecto del Ga tanto en los soportes como en los catalizadores no promovidos de W. Las variaciones observadas en actividad se relacionaron con una diferente especiación del W así como con un incremento en la dispersión de las especies WO<sub>x</sub>. En este capítulo se estudiara el efecto del Ga en los catalizadores de W promovidos por Ni. El estudio de estos materiales es complejo pues las especies presentes sobre la superficie se incrementan. Aunado a esto el efecto del Ni no sólo se limita a la promoción de la fase activa, sino que se ha reportado que promueve en la dispersión y en el grado de sulfuración de las especies WO<sub>x</sub>. Los materiales en estado óxido NiWO<sub>x</sub>/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> serán caracterizados por reflectancia difusa y espectroscopía Raman. Por esta razón se efectuaron estudios complementarios en materiales NiO<sub>x</sub>/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado óxido por difracción de rayos X (DRX), temperatura programada de reducción (TPR) y espectroscopía Raman. Los materiales en estado sulfuro NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se caracterizaron por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) y microscopía electrónica de transmisión en alta resolución (HRTEM).

113

#### 5.1. Caracterización de los catalizadores

##### 5.1.1 Especiación e impregnación del Ni

Para el caso de las soluciones de Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O se preparó una solución 1.17 mM, la Fig. 5.1 muestra que a esa concentración sólo se encontrarían las especies Ni<sup>2+</sup> entre pH 0 y ~8 y la especie Ni(OH)<sub>2</sub>(c) entre pH ~6.7 y 14. El pH experimental de la solución fue de 4.23 al equilibrio. A ese pH la especie catiónica Ni<sup>2+</sup> sería la única presente.

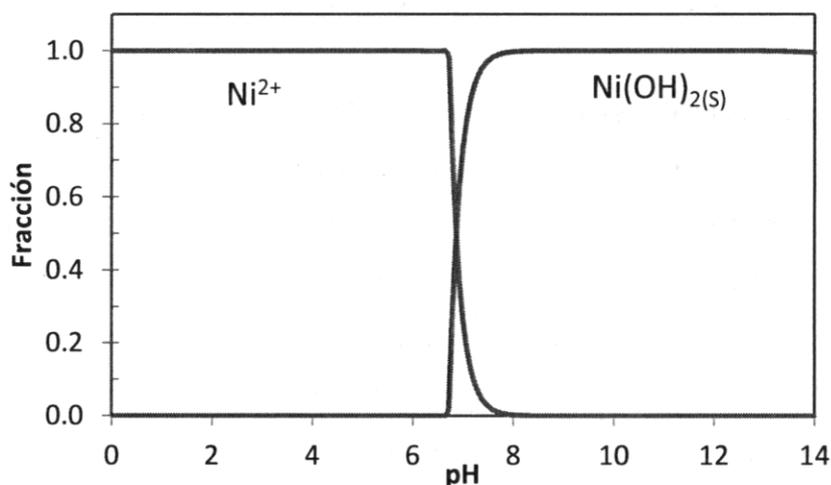


Fig. 5.1 Diagrama de distribución de especies hidróxido de Ni calculado con el programa Hydra-Medusa<sup>[1]</sup> en función de la concentración de  $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{TOT}}=1.17\text{mM}$ . A condiciones estándar (fuerza iónica cero) y con 200 pasos de cálculo.

Como puede observarse la presencia de la especie  $\text{Ni}^{2+}$  predomina a bajos pH (<6) y ésta es la que interacciona en la solución con el soporte. Esto deriva en la migración de estas especies a los sitios tetraédricos disponibles en la red superficial de la alúmina. Empero la presencia del Ga formando aluminatos ( $\text{GaAl}_2\text{O}_4$ ) sub-superficiales debería evitar este fenómeno.

114

### 5.1.2 Análisis químicos de los materiales $\text{NiW/Ga}(\%)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Los resultados de análisis químico cuantitativo se presentan en la tabla 5.1

Tabla 5.1 Análisis químico elemental de los catalizadores  $\text{NiW/Ga}(\%)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$

Catalizador	Ni %	W %	Ga %
$\text{Ni/Ga}(0.0)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.89	-	-
$\text{Ni/Ga}(0.9)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	3.05	-	0.87
$\text{Ni/Ga}(1.2)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.94	-	1.07
$\text{NiW/Ga}(0.0)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.91	23.41	-
$\text{NiW/Ga}(1.2)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.68	22.53	1.12
$\text{NiW/Ga}(1.8)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.83	22.96	1.71
$\text{NiW/Ga}(2.4)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	2.74	22.14	2.25

Las cantidades de Ga en los materiales coinciden con lo reportado en las secciones 3.3 y 4.2.2; las variaciones debidas a las impregnaciones sucesivas no modificaron la cantidad de Ga. En cuanto al Ni los resultados muestran que al impregnar con la relación atómica  $Ni/(Ni+W)=0.41$  se obtuvo en promedio 2.86% en los materiales. Para el caso del W la cantidad promedio fue de 22.7% en peso, misma que fue 4% menor que la obtenida (23.7%) en los materiales no promovidos. Esta ligera variación podría deberse a la humedad en el medio durante la cuantificación másica de la sal correspondiente.

### 5.1.3 Espectroscopía de reflectancia difusa NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Existe un relativo consenso en relación a que los materiales del sistema NiW presentan 3 regiones de absorción que asignadas a diferentes especies <sup>[2]</sup>. La primera de 200 a 500 nm corresponde a la transferencia de carga entre el ligando-metal ( $O^{2-} \rightarrow W^{6+}$ ). Estas transferencias se deben a la presencia de especies de tipo tetraédrico entre 200 y 300 nm y octaédrico entre 300 y 480 nm<sup>[2]</sup>. Se ha reportado que cuando existe la presencia de las dos especies, el máximo de absorción se recorre hacia la izquierda o la derecha dependiendo de la cantidad de especies que preferentemente haya en el material. La segunda región comprende de 380 a 450 nm y corresponde a las especies octaédricas de Ni<sup>2+</sup> ( $Ni_{oct}^{2+}$ )<sup>[3]</sup>. Por último, la tercera región va desde 450 a 800 nm aproximadamente y se atribuye a las especies tetraédricas de Ni<sup>2+</sup> ( $Ni_{tet}^{2+}$ )<sup>[4,5]</sup>. En la Fig. 5.2 se presentan los espectros de los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

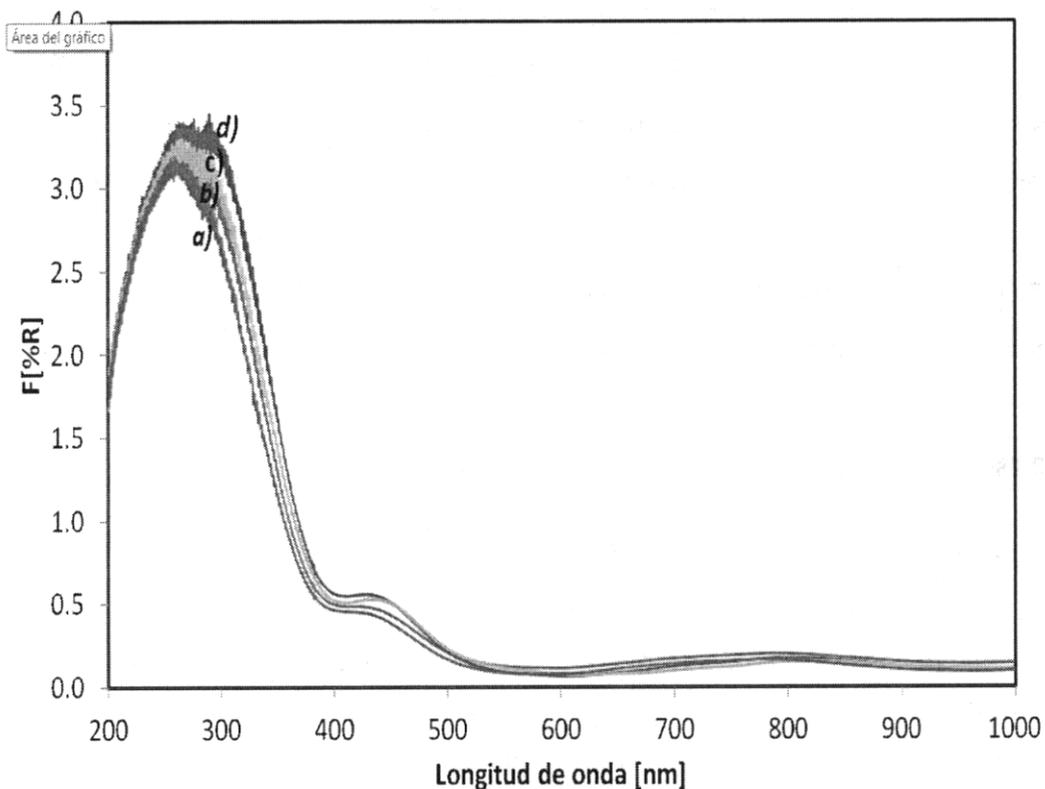


Fig. 5.2 Espectros DRS de los catalizadores NiW/Ga(%) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 400°C a) NiW/Ga(0.0) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) NiW/Ga(0.9) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c) NiW/Ga(1.8) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d) NiW/Ga(2.4) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La Fig. 5.2 muestra los espectros de reflectancia difusa obtenidos. En esta figura se puede apreciar un ligero desplazamiento en el borde de absorción en los materiales debido a la presencia del Ga. Se puede apreciar de manera cualitativa las 3 regiones mencionadas anteriormente. La primera región correspondiente a las especies de W muestra una variación al parecer con el contenido de Ga. Para verificar esto se realizó un análisis a escala expandida de los espectros en las regiones uno y dos, en la Fig. 5.3 se presentan dichas regiones.

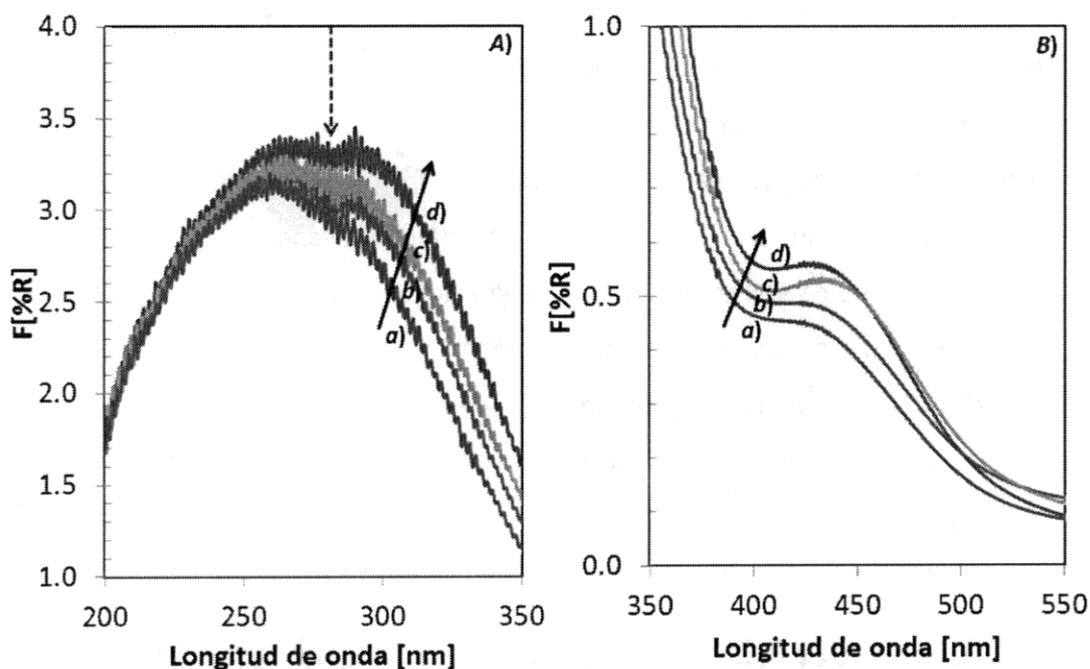


Fig. 5.3 Espectros DRS a escala expandida de los catalizadores NiW/Ga(%)– $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 400°C A) Región de transferencia de carga O<sup>2-</sup>→W<sup>6+</sup> B) Región de absorción de las especies octaédricas de Ni<sup>2+</sup>. a) NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b) NiW/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> c) NiW/Ga(1.8)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> d) NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

La incorporación del Ga provocó cambios en la coordinación del W pues en la Fig. 5.3 A) se puede apreciar un punto de inflexión en los espectros NiW/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Ga(1.8)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> cercano a 280 nm. Este punto de inflexión se vuelve más notorio al incrementarse la cantidad de Ga. Posiblemente esta variación puede relacionarse con el incremento de las especies octaédricas. El descenso en el tamaño de los politungstatos coincide con esta apreciación ya que como se planteó en la sección 4.2.3 es posible que la adsorción de las especies HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup> genere 6 centros W<sup>6+</sup> coordinados a oxígenos octaédricamente. Por otra parte, en la Fig.5.3 B) es notoria la variación en la banda asignada a las especies de Ni<sub>oct</sub><sup>2+</sup> con el contenido de Ga. Estas especies han sido relacionadas directamente con la promoción de la fase sulfuro ya que se

encuentran en los bordes de las laminillas de  $WS_2$  o  $MoS_2$ . Esta banda alcanza su valor máximo de intensidad en el catalizador  $NiW/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$ . Cabe mencionar que no se detectaron variaciones significativas en la región de absorción de las especies de  $Ni_{tet}^{2+}$  lo que sugiere pensar en que la relación  $Ni_{oct}^{2+} / Ni_{tet}^{2+}$  se incrementa siendo consistente con lo reportado por otros autores [4]. La energía de borde de las especies cristalinas de  $WO_x$  dependen del número de átomos vecinos enlazados del tipo W-O-W, así como del número de enlaces entre los poliedros [6]. Estas variaciones en el borde de absorción pueden relacionarse con el tamaño de los politungstatos. En nuestro caso, como ya se reportó en la sección 4.2.3, las variaciones en el borde de absorción pueden atribuirse a una ligera disminución en el tamaño de las especies  $WO_x$ .

#### 5.1.4 Espectroscopía Raman de catalizadores promovidos $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$

Los espectros Raman de los materiales  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  calcinados a  $400^\circ C$  se presentan en la Fig.5.4. Los espectros de los catalizadores  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  calcinados presentan dos vibraciones principales centradas en  $550\text{ cm}^{-1}$  y  $960\text{ cm}^{-1}$ . Para la banda amplia entre  $740$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$  previamente (sección 4.2.4) se mostró que en esta región pueden existir 4 bandas relacionados con los modos vibracionales de terminaciones  $W=O$  [6-14]. Al igual que en las muestras no promovidas, se pudo apreciar un aumento en la intensidad del pico de las especies  $WO_x$  superficiales entre  $740$  y  $1060\text{ cm}^{-1}$ . El pico referido aumenta de intensidad con la concentración de Ga incorporada al soporte. Lo que muestra claramente el efecto de éste en la distribución de las especies. Este aumento fue casi constante hasta llegar a un máximo en la intensidad para el material  $NiWO_x/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$ . Después, para el material  $NiWO_x/Ga(3.0)-\gamma-Al_2O_3$  la intensidad disminuyó.

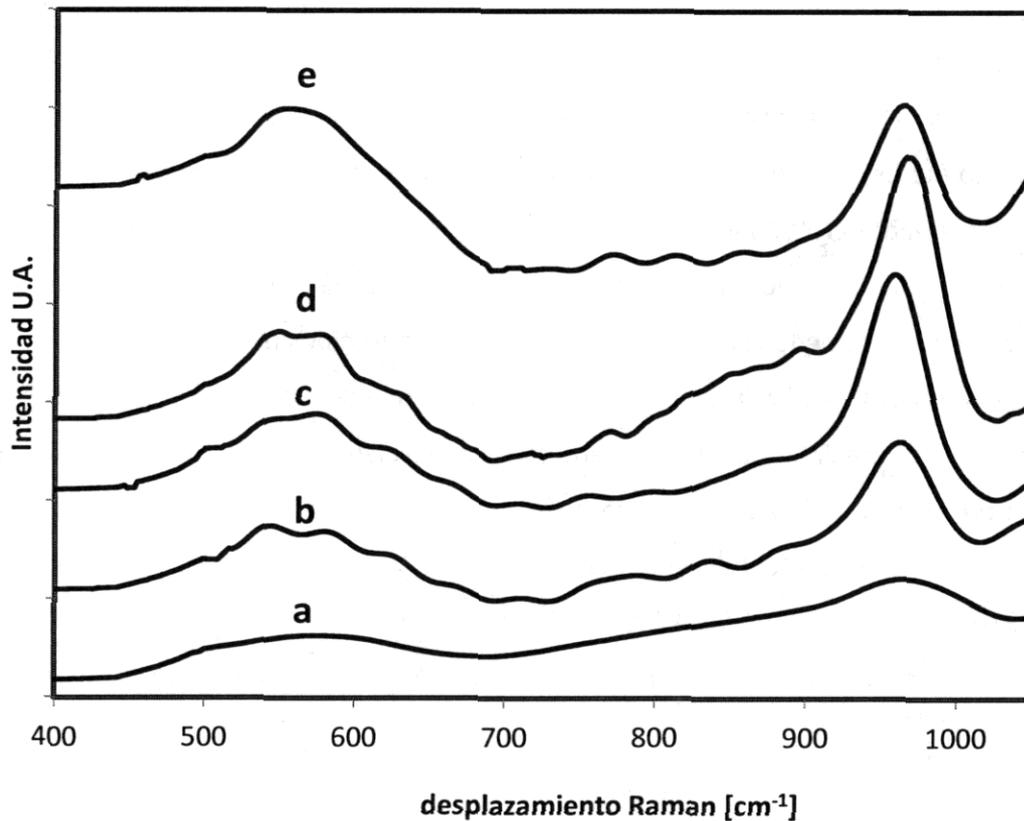


Fig. 5.4. Espectros Raman de los materiales  $\text{NiWO}_x/\text{Ga}(x)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados. a)  $\text{NiWO}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; b)  $\text{NiWO}_x/\text{Ga}(0.6)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; c)  $\text{NiWO}_x/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ; d)  $\text{NiWO}_x\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  e)  $\text{NiWO}_x\text{Ga}(3.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Tal como se mencionó en la sección 4.1.4 para realizar la descomposición se asumió la presencia de 4 especies de  $\text{WO}_x$  en la región entre 740 y 1060  $\text{cm}^{-1}$ , las curvas gaussianas usadas en el ajuste del catalizador  $\text{WO}_x/\text{Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se utilizaron como referencia para iniciar el ajuste de los espectros de la serie  $\text{NiWO}_x/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Con los resultados de los ajuste para cada material se procedió a calcular la relación Raman ( $\text{O}=\text{W}=\text{O}+\text{W}=\text{O}$ )/  $\text{W}-\text{O}-\text{W}$  de intensidades misma que se presenta en la Fig. 5.5. En primera instancia es notorio que la relación Raman de intensidades tiene un valor mayor que en el caso de los materiales no promovidos. Para el catalizador  $\text{W}/\text{Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la relación mostró un valor de 1.1, mientras que en el catalizador  $\text{NiW}/\text{Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el valor fue de 1.4 mostrando con esto que el Ni induce modificaciones en las especies de  $\text{WO}_x$

superficiales y posiblemente en la dispersión. Como puede apreciarse en la Fig. 5.5 la relación de intensidades aumenta paulatinamente a partir de la muestra con 0.6% de Ga en peso pasando de 1.7 hasta un valor máximo de 4.4 en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como era de esperarse de acuerdo a la apreciación de la Fig. 5.4, el valor obtenido para el catalizador NiW/Ga(3.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue menor en aproximadamente 30% en comparación con el valor máximo, confirmando que la tendencia no continua indefinidamente. Se puede considerar entonces que a contenidos de Ga mayores a 3% en peso la relación se estabiliza y tiende a ser constante, en analogía con lo reportado en la sección 4.2.4. El crecimiento en la intensidad de la relación Raman muestra que las especies terminales de W=O comienzan a ser más abundantes que las especies W-O-W con el aumento en el contenido de Ga. La cantidad relativamente mayor de enlaces W=O en la estructura de los sólidos WO<sub>x</sub> soportados en los materiales con Ga, indica la presencia de especies altamente distorsionadas de WO<sub>x</sub> en coordinación tetraédrica y octaédrica [8,12,15].

120

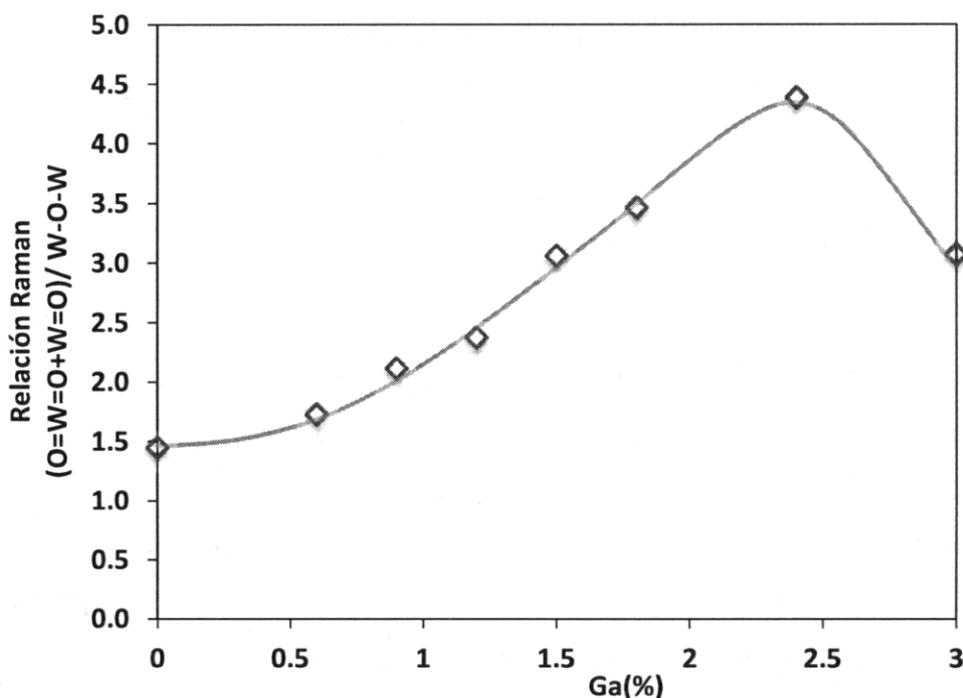


Fig. 5.5 Relación Raman de intensidades (O=W=O+W=O)/W-O-W vs contenido de Ga en los catalizadores NiWO<sub>x</sub>.

Si volvemos a la Fig. 5.4 se puede ver que la vibración entre  $436$  y  $671\text{ cm}^{-1}$  centrada aproximadamente en  $550\text{ cm}^{-1}$  aumenta con el contenido de Ga. Vibraciones en esta zona en catalizadores NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se han atribuido a especies de NiO<sub>x</sub>. Existen varias posibilidades en esta región, se ha reportado que las especies NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cristalinas presentan vibraciones aproximadamente en  $840$ ,  $620$ ,  $375$  y  $200\text{ cm}^{-1}$ . Señales entre  $460$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  provienen de las especies de NiO tetraédrico mientras que vibraciones entre  $500$  y  $600\text{ cm}^{-1}$  centradas en aproximadamente en  $555\text{ cm}^{-1}$  se han asignado a las especies octaédricas de NiO<sup>[16,17]</sup>. Asimismo, algunos autores han reportado que la ausencia de vibraciones provenientes de especies NiO<sub>x</sub> en esta zona es señal de que el Ni se encuentra bien disperso<sup>[17]</sup>. Bajo esta perspectiva es necesario iniciar con la caracterización de los materiales Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y poder discriminar entre los efectos detectados. Los catalizadores Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se analizaron por DRX, espectroscopía Raman y reducción a temperatura programada (TPR).

### 5.1.5 Difracción de rayos X en materiales Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Los difractogramas de estos materiales no presentaron difracciones debidas a la presencia de cristales de NiO ni a la formación de espinelas del tipo NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> por arriba del límite de detección de la técnica<sup>[18]</sup>. Los espectros de los catalizadores a simple vista parecieran ser espectros de difracción de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y las ligeras diferencias detectadas parecieran encontrarse dentro del error experimental de la técnica. No obstante, intentaremos dar explicación al fenómeno observado al comparar los difractogramas de los soportes correspondientes con los obtenidos de los materiales con Ni.

A continuación en la Fig. 5.6 se presentan los difractogramas superpuestos de los catalizadores Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y sus correspondientes soportes. Se puede apreciar un ligero aumento en la intensidad de las difracciones principales de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $36^\circ$ ,  $45^\circ$  y  $66^\circ$ ) lo que indica que posiblemente el Ni se esté incorporando en la red. Esto coincide con la

literatura ya que se ha reportado que el Ni migra hacia la red de la alúmina formando aluminatos sub-superficiales <sup>[19]</sup>.

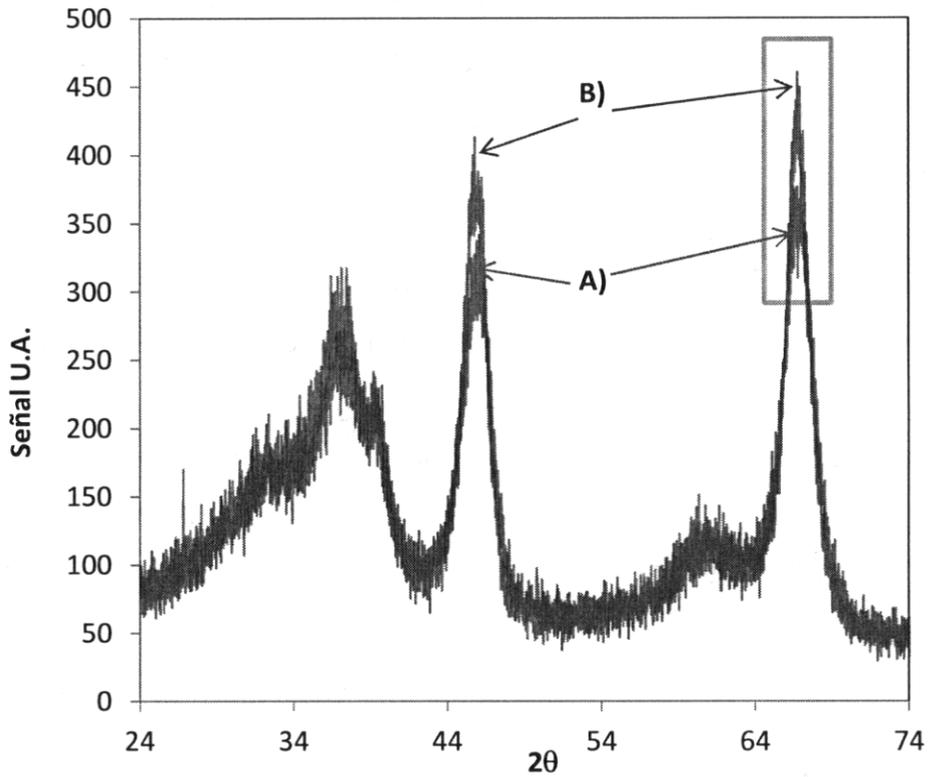


Fig.5.6 Difracción de rayos X de los materiales a)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , b)  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

En la Fig. 5.7 puede apreciarse que la presencia del Ga en el catalizador  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  pareciera disminuir la intensidad. No obstante, cabe recordar que el mismo Ga produce un ligero aumento en la intensidad de la señal el cual no se asoció, al igual que el presente aumento, con un incremento en el parámetro de red o con crecimiento de cristal (ver sección 3.5).

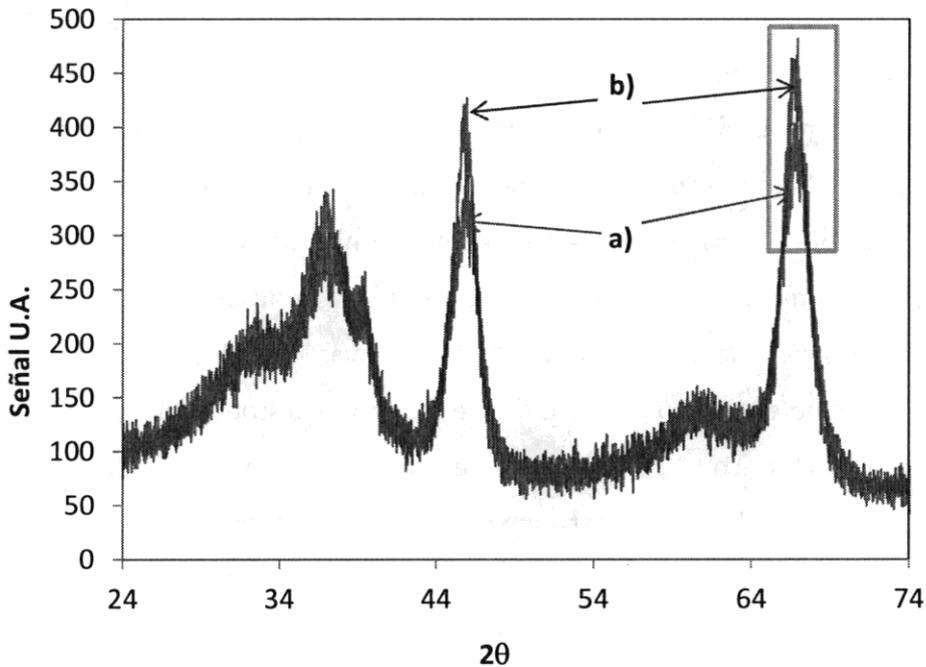


Fig. 5.7 Difracción de rayos X de los materiales a) Ni/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, b) Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

En las figuras 5.6 y 5.7 se observó que la presencia del Ni incrementó la intensidad de los picos lo que podría estar indicando la posible migración del Ni hacia las capas superficiales de los soportes. Como puede apreciarse la presencia del Ga no disminuyó el aumento detectado, lo que puede atribuirse a que tanto el Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y el Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pueden estar formando espinelas sub-superficiales con el Ni. En adición no se pudieron detectar picos correspondientes a óxidos de Ni o de Ga por lo que se consideró que se encuentran bien dispersos.

### 5.1.6 Análisis de reducción a temperatura programada, catalizadores Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Fig. 5.8 se presenta el análisis de TPR para los materiales Ni/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> calcinados a 400°C. En la literatura es aceptado que sobre la alúmina pueden existir tres tipos de especies de Ni. El NiO libre superficial de con

temperaturas de reducción por debajo de 400°C; el NiO enlazado a la alúmina de manera sub-superficial en coordinación octaédrica con temperaturas de reducción entre 400° y 690°C y por último el Ni incorporado en la red de la alúmina probablemente como NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, debido al fenómeno de migración con temperaturas de reducción entre 780° y 830°C [20,21]. Se puede observar en la Fig. 5.8 que el pico de reducción principal inicia a 400°C en las tres muestras analizadas, lo que muestra la ausencia de especies de NiO libres sobre la superficie. Además, es posible observar que el pico es simétrico y se encuentra centrado entre 400° y 700°C lo que indica una distribución homogénea de las especies de Ni octaédrico [21]. Como se puede ver la incorporación del Ga incrementa la intensidad de la señal lo que probablemente significa un incremento en la cantidad de especies NiO octaédricas superficiales. También, es posible observar que el máximo de reducción se desplaza a mayores temperaturas con el contenido de Ga, pasando de 537°C en la muestra libre de Ga a 551° y 557°C en los materiales Ni/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Este incremento se debe a que la interacción fase activa-soporte, se vuelve más fuerte. Sin embargo, también puede ser debida a una mejora en la dispersión. El hombro de reducción centrado entre 796° y 810°C es notorio en las tres muestras, el cual se puede atribuir a la formación de aluminatos de Ni en la muestra libre de Ga. No obstante, en la muestras Ni/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> es necesario considerar la posible formación de GaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> y una pequeña cantidad de especies de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, dado que su presencia fue propuesta por la evidencia electroforética presentada en la sección 3.4. Debido a lo anterior se presentan los perfiles de TPR obtenidos del material Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de referencia incluidos en la Fig. 5.8. Como puede apreciarse el perfil de  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> no presentó hombros de reducción. El perfil de  $\gamma$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostro un hombro que inicia su reducción aproximadamente a 380°C y crece ligeramente hasta alcanzar su valor máximo en 600°C y finaliza cerca de 800°C. En el caso del perfil correspondiente al material Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se pudo apreciar sólo un hombro de reducción simétrico bien definido que inicia en aproximadamente 520°C y finaliza cerca de 860°C, mientras que el valor máximo de reducción se obtuvo a 725°C. Este último perfil

no mostro la presencia del hombro relacionado con la especie  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , por lo que podemos considerar que el pico de reducción observado se relaciona con las espinelas estequiométricas de  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$ . De lo anterior podemos pensar que en las muestras  $\text{Ni}/\text{Ga}(0.9)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  el hombro de reducción observado en aproximadamente en  $800^\circ\text{C}$  podría ser relacionado mayoritariamente a las especies  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$  y a una pequeña cantidad de  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$ .

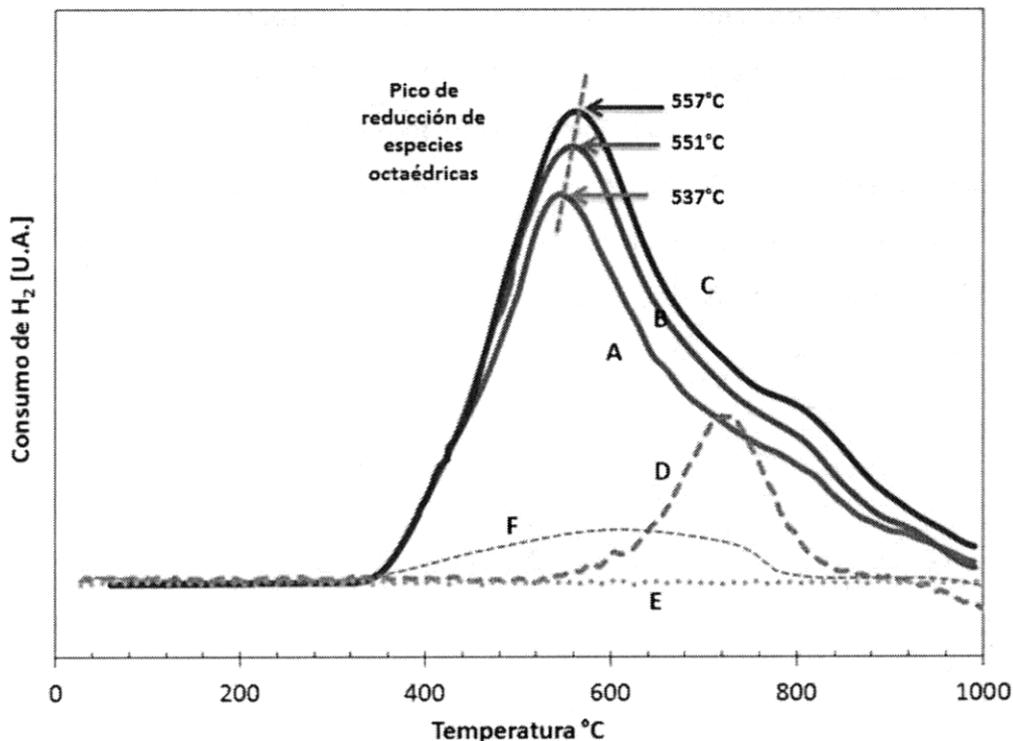


Fig. 5.8 TPR de los materiales A)  $\text{Ni}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , B)  $\text{Ni}/\text{Ga}(0.9)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , C)  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , D)  $\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , E)  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y F)  $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$

### 5.1.7 Espectroscopía Raman de catalizadores $\text{Ni}/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Para confirmar los resultados obtenidos en los catalizadores  $\text{NiW}/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  en la región correspondiente a las especies de  $\text{NiO}_x$  se analizaron los materiales  $\text{Ni}/\text{Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  por espectroscopía Raman. En la Fig. 5.9 se presentan los espectros obtenidos a escala expandida. Como podemos observar en ambos espectros

tenemos vibraciones sólo entre  $400$  y  $675\text{ cm}^{-1}$ . Para la muestra libre de Ga (a) las vibraciones observadas pueden ser claramente separadas en dos picos, una vibración entre  $400$  y  $500\text{ cm}^{-1}$  correspondiente probablemente a especies de NiO tetraédricas; el segundo pico entre  $500$  y  $650\text{ cm}^{-1}$  centrado en aproximadamente  $560\text{ cm}^{-1}$  corresponde a especies NiO octaédricas. Vibraciones correspondientes a la especie  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  cristalina no se detectaron. En la muestra  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se observa un incremento en la intensidad de ambos picos. No obstante, el pico relacionado con las especies octaédricas es 4.85 veces más intenso con la presencia del Ga. Lo anterior confirma tanto los resultados de UV-vis como los de espectroscopía Raman obtenidos en los catalizadores  $\text{NiW}/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentados en la secciones 5.2.3 y 5.2.4. También ocurre esto con los resultados de TPR de la sección anterior (5.2.6) en cuanto a que las especies de Ni octaédrico se vuelven más abundantes en la superficie con la presencia del Ga.

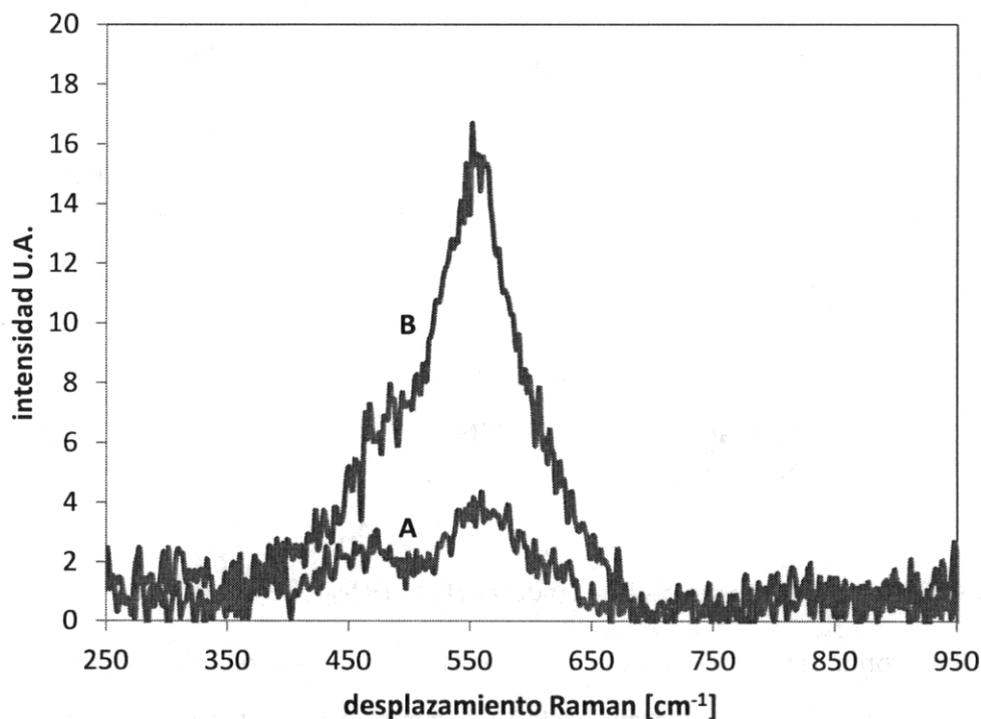
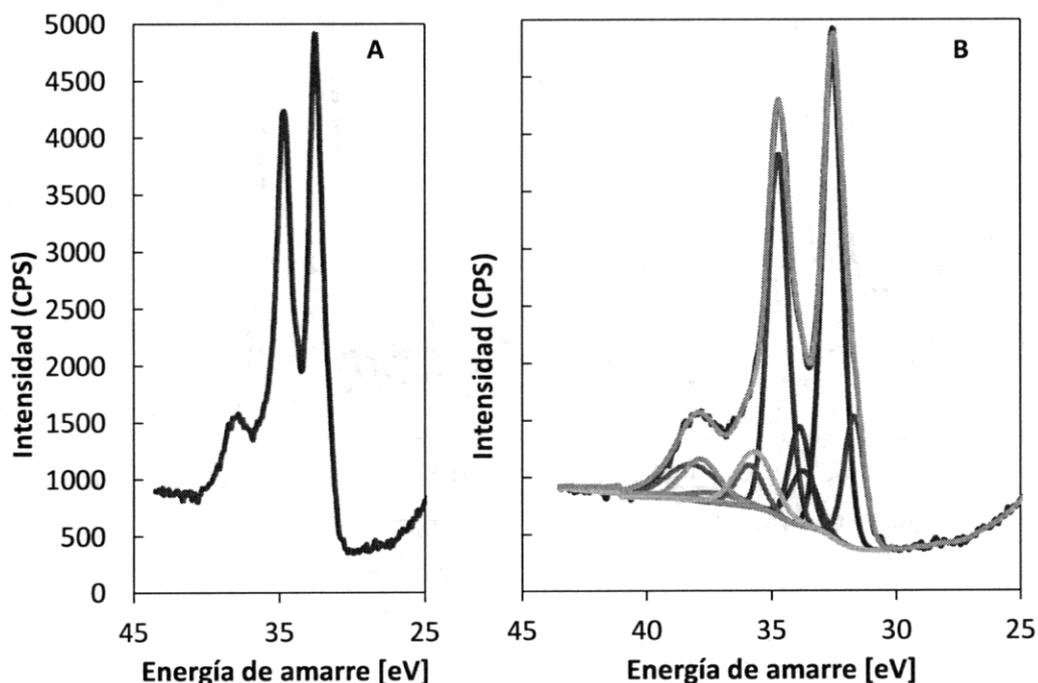


Fig. 5.9 Espectros Raman a escala expandida de los materiales A)  $\text{Ni}/\text{Ga}(0.0)$  B)  $\text{Ni}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  calcinados a  $400^\circ\text{C}$ .

### 5.1.8 Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X en catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

#### 5.1.8.1 Espectros XPS en la región de emisión del W4f.

Como se mostró en la sección 4.2.5 usualmente el proceso de cuantificación de las especies superficiales por XPS depende de las especies que se consideren durante el proceso de descomposición. Frecuentemente existen superposiciones de los dobletes provenientes de los electrones del W4f<sub>7/2</sub> y W4f<sub>5/2</sub> relacionados con diferentes especies de W dado que varias sustancias tienen energías de amarre muy similares como el WO<sub>3</sub> y el NiWO<sub>4</sub><sup>[22,23]</sup>. Lo anterior dificulta establecer la contribución de cada especie al espectro. En este trabajo se utilizaron las especies W<sup>6+</sup>, W<sup>5+</sup> and W<sup>4+</sup> para realizar la descomposición de los espectros XPS de los catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, en la zona de emisión del W4f. Las especies correspondientes a cada estado de oxidación, los parámetros usados en la descomposición así como las curvas del ajuste se presentaron en la sección 4.2.5. En la Fig. 5.10 se presentan los espectros en la zona de emisión del W4f así como sus respectivas propuestas de descomposición.



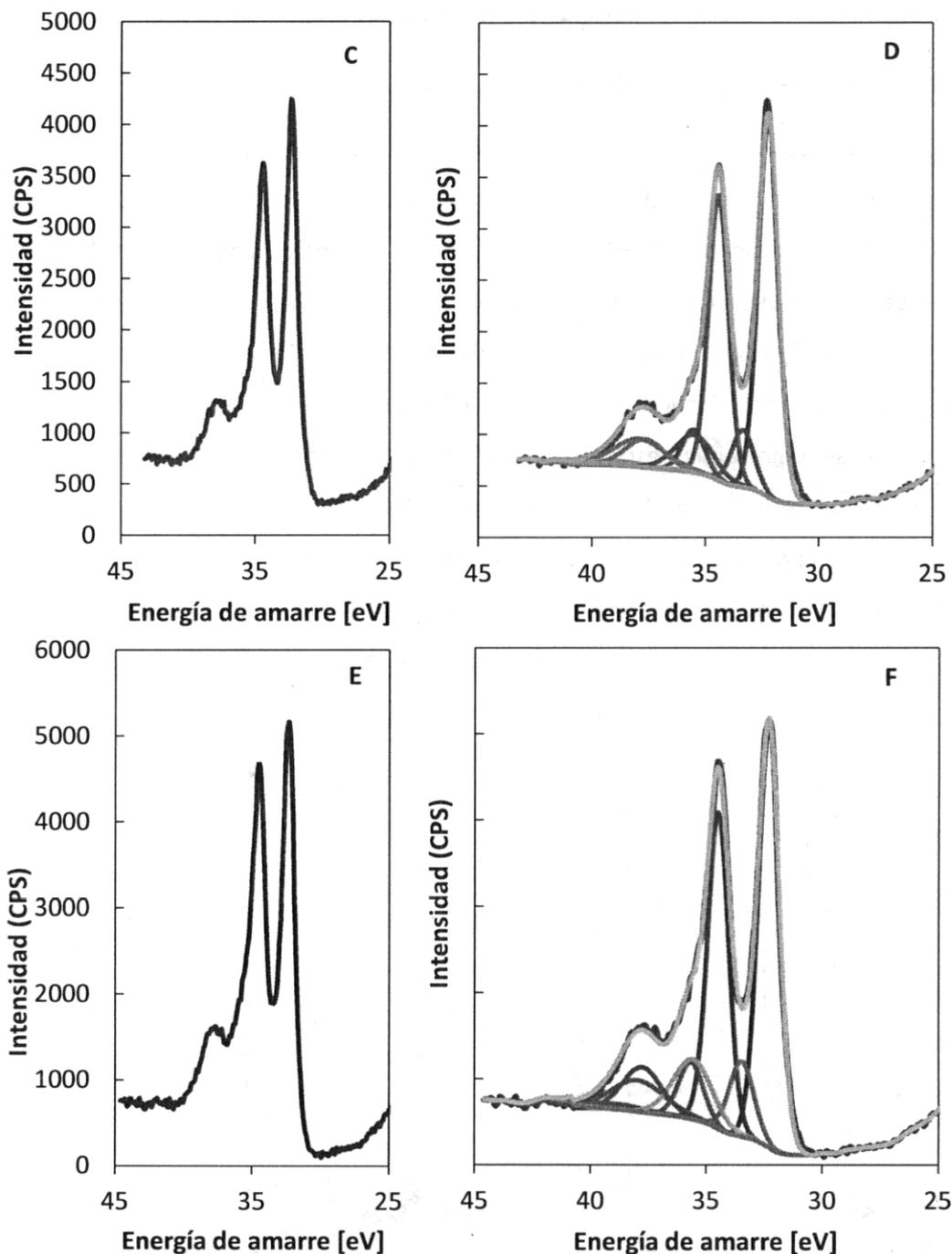


Fig. 5.10 Espectros XPS y descomposición propuesta en los catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intervalo correspondiente a la señal del W4f. A, B) NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> C, D) NiWS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> E,F) NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Como se aprecia en la Fig 5.10 el espectro de los materiales se va modificando por la presencia del Ga. Los espectros de catalizadores son similares salvo por variaciones en la intensidad. Para el caso del catalizador NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el incremento en la intensidad es más notorio. El análisis cuantitativo de las especies se presenta en la tabla 5.2

Tabla 5.2 Análisis semicuantitativo de los materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del W4f.

Catalizador	WS <sub>2</sub> (W <sup>4+</sup> )	WO <sub>x</sub> S <sub>y</sub> (W <sup>5+</sup> )	WO <sub>3</sub> (W <sup>6+</sup> )
NiWS/Ga(0.0%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	81%	9%	10%
NiWS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74%	13%	13%
NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	69%	14%	17%

La cuantificación mostró una disminución en la contribución del W<sup>4+</sup> al espectro cercana al 15% en el catalizador NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> confirmando lo reportado en la sección 4.2.5 para los materiales no promovidos. Las especies WO<sub>x</sub>S<sub>y</sub> aumentaron su contribución con el contenido de Ga, pasando de 9% en la muestra libre de Ga a 14% en la muestra NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mientras que la cantidad de especies de W<sup>6+</sup> se incrementó del 10 al 17%, respectivamente. Esto indica, que el Ga produjo un ligero incremento en la interacción del soporte con las especies de WO<sub>x</sub>, no permitiendo la formación de la fase sulfuro. No obstante, las especies octaédricas de Ni en este caso promovieron la fase sulfuro, por lo que sería interesante realizar el análisis de la región de emisión del Ni2p.

#### 5.1.8.2 Espectros XPS en la región de emisión del Ni2p.

Los espectros XPS de los catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se analizaron en la región de emisión del Ni2p. En la literatura no se ha reportado ampliamente un análisis cuantitativo en esta región en términos de las especies de Ni, debido principalmente a la ausencia de información detallada de la morfología de la fase activa y de la intensidad

relativa de los satélites en las especies de óxido y sulfuro de Ni en esa región. <sup>[3]</sup> En la literatura se han reportado las energías correspondientes a Ni cercano a especies de WOx del tipo Ni(WO) en 856.3 eV<sup>[3]</sup>, NiO en 854.5 eV<sup>[24]</sup>, NiAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 857.2 eV y NiWO<sub>4</sub> en 857.4 eV<sup>[25]</sup>; pero como se observa, sólo la energía de amarre del NiO en el seno es ligeramente diferente (854.5 eV). Si quisiéramos considerar todas las especies reportadas en este intervalo la descomposición se volvería muy difícil. Reinhout et al.<sup>[3]</sup> han propuesto que la región de emisión del Ni para materiales en estado óxido se puede descomponer considerando la presencia de dos picos: el primero, correspondiente a energías de amarre altas y otro pico a energías bajas. Ellos relacionan el pico a energías altas como el producto de la superposición de 3 señales correspondientes a las especies Ni(WOAl), Ni(Al) y Ni-Al en 855.6 eV.

Para el caso de las especies de los sulfuros también tenemos varias posibilidades y no existe acuerdo en la energía de amarre exacta correspondiente a las especies NiS y Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub>. Las energías reportadas para NiS son 852.9<sup>[26]</sup>, 853.4 eV<sup>[27]</sup> y 854.2<sup>[28]</sup>; para el caso de la especie Ni<sub>3</sub>S<sub>2</sub> es posible encontrar reportes de energías en 853.7eV<sup>[29]</sup>, 853.9eV<sup>[28]</sup> y 854.1eV<sup>[24]</sup>. Por consiguiente, considerar un valor u otro es difícil ya que algunos autores han propuesto que estas diferencias vienen del método de preparación e incluso del método de sulfuración.

Por otra parte, en el caso de materiales de NiW sulfurados se ha reportado la presencia de otra posible especie de Ni sulfurado correspondiente a la promoción de la fase WS<sub>2</sub> y formando la llamada fase NiWS en aproximadamente 855 eV. Debido a esto en este trabajo se propondrá una metodología para obtener las contribuciones de cada especie de Ni al espectro y con esto realizar un ajuste satisfactorio para obtener información semi-cuantitativa. El proceso de descomposición se inició realizando la descomposición del material Ni/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en estado óxido. Para esta descomposición se tomaron especies de Ni a baja energía de amarre en 858.4 eV y de alta energía en 855.6 eV. Adicionalmente, para cada una se tomó un pico adicional referente a

un satélite. En la Fig. 5.11 se puede ver el espectro obtenido y las curvas de ajuste, asimismo los parámetros para la descomposición se presentan en la tabla 5.3.

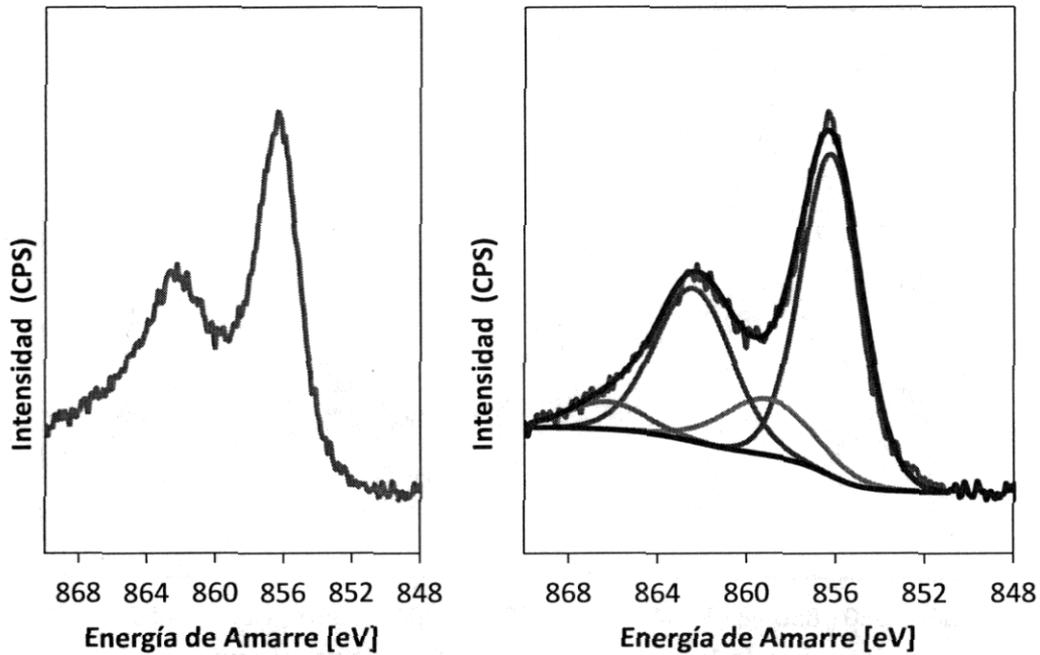


Fig. 5.11 Espectro XPS del catalizador NiO<sub>x</sub>/Ga(1.2)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intervalo correspondiente a la señal del Ni2p<sub>3/2</sub>

Tabla 5.3. Parámetros de ajuste para la descomposición del espectro NiO<sub>x</sub>/Ga(1.2)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del Ni2p<sub>3/2</sub>

NiO <sub>x</sub>	EA <sup>φ</sup> (±0.2eV)	Área del pico	Longitud a media altura
Ni de AE <sup>ψ</sup>	856.2 (A)	(B)	2.8 (C)
Ni de BE <sup>ε</sup>	A + 2.8	B x 0.22	C x 1.40
Sat 1	A + 6.2	B x 0.67	C x 1.28
Sat 2	A + 10.1	B x 0.11	C x 1.28

<sup>ψ</sup>AE alta energía    <sup>ε</sup>BE baja energía    <sup>φ</sup>EA Energía de amarre

Después del proceso anterior se realizó el análisis de la muestra NiO<sub>x</sub>/Ga(1.2)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurada, las curvas de la muestra en estado óxido fueron tomadas integras y alojadas en el espectro de la muestra sulfurada. Para este caso se consideró la presencia de la especie NiS en 853 eV y dos picos de satélites. En la Fig. 5.12 se presenta el espectro

obtenido y las curvas de ajuste, asimismo los parámetros para la descomposición se presentan en la tabla 5.4.

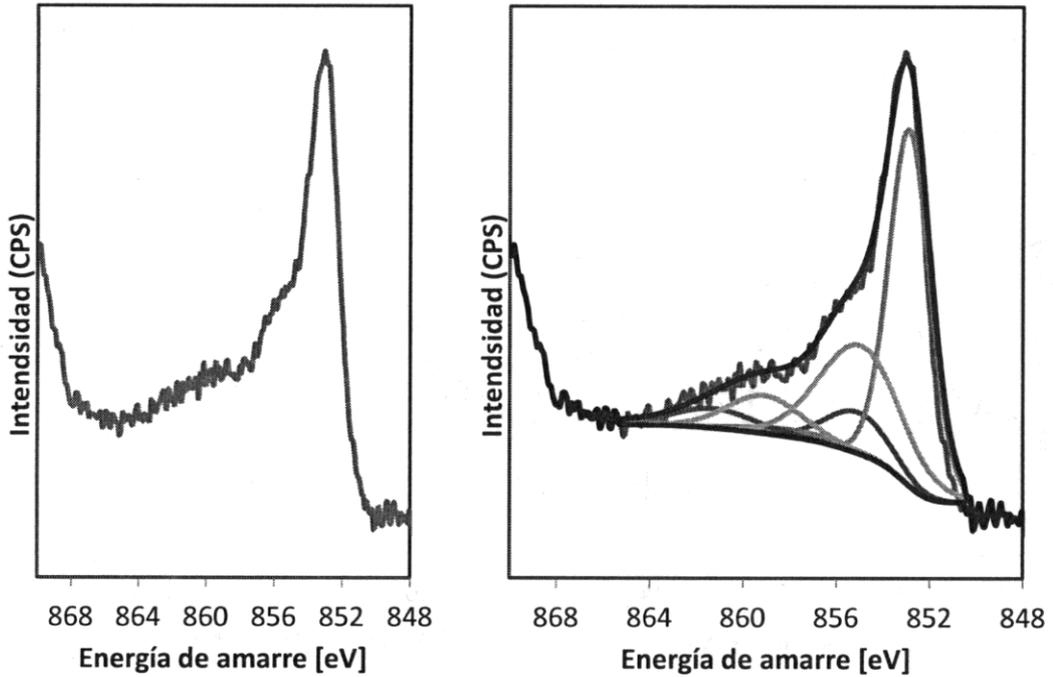


Fig. 5.12 Espectro XPS del catalizador NiS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> intervalo correspondiente a la señal del Ni2p<sub>3/2</sub>

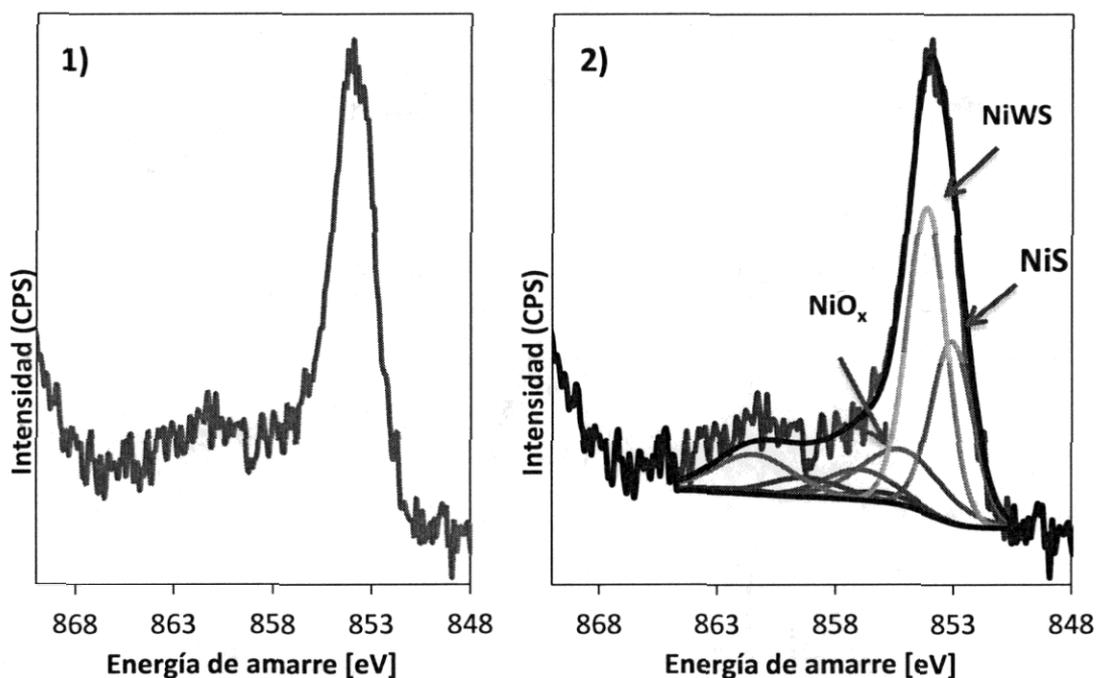
Tabla 5.4. Parámetros de ajuste para la descomposición del espectro NiS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del Ni2p<sub>3/2</sub>

Ni 2p <sub>3/2</sub>	EA <sup>φ</sup> (±0.2eV)	Área del pico	Longitud a media altura
NiS	853.0 (D)	(E)	2.0 (F)
sat1	D + 2.1	E x 0.60	F x 1.96
sat2	D + 6.2	E x 0.19	F x 1.60

<sup>φ</sup>EA Energía de amarre

Tomando como referencia los ajustes anteriores, se efectuó la descomposición de los materiales NiWS/Ga(%) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se tomaron las curvas de las especies NiO<sub>x</sub> y NiS en el ajuste de los materiales NiO<sub>x</sub>/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para ponerlos directamente en los espectros de los materiales NiWS/Ga(%) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Después se agregó la curva correspondiente a la especie NiWS en 853.9 eV y se incluyó la presencia de un

pico satélite. Durante la descomposición de los espectros todas las curvas y sus relaciones de aspecto se mantuvieron fijas para preservar el área relativa a cada pico. De la misma manera la longitud del pico a media altura se fijó con respecto al pico principal de cada especie. La Fig. 5.13 muestra los espectros obtenidos y las curvas de ajuste, asimismo los parámetros para la descomposición se presentan en la tabla 5.5.



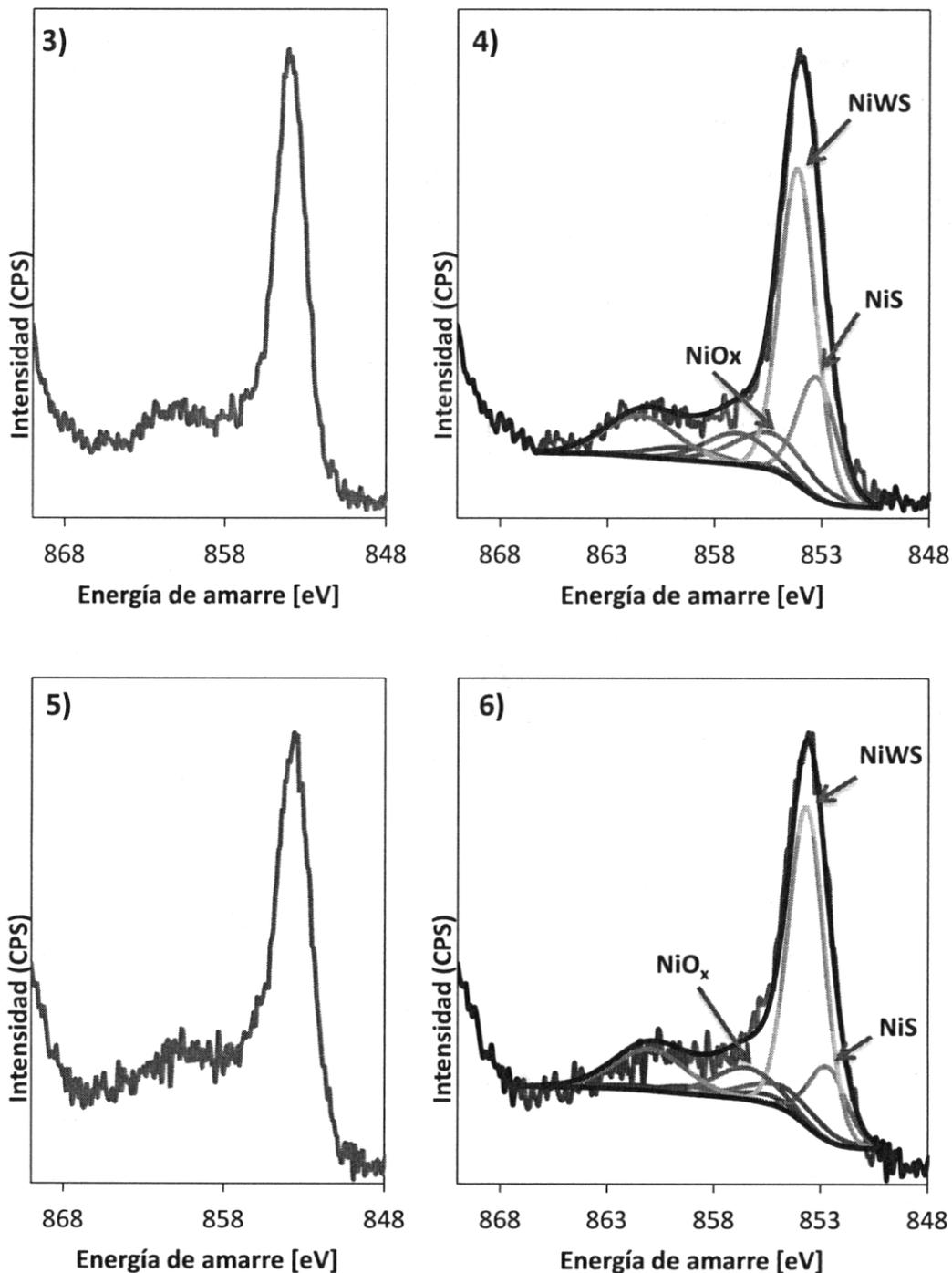


Fig. 5.13 Espectros XPS y curvas de ajuste en los materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1, 2) NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3,4) NiWS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 5,6) NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Tabla 5.5. Parámetros de ajuste para la descomposición de los espectros NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del Ni2p<sub>3/2</sub>

Ni 2p <sub>3/2</sub>	EA <sup>φ</sup> (±0.2eV)	Área del pico	Longitud a media altura
NiWS	853.9 (G)	(H)	1.9 (I)
Sat1	G + 2.8	H x 0.18	I x 1.8

<sup>φ</sup>EA Energía de amarre

Los resultados del análisis cuantitativo obtenido con el método propuesto se presentan en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultados del análisis cuantitativo en la región de emisión del Ni2p.

Catalizadores	NiO <sub>x</sub>	NiS	NiWS
NiO <sub>x</sub> /Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100%	-	-
NiS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	16%	84%	-
NiWS/Ga(0.0%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4%	38%	<b>58%</b>
NiWS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1%	36%	<b>63%</b>
NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4%	21%	<b>75%</b>

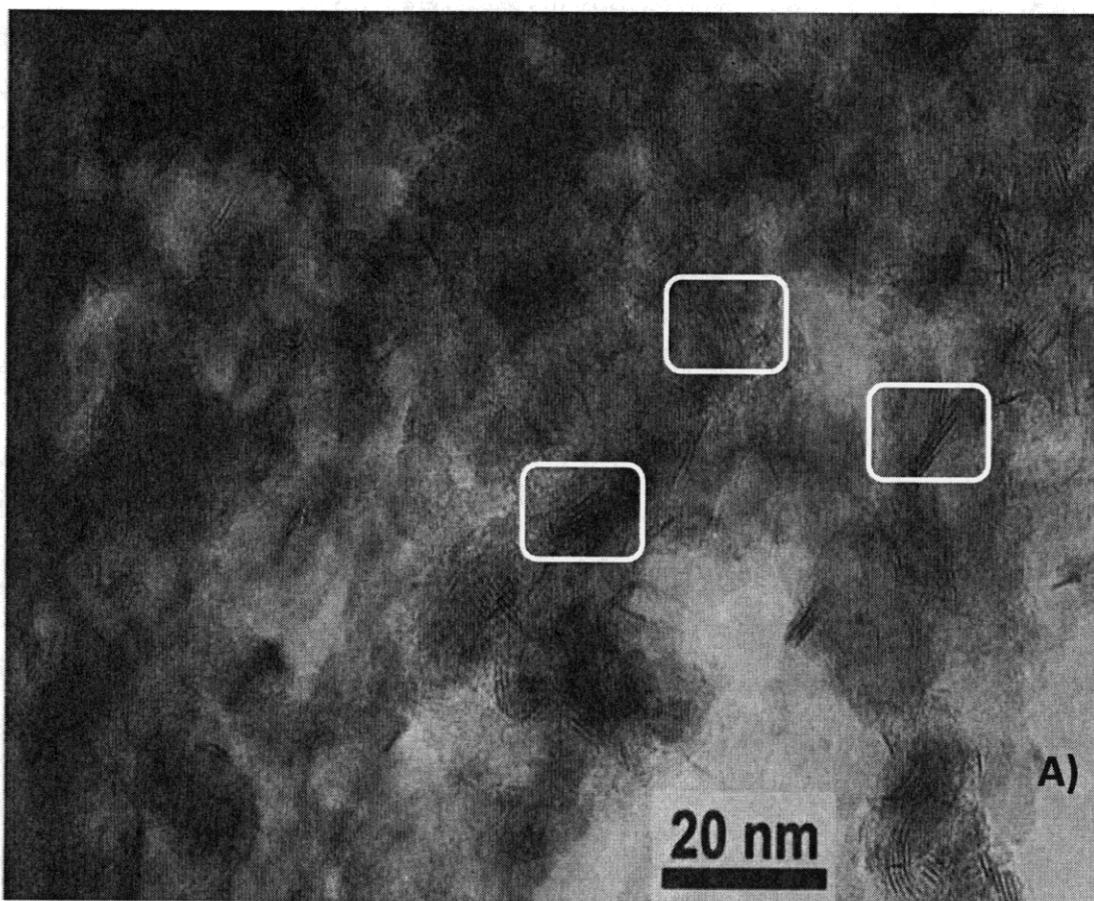
Como puede apreciarse en la tabla 5.6 en el material NiS/Ga(1.2%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> después del proceso de sulfuración existe aún un 16% de Ni en estado óxido que no se sulfuró. Este porcentaje disminuyó con la presencia del Ga incluso hasta 1% en el catalizador NiWS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se observó que existe un descenso en la cantidad de especies NiS pasando de 84% a 38% en las muestras sin Ga. Asimismo, esta especie disminuye con el contenido de Ga pasando de 38% en el catalizador NiWS/Ga(0.0%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 21% en el material NiWS/Ga(2.4%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ambos decrementos están relacionados con la presencia de otra especie ya que como se probó en la descomposición, no es posible ajustar los espectros de los catalizadores promovidos sólo con los picos provenientes de las especies NiO<sub>x</sub> y NiS. La cantidad de especies de Ni promoviendo la fase sulfuro de tungsteno se incrementa con el contenido de Ga, pasando

de 58% en la muestra NiWS libre de Ga a 63% y 75% en los catalizadores NiWS/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente.

Los resultados de XPS indican que el Ga induce una menor sulfuración de la especie WO<sub>x</sub> lo cual reveló una mayor interacción con el soporte, asimismo muestra que aumentó la cantidad de Ni en la fase activa NiWS.

### 5.1.9 Microscopía electrónica de transmisión en catalizadores NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En la Fig. 5.14 se presenta el análisis de HRTEM de las muestras NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Las micrografías obtenidas son típicas de materiales de HDS, en ellas se puede observar la presencia de laminillas de WS<sub>2</sub>.



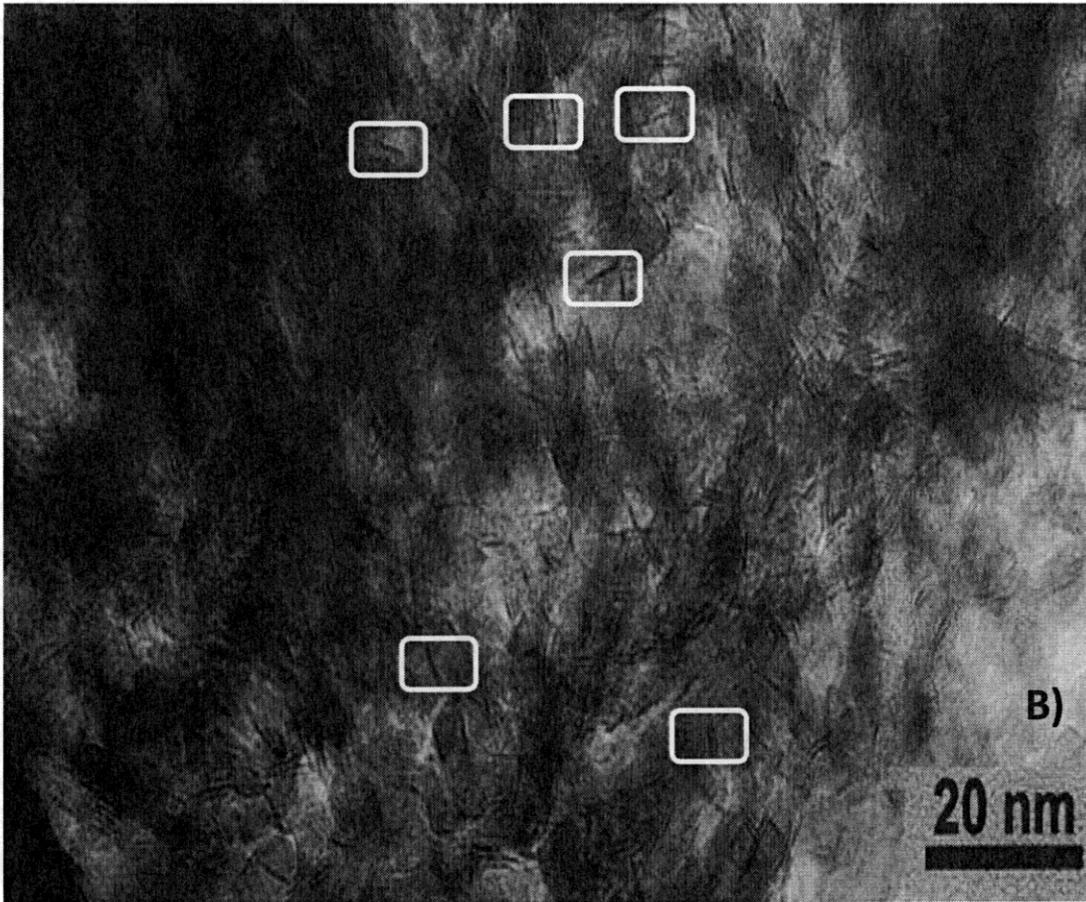


Fig. 5.14 Micrografías de HRTEM de los materiales A) NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y B) NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

A simple vista se puede observar que en la muestra NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig 5.14A) existe una menor cantidad de cristalitas multilaminares y que estos tienen un menor tamaño que aquellos observados en la micrografía del catalizador NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(Fig.5.14B). Para cada cristalito se consideraron dos parámetros: la longitud  $\bar{L}$  de las líneas negras observadas, mismas que provienen de cristales de WS<sub>2</sub> vistos a lo largo de la dirección del plano basal; el número de apilamiento  $\bar{N}$ , esto es el número de laminillas apiladas tridimensionalmente. Los siguientes resultados se basaron en la observación y cuantificación de entre 800 y 1000 cristales en promedio, provenientes de 10 micrografías de alta resolución por cada muestra. La distancia interplanar de las laminillas resultó ser

de aproximadamente 0.61 nm, valor que es consistente con el espaciamiento del seno de WS<sub>2</sub> (0.61-0.62 nm) reportado en la literatura [30,31]. La presencia del Ga no modificó este parámetro. La distribución estadística de la longitud y el apilamiento de las laminillas se presenta en la Fig.5.15.

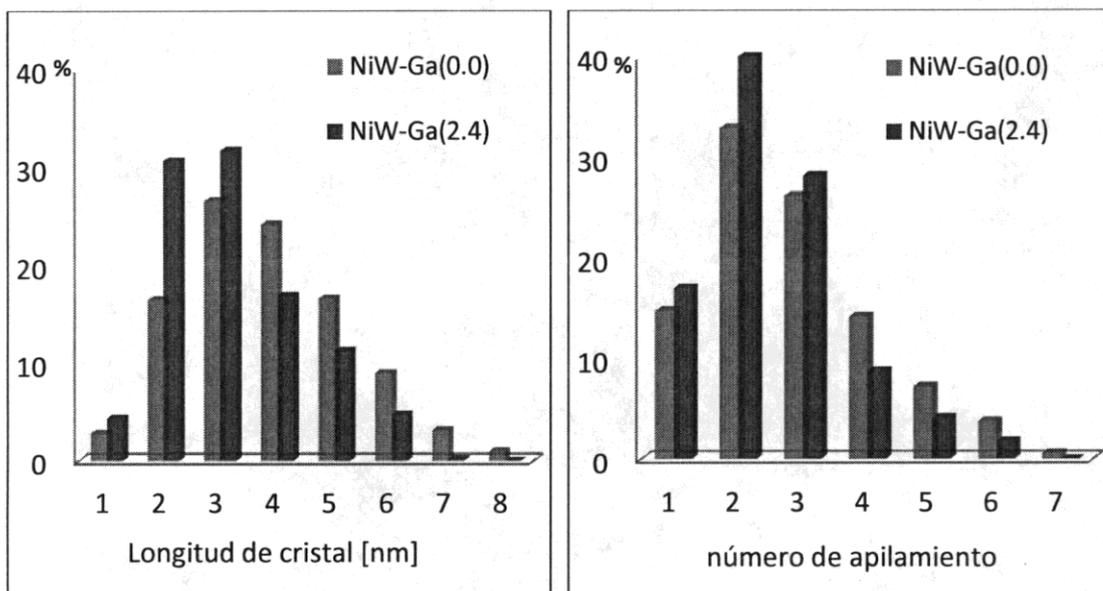


Fig. 5.15 Distribución de longitudes y apilamiento de los cristalitas de WS<sub>2</sub> en las muestras NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El análisis de la distribución permitió verificar que el promedio de apilamiento en el material NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de aproximadamente  $\bar{N}=2.4$  mientras que en el catalizador NiWS libre de Ga fue de  $\bar{N}=2.8$ . El efecto del Ga es más evidente cuando comparamos la longitud promedio ya que el valor para  $\bar{L}$  en el catalizador NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 3.7 nm mientras que para el catalizador NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de  $\bar{L}=4.6$  nm. Como puede verse en la Fig. 5.15 la distribución de longitud de cristal es muy parecida en los dos catalizadores. Sin embargo, en el material con Ga se puede ver un incremento cercano al 50% en la cantidad de laminillas de 2 nm. En el caso del apilamiento el comportamiento es muy parecido en ambos materiales salvo por un incremento de 20% en la cantidad de laminillas apiladas por parejas ( $\bar{N}=2$ ).

Adicionalmente con esta técnica fue posible obtener un análisis atómico cuantitativo superficial. En cada micrografía se realizó un barrido y los resultados del análisis se promediaron para que el análisis fuera representativo del material. A continuación se presenta el análisis superficial realizado a las muestras NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 5.7 Análisis atómico superficial por HRTEM de los catalizadores NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurados a 400°C.

Micrografía	NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		
	W%	Ni%	W%	Ni%	Ga%
1	19.49	2.47	16.64	2.86	1.79
2	23.09	1.57	17.07	3.01	1.81
3	25.53	1.67	22.74	2.21	1.86
4	17.44	1.06	24.34	1.88	1.44
5	18.14	1.21	21.89	1.87	2.03
6	14.98	1.02	22.87	1.38	1.34
7	24.35	1.74	25.93	1.16	2.29
8	26.64	1.79	26.09	2.53	1.96
9	27.07	1.81	23.69	1.18	2.13
10	23.50	1.06	24.21	2.40	2.02
11	24.07	1.11	22.70	2.09	1.24
Promedio	22.21	1.50	22.55	2.05	1.81

Los resultados del análisis atómico cuantitativo arrojaron en promedio valores de 22.2 % de W en la muestra NiWS/Ga(0.0)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mientras que en el catalizador NiWS/Ga(2.4)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 22.5%, lo que indica homogeneidad en las muestras con respecto al W superficial. En el caso del Ni la situación es distinta ya que los análisis químicos indicaron que en promedio sobre los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hay 3% de Ni. En este caso en la muestra sin Ga el análisis atómico cuantitativo mostró un valor promedio de 1.5% de Ni en la muestra libre de Ga, lo cual sugirió que existe una parte del Ni que se encuentra de manera no superficial. En la muestra NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la

cantidad de Ni superficial aumenta hasta un valor de 2.0% lo que confirma los resultados de la caracterización de los materiales en estado óxido.

## 5.2 Actividad catalítica de materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

### 5.2.1 Hidrodesulfuración del DBT en reactor por lotes.

Los resultados de las pruebas catalíticas de los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS del DBT se presentan en la Fig. 5.16. Como se puede ver, con excepción del material con Ga(0.6%) todos los materiales evaluados mostraron una tasa de reacción inicial mayor que el catalizador libre de Ga. Las velocidades de reacción inicial forman una curva tipo volcán al graficarlas contra el contenido de Ga, revelando un comportamiento parecido al reportado en los materiales no promovidos. A partir del material NiW/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la actividad se incrementa casi de manera lineal hasta llegar a un valor máximo en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este material presentó una actividad aproximadamente 3 veces mayor que el catalizador libre de Ga. El catalizador NiW/Ga(3.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró un descenso en la actividad en comparación con el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de aproximadamente 40% lo que confirmó la tendencia. Si recordamos los valores de actividad mostrados por los catalizadores no promovidos veremos un incremento considerable debido a la promoción del Ni. El catalizador NiW libre de Ga presentó aproximadamente 40 veces más actividad que el catalizador de W/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

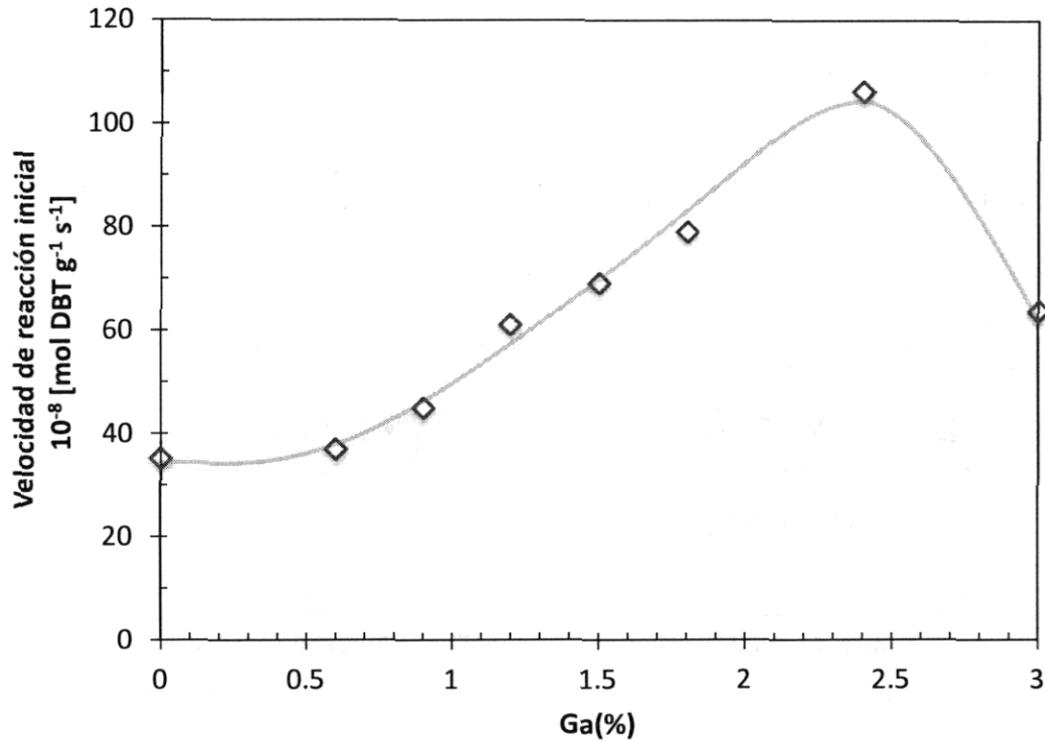


Fig. 5.16 Velocidad de reacción de los catalizadores NiW/Ga(%) $-\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS de DBT. Reactor por lotes a 320°C y 800 psi con 500 ppm de S.

En cuanto a la distribución de productos de la reacción de HDS de DBT (ver Fig. 5.17) a 40% de conversión, el catalizador NiW/Ga(0.0) $-\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó como producto principal al bifenil en un 91% mientras que de ciclohexil benceno sólo se detectó cerca del 9 % y trazas de biciclohexano. Para el caso del material más activo NiW/Ga(2.4) $-\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> vemos un ligero aumento en la cantidad de ciclohexil benceno producido (12%). En toda la serie el comportamiento es aproximadamente el mismo por lo que podemos concluir que la presencia del Ga sólo induce aumentos en la actividad de los materiales y no cambios en la selectividad.

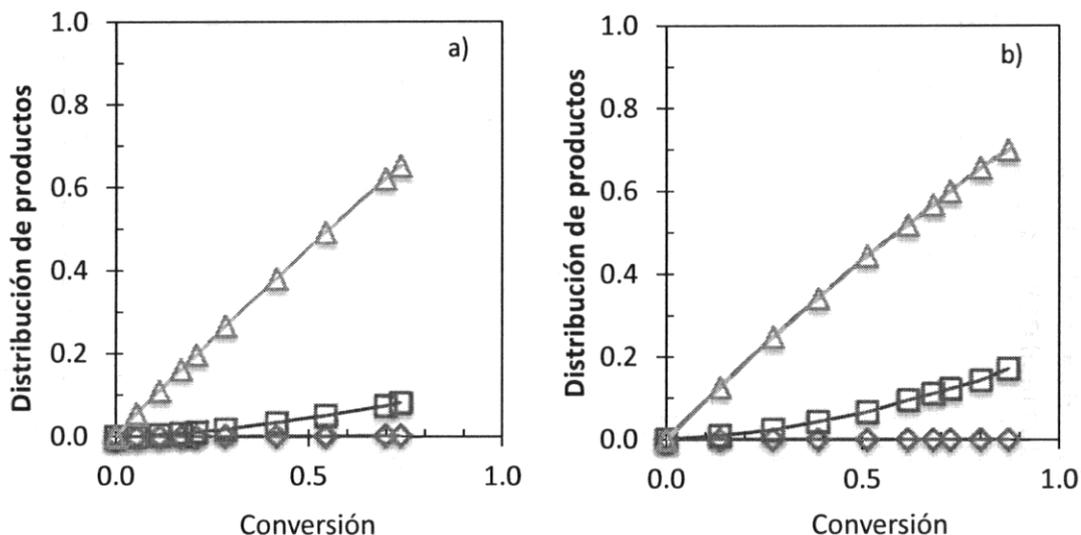


Fig. 5.17 Distribución de productos en la HDS del DBT a)NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> b)NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  $\Delta$ bifenil  $\square$ ciclohexil benceno  $\diamond$ biciclohexano

5.2.2 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en reactor continuo trifásico

142

Los resultados de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT realizadas en el reactor de flujo continuo con cama empacada al estado estacionario se muestran en la tabla 5.8.

Tabla 5.8 Velocidades de transformación del 4,6-DMDBT al estado estable. Reacción a baja conversión (<20%). Catalizadores NiW/Ga(%) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> previamente sulfurados con DMDS en n-heptano y estabilizados por 10h a 320°C.

Catalizador	$r_{HDS\ 4,6DMDBT}$			
	T°C	280°C	300°C	320°C
NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		2.47	5.44	9.22
NiW/Ga(0.6)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		3.17	5.82	9.68
NiW/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.83	6.76	10.35
NiW/Ga(1.8)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		6.02	8.74	13.21
NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		8.91	12.23	16.08
NiW/Ga(3.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4.64	9.11	12.48

$r_{HDS\ 4,6DMDBT} \cdot 10^8 \text{ [mol}_{4,6DMDBT} \text{ g}_{cat}^{-1} \text{ s}^{-1}]$

Al inicio los catalizadores presentaron un ligero incremento: 4% y 12% más actividad se observó en los catalizadores NiW/Ga(0.6.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(1.2.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente en comparación con el catalizador libre de Ga. A partir del catalizador NiW/Ga(1.2.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y hasta el catalizador NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el incremento en la actividad siguió una tendencia casi lineal. En los catalizadores NiW/Ga(1.8.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el incremento en la actividad fue de 43% y 73% respectivamente. La actividad de los catalizadores en la HDS de 4,6-DMDBT presentó aproximadamente el mismo comportamiento que en la HDS de DBT donde el catalizador NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser el más activo. El catalizador NiW/Ga(3.0.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró aún mayor actividad que el catalizador libre de Ga (35% más) pero desciende con respecto al catalizador NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Los productos principales de la HDS de 4,6-DMDBT fueron metil ciclohexil tolueno, 3,3 dimetil ciclohexil y 3,3 dimetil bifenil. Se tomó en cuenta que la transformación del 4,6-DMDBT ocurre a través de dos rutas paralelas (desulfuración directa DSD e Hidrogenación HID)<sup>[32-34]</sup>. El cálculo de la selectividad se realizó considerando al metil ciclohexil tolueno y al 3,3 dimetil ciclohexil como productos de la ruta de hidrogenación, mientras que sólo se consideró al 3,3 dimetil bifenil como producto de la DSD. Las selectividades de los materiales en la HDS de 4,6DMDBT no se modifican sustancialmente con el contenido de Ga. Las variaciones detectadas en la serie fueron menores al 10% incrementándose la ruta de desulfuración directa. Al realizar el análisis de las selectividades con la relación entre la ruta de DSD ( $S_{DSD}$ ) y la ruta de HID ( $S_{HYD}$ ) se puede ver más claramente el efecto producido por el Ga. En la tabla 5.9 se presentan los resultados obtenidos. Como puede verse la relación aumentó paulatinamente tomando el valor máximo en el material NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en las 3 temperaturas analizadas. Este aumento en la ruta de DSD se ha relacionado en la literatura con una mayor participación del Ni en la promoción formando la fase NiWS<sup>[35]</sup>, lo cual coincide con los resultados obtenidos por XPS en el catalizador NiW/Ga(2.4.)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Tabla 5.9 Relaciones de selectividad  $S_{\text{DDS}}/S_{\text{HYD}}$  en la transformación del 4,6-DMDBT al estado estable calculadas a diferentes temperaturas de reacción.

Catalizador	$S_{\text{DDS}}/S_{\text{HYD}}$		
	280°C	300°C	320°C
NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.19	0.29
NiW/Ga(0.6)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.18	0.28
NiW/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.16	0.20	0.27
NiW/Ga(1.8)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.19	0.25	0.32
NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>0.20</b>	<b>0.29</b>	<b>0.44</b>
NiW/Ga(3.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.14	0.19	0.29

### 5.3 Discusión

Los materiales NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron extensivamente caracterizados tanto en la fase óxido como en la fase sulfuro. En esta sección será discutido primero el comportamiento catalítico de los materiales en la HDS de DBT y 4,6 DMDBT. Para después relacionar esto con los resultados de la caracterización.

Los experimentos de actividad mostraron el efecto del Ga en las propiedades catalíticas de los materiales con base en NiW. Usualmente la reacción de HDS de DBT es más sensible a cambios en las propiedades estructurales del material catalítico, debido a que esta molécula no presenta efecto estérico como la molécula del 4,6 DMDBT. En la HDS de DBT a bajas cargas de Ga (<1%) el efecto de la adición del Ga en los catalizadores NiW mostró un incremento en la actividad cercano al 30% en el catalizador NiW/Ga(0.9)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como se vio en la sección 4.3 el máximo incremento en la actividad de los materiales no promovidos en la HDS del DBT fue cercano al 60% con respecto a la muestra libre de Ga, tal aumento fue reportado en el catalizador W/Ga(1.2)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. En este caso el catalizador NiW(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> alcanzo 75% más actividad que el catalizador NiW libre de Ga. Mientras que en el capítulo 4 el incremento detectado fue relacionado directamente con la presencia del Ga ya que este aumenta la dispersión de las especies WS<sub>2</sub>. En este caso la presencia del Ni puede inducir una combinación de efectos ya que en la literatura

se ha reportado que la presencia del promotor puede inducir un efecto parecido <sup>[18,35]</sup> en la fase sulfuro. Sin embargo, la combinación de efectos no explica por qué la actividad continua incrementándose con el contenido de Ga hasta el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Se ha reconocido anteriormente que la alúmina no es un soporte inerte y los iones promotores de Co o Ni pueden reaccionar con el soporte ocupando sitios tetraédricos y octaédricos en las capas superficiales de soporte e incluso formar fases no activas como el CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> o el NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Por lo que la cantidad de promotor relacionado con la formación de la llamada fase "CoMoS", "NiMoS" o "NiWS" reconocida como la fase activa <sup>[37]</sup>, puede disminuir. Al inicio en este trabajo se propuso que las propiedades isomórficas del Ga con el aluminio podrían evitar la pérdida del promotor en la superficie de la alúmina. Esta puede ser la razón de que el efecto del Ni sea mejorado por la presencia del Ga y de ahí el efecto continuo observado en la actividad de los materiales. El catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue cerca de 3 veces más activo que la muestra libre de Ga (Fig. 5.16), después el efecto positivo disminuye en el catalizador NiW/Ga(3.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> siguiendo un efecto parecido a la serie W/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. También se observó que sin importar la cantidad de Ga en las muestras la selectividad directa no se modifica considerablemente. Esto sugiere que el Ga no afecta la naturaleza de la fase activa NiWS en los materiales.

Para el caso de la reacción de HDS del 4,6 DMDBT el efecto del Ga en los catalizadores NiW/Ga(%)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró una tendencia similar a la reacción de HDS de DBT. El catalizador más activo en esta serie al igual que en la reacción con DBT resultó ser el material NiW/Ga(2.4)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado a 350°C por 4 h con DMDS. Reportándose una mejora de 3.6, 2.4 y 1.7 con respecto al catalizador libre de Ga a diferentes temperaturas (280°, 300° y 320°C). En este caso la selectividad permaneció aproximadamente constante aunque el análisis de la relación de selectividades  $S_{DDS}/S_{HYD}$  mostró que existe variación ligera con el contenido de Ga. La formación de una mayor cantidad de fase NiWS de tipo II <sup>[38]</sup> puede justificar este incremento en la ruta de DSD, esto será discutido más adelante a la luz de los resultados de XPS.

Como era esperado, se detectaron variaciones en las bandas relacionadas con enlaces W-O terminales, asimismo se calculó la relación Raman de intensidades. Los resultados presentados en la Fig. 5.5 confirman un comportamiento similar a lo reportado en los catalizadores de la serie  $WO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  aunque en este caso los valores tienen una mayor intensidad. Los valores máximos de relación Raman fueron observados en la muestra  $NiWO_x/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$  (4.99) mismo que fue casi el doble de lo obtenido en el catalizador  $WO_x/Ga(1.09)-\gamma-Al_2O_3$  (2.6). Este importante cambio en la relación mostró que en los catalizadores  $NiWO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  las especies con enlaces terminales del tipo W=O se vuelven más abundantes que las especies del seno con enlaces internos W-O-W conforme el contenido de Ga se incrementa. Este relativa mayor cantidad de enlaces W=O externos en la estructura de los sólidos superficiales de  $WO_x$  sugirió la presencia de más especies altamente distorsionadas en su forma octaédrica o tetraédrica. En el capítulo 4 el valor máximo de las relaciones Raman se relacionó con el máximo de actividad en la HDS de DBT. En este caso una comparación parecida puede realizarse combinando la Fig. 5.5 con la Fig. 5.16.

146

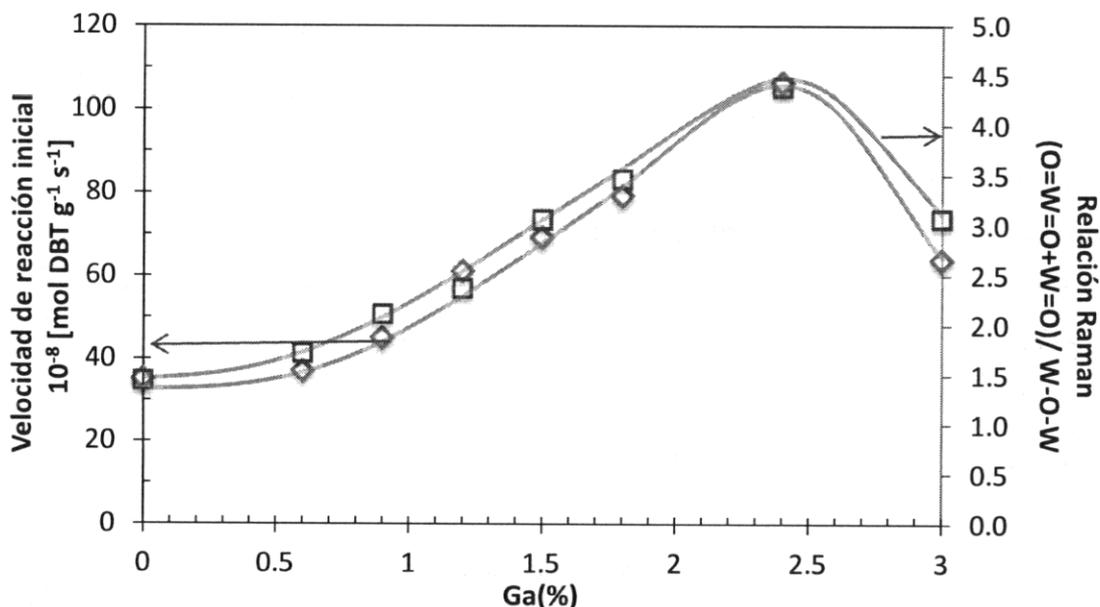


Fig. 5.18  $\blacktriangledown$ Actividad catalítica en HDS de DBT y  $\square$ Relación Raman de intensidades  $(O=W=O+W=O)/W-O-W$  vs contenido de Ga en los catalizadores  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$ .

En este caso el valor máximo en actividad así como en la relación Raman coinciden en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Esto confirma que una mayor presencia de especies distorsionadas pudiera estar relacionada con la dispersión así como con la actividad. Más aun, en los espectros Raman de los catalizadores NiW se detectó la presencia de vibraciones relacionadas con especies de óxido de Ni. La intensidad de esta señal se incrementa aparentemente con el contenido de Ga. Sin embargo, por el momento no es posible obtener información cuantitativa esta región, por lo que se realizó un análisis Raman adicional con los materiales Ni/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento detectado en la vibración centrada en 550 cm<sup>-1</sup> confirma la afinidad del Ga con los sitios tetraédricos de la alúmina ya que induce un incremento principalmente en las especies octaédricas del Ni, mismas que han sido relacionadas con la promoción de la fase WS<sub>2</sub> y la consecuente formación de la fase NiWS [3,39]. Asimismo, los resultados de TPR y UV-vis mostraron variaciones principalmente en las especies de NiO octaédrico confirmando que el Ni específico para llevar a cabo la promoción de la fase sulfuro se encuentra mas disponible.

Los principales resultados de la caracterización por XPS de los materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> provienen principalmente de la región de emisión del W4f y del Ni2p. La descomposición propuesta en la región del W4f mostró una disminución de las especies de W<sup>4+</sup> formando laminillas de WS<sub>2</sub> con el aumento en el contenido de Ga. Como se observó por Raman y UV-vis existe un aumento en la dispersión con respecto al contenido de Ga en los catalizadores. Lo que posiblemente sea responsable de la disminución en la formación de las laminillas de fase sulfuro ya que a mayor dispersión existen grandes posibilidades de que la interacción con el soporte se incremente dificultando la sulfuración de las especies WO<sub>x</sub>. No obstante, la Fig. 5.18 pareciera contradecir este punto aunque falta considerar el efecto del Ni.

El método propuesto para la descomposición de los espectros XPS correspondientes a los materiales NiWS/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del Ni2p permitió realizar un ajuste aceptable del espectro. Además, se obtuvo información

cuantitativa del Ni formando la fase NiWS. El máximo incremento en el Ni que participa en la fase NiWS fue detectado en el material NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentando un 75% en lugar del 58% observado en el material NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. El incremento en el Ni de promoción probablemente significa una mejor decoración de las laminillas WS<sub>2</sub>, lo que además coincidiría con el catalizador en donde se observó la mayor cantidad de fase NiWS formada NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> derivando en la mayor actividad detectada en ambas reacciones. HRTEM mostró también evidencia de una mejor dispersión ya que la longitud promedio de las laminillas disminuye con la presencia del Ga. Para el catalizador NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la longitud promedio fue de  $\bar{L}=3.7$  nm mientras que en el catalizador NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de  $\bar{L}=4.6$  nm. Consideramos que estas dimensiones provienen de las líneas transversales de las laminillas de WS<sub>2</sub> superficiales y tomando el modelo hexagonal de cristalitas fue posible relacionar la longitud con el número de átomos de tungsteno en el borde ( $W_b$ ), así como el número de átomos totales en la laminilla ( $W_t$ ). Vrinat et al. [30] propusieron que para cristales hexagonales de sulfuro de molibdeno  $\bar{L}=2nd_{Mo-Mo}$ , y con esto obtener  $Mo_t=3n^2+3n+1$ ,  $Mo_b=6n$  donde  $n$  es el número de enlaces Mo-Mo por lado y  $d_{Mo-Mo}$  es la distancia entre átomos de Mo en la laminilla. Es claro que al suponer un modelo hexagonal para las laminillas de WS<sub>2</sub> podremos utilizar las mismas ecuaciones (ver apéndice B). La distancia  $d_{W-W}=3.16\text{\AA}$  se obtuvo de la literatura [40]. Con esto los valores para  $n$  en los catalizadores fueron: para NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 7.3, y para NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 5.8 enlaces por lado. En cuanto al  $W_t$  en las laminillas, para el catalizador NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 182 átomos, mientras que para el catalizador NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de 121 átomos. En la Fig. 5.19 se presenta el modelo aproximado de las laminillas de WS<sub>2</sub> en el catalizador NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> utilizando un programa comercial [41].

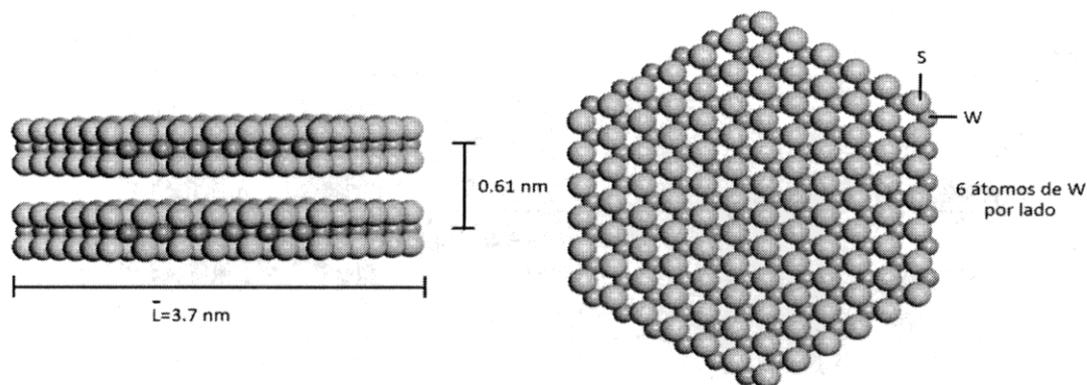


Fig. 5.19 Modelo hexagonal de las laminillas de  $WS_2$  y vista transversal.

Durante el análisis de los materiales en estado sulfuro por HRTEM se realizó un muestreo químico cuantitativo superficial que se presentó en la tabla 5.7. Los resultados de la composición superficial concuerdan con lo reportado en el análisis químico por AA en ambos materiales. Para el caso del Ni en la muestra  $NiW/Ga(0.0)-\gamma-Al_2O_3$  se obtuvo 2.9% en peso de Ni por AA, mientras que el análisis por HRTEM se observó un valor promedio superficial de 1.5% de Ni lo que indica que sólo aproximadamente el 50% del Ni total se encuentra en la superficie, esta diferencia podría ser asociada al fenómeno de migración. Por otra parte, para el caso de la muestra  $NiWS/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$  por AA se obtuvo un valor de 2.74 % en peso de Ni, mientras que por HRTEM el valor superficial promedio fue de 2.05% Ni; esto es que la cantidad de Ni en la superficie es de aproximadamente 75% del total impregnado, resultado que confirma lo observado por TPR. Considerando los datos anteriores se calculó la cantidad de átomos de Ni totales sobre la superficie. Si además, a esto unimos los valores del Ni participando en la fase NiWS obtenidos por XPS es posible obtener la cantidad de átomos de Ni ( $Ni_b$ ) en los bordes las laminillas de  $WS_2$ . Con los datos para  $W_t$  y  $W_b$  en ambos materiales es posible obtener también la relación  $W_b/W_t$ . Esta relación indica la máxima relación de promoción, es decir que a cada  $W_b$  le correspondería un átomo de Ni. Con lo que obtendríamos la cantidad de átomos de Ni necesarios para llevar a cabo el 100% de promoción de las laminillas. Los resultados se presentan en la tabla 5.10.

Tabla 5.10 Combinación de resultados obtenidos por HRTEM y XPS para obtener el % de promoción del Ni en las laminillas de WS<sub>2</sub> de los materiales NiWS/Ga(%) $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	W % HRTEM	at W g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	W <sup>+4</sup> (WS <sub>2</sub> ) XPS	at W en WS <sub>2</sub>
NiWS-Ga(0.0) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.2	7.27*10 <sup>+20</sup>	81%	5.89*10 <sup>+20</sup>
NiWS-Ga(2.4) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.5	7.39*10 <sup>+20</sup>	69%	5.10*10 <sup>+20</sup>
	Ni % HRTEM	at Ni g <sub>cat</sub> <sup>-1</sup>	NiWS XPS	Ni <sub>b</sub>
NiWS-Ga(0.0) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.50	1.54*10 <sup>+20</sup>	58%	8.93*10 <sup>+19</sup>
NiWS-Ga(2.4) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.05	2.11*10 <sup>+20</sup>	75%	1.58*10 <sup>+20</sup>
	$\bar{L}$ [Å] WS <sub>2</sub>	<i>n</i>	W <sub>b</sub>	W <sub>t</sub>
NiWS-Ga(0.0) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	46	7.3	43.7	181.8
NiWS-Ga(2.4) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	37	5.8	35.1	121.4
<i>d</i> <sub>w-w</sub> [Å]	3.16			
	W <sub>b</sub> /W <sub>t</sub>	Ni <sub>b</sub> /W <sub>t</sub>	promoción	
NiWS-Ga(0.0) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.24	0.15	<b>63%</b>	
NiWS-Ga(2.4) $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.29	0.31	<b>107%</b>	

150

La evolución teórica de la relación W<sub>b</sub>/W<sub>t</sub> graficada contra longitud de cristalitos y la relación de promoción N<sub>b</sub>/W<sub>t</sub> para los materiales NiWS/Ga(0.0)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se presentan en la Fig.5.20.

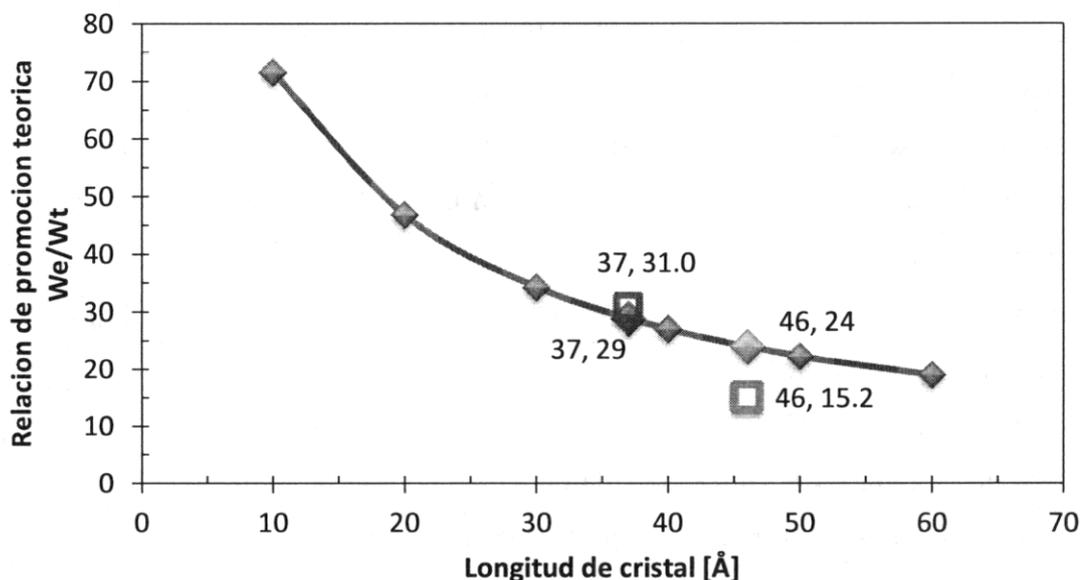


Fig. 5.20 Porcentaje de promoción vs longitud de las laminillas de WS<sub>2</sub> [30]

En la Fig. 5.20 se puede ver la tendencia de la promoción con respecto al tamaño de las laminillas. Es posible apreciar que la relación de promoción se incrementa cuando la longitud de laminilla disminuye, los valores teóricos para las longitudes promedio en los materiales NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fueron de  $W_b/W_t = 0.24$  y  $0.29$  respectivamente. En los materiales la relación teórica marca el 100% de promoción, para el caso del material NiWS/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el valor experimental con la combinación de las técnicas XPS y HRTEM fue  $N_b/W_t = 0.15$ . El porcentaje de promoción con respecto al valor teórico sería del 63%, valor que coincide con lo publicado por Hensen et al.<sup>[36]</sup> (62%) obtenido a partir de espectroscopía de emisión Mössbauer en un material comparable. Entonces la promoción necesaria para decorar por completo las laminillas no se estaría alcanzando en el catalizador libre de Ga. En el caso del material NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el resultado de la relación fue  $N_b/W_t = 0.31$ , este resultado significa que la cantidad de Ni disponible para llevar a cabo la promoción es aproximadamente la cantidad teórica. Este valor en la promoción podría ser resultado de varios factores experimentales tales como la inclusión de la especie W<sup>5+</sup> en la descomposición de los espectros XPS en la región del W4f ya que este procedimiento no había sido considerado anteriormente. En general, en la descomposición de los espectros XPS pareciera ser que la cantidad de W<sup>4+</sup> disminuye con la presencia del Ga, y como se mencionó en párrafos anteriores la cantidad de especies W<sup>5+</sup> aumenta considerablemente. En el trabajo de Zuo et al.<sup>[35]</sup> para el material NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se considera para la descomposición de los espectros en la región de emisión del W4f la presencia de las especies W<sup>4+</sup> y W<sup>6+</sup>, obteniendo 80% y 20% respectivamente. Para nuestro material de referencia NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> el proceso de descomposición mostró la misma cantidad de especies W<sup>4+</sup> con un 81%, mientras que para las especies W<sup>6+</sup> la cantidad fue de 10% y el resto para la especies oxisulfuros con 9%. Con la presencia del Ga la cantidad de especies W<sup>5+</sup> aumenta (13%, 14%) mientras que la especie W<sup>6+</sup> permaneció aproximadamente constante (13%, 17%) en los catalizadores NiW/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Es claro entonces que sin la inclusión de la especie W<sup>5+</sup> en la descomposición de los espectros tendríamos una disminución menos

drástica de la fase  $WS_2$  aunque el efecto del Ga en el grado de sulfuración de las especies  $WO_x$  seguiría siendo evidente. Por otra parte, los resultados de UV-vis, Raman y HRTEM soportan el aparente aumento de las especies  $W^{5+}$  ya que todas indican una variación considerable en la dispersión con la presencia del Ga.

Al contrario de lo discutido en el párrafo anterior, una posible sobrevaloración de la cantidad de Ni en la fase NiWS podría ser resultado de la descomposición propuesta en la zona de emisión del Ni2p. No obstante, el aumento en la cantidad de Ni disponible para llevar a cabo la promoción de la fase sulfuro fue corroborado por UV-vis, TPR, Raman y HRTEM. El cálculo muestra claramente como la cantidad de Ni en la fase sulfuro se incrementa considerablemente con la presencia del Ga.

#### 5.4 Conclusión

El efecto del Ga sobre los catalizadores NiW/ $\gamma$ - $Al_2O_3$  se investigó en la hidrodesulfuración de dibenzotiofeno (DBT) y 4,6-dimetil-dibenzotiofeno (4,6-DMDBT). La actividad de los materiales en ambas reacciones se incrementó con el contenido de Ga casi de manera lineal hasta alcanzar un valor máximo en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$ . Mayores cantidades de Ga inducen una disminución del efecto benéfico del Ga. La selectividad en la reacción de HDS de DBT no muestra variaciones importantes con el contenido de Ga, para el caso de la HDS de 4,6 DMDBT la relación de selectividades  $S_{DDS}/S_{HYD}$  mostró un comportamiento similar a la actividad. La relación  $S_{DDS}/S_{HYD}$  aumenta con el contenido de Ga hasta el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$  luego disminuye. Esta variación ha sido relacionada con el incremento de la formación de la fase NiWS. Los cambios en la interacción del soporte con las especies de promotor  $Ni^{2+}$  fueron provocados por la afinidad del Ga con la superficie; especialmente en el caso de las especies octaédricas de  $Ni^{2+}$  mismas que se relacionan con la formación de la fase NiWS. Las técnicas UV-vis, Raman y TPR soportan lo anterior ya que mostraron aumentos considerables de la cantidad de estas especies en la superficie de los catalizadores con

Ga. Se propuso incluir la especie  $W^{5+}$  proveniente de los oxisulfuros para realizar la descomposición de la zona de emisión del W4f. Para realizar la descomposición de la zona de emisión del Ni2p se propuso una metodología en la cual se incluye la especie NiWS. Por otra parte, se encontró una disminución del grado de sulfuración (especies  $W^{4+}$ ) con la presencia del Ga y un aumento en la cantidad de Ni participando en la fase NiWS con el estudio de XPS. El análisis por HRTEM mostró una disminución sensible en la longitud promedio de las laminillas de  $WS_2$  así como un menor apilamiento con la presencia del Ga. Los resultados de la caracterización coinciden en un incremento considerable de la dispersión de las especies  $WS_2$  así como de la cantidad superficial de Ni lo que justificaría entre otras cosas el aumento en la actividad observado. Los resultados proporcionados por las técnicas HRTEM y XPS permitió calcular el porcentaje de promoción en los catalizadores en estado sulfuro, en especial se pudo observar que la presencia del Ga induce que el Ni logre pasar ligeramente el 100% de promoción teórica de las laminillas disponibles en el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$ .

## Bibliografía

- [1] Hydra-Medusa Hydra-Medusa software. (Hydrochemical Equilibrium Constant Database and Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms) I. Puigdomenech, Inorganic Chemistry. Royal Institute of Technology Stockholm, Sweden 2009.
- [2] A. Gutierrez, J. Ramirez, G. Busca, *Catal. Letters* 56 (1998) 29-33
- [3] H.R. Reinhoudt, E. Crezee, A.D. van Langeveld, P.J. Kooyman, J.A.R. van Veen, J.A. Moulijn, *J. Catal.* 196 (2000) 315-329.
- [4] A. Cimino, M. Lo Jacono, M. Schiavello, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 243-249.
- [5] B. Scheffer, J.J. Heijeinga, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 91, (1987) 4752-4759.
- [6] D. Barton, M. Shtein, R. Wilson, S. Soled, E. Iglesia, *J. Phys Chem. B* 103 (1999) 630-640.
- [7] J.A. Horsley, I.E. Wachs, J.M. Brown, G.H. Via, F.D. Hardcastle, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4014-4020
- [8] I.E. Wachs, *Characterization of Catalytic Materials*, Ed. Butterworth-Heinemann 1992.
- [9] I.E. Wachs, T. Kim, E.I. Ross, *Catal. Today* 116 (2006) 162-168.
- [10] M.L. Hernández, J.A. Montoya, I. Hernández, M. Viniegra, M.E. Llanos, V. Garybay, P. del Angel, *Micropor. Mesopor. Mater.* 89 (2006) 186-195.
- [11] T. Kim, A. Burrows, C. Kiely, I. Wachs, *J. Catal.* 246 (2007) 370-381.
- [12] M.A. Vuurman, I.E. Wachs, *J. Phys. Chem.* 96 (1992) 5008-5016.
- [13] S.D. Kohler, J.G. Ekerdt, D.S. Kim, I.E. Wachs, *Catal. Lett.* 16 (1992) 231-239.
- [14] D.S. Kim, M. Ostromecki, I.E. Wachs, *J. Mol. Catal. A* 106 (1996) 93-102.
- [15] T.A. Zepeda, B. Pawelec, A. Olivas, J.L.G. Fierro, *Mater. Res. Innov.* 11 (2007) 54-59.
- [16] S.S. Chan, I.E. Wachs, *J. Catal.* 103, (1987) 224-227
- [17] D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, E. Payen, S. Kastelan, M. Houar, J. Grimblot, J.P. Bonnelle, *Catal. Today*, 4 (1988) 23-37
- [18] N. Sahli, C. Petit, A.C. Roger, A. Kiennemann, S. Libs, M.M. Bettahars, *Catal. Today* 113 (2006) 187-193
- [19] F.J. Gil, A.M. Escudey, J. Santos, *J. Catal.* 83 (1983) 225-228.
- [20] J.M. Rynkowski, T. Paryjczak, M. Lenik, *Appl. Catal. A* 106 (1993) 73-82.
- [21] X. Zhu, P. Huo, Y. Zhang, D. Cheng, C. Liu, *Applied Catalysis B: Environmental* 81 (2008) 132-140.
- [22] E. Rodriguez, A. Jimenez, D. Eliche, *Fuel* 87 (2008) 1195-1206
- [23] A. Wang, Wang Y, Kabe T, Chen Y, Ishihara A, Qian W. *J. Catal.* 199 (2001) 19-29
- [24] Matienzo, L., Yin, L. I., Grim, S.O., and Wartz, W. E., Jr., *Inorg. Chem.* 12, 2762 (1973)
- [25] K.T. Ng, D.M. Hercules, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 2094-2102.

- [26] V. I. Zaikovskii, A. P. Shepelin, V. A. Burmistrov, A. N. Startsev, Y. I. Yermakov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 25 (1984) 17.
- [27] S. Houssenbay, S. Kasztelan, H. Toulhoat, J.P. Bonnelle, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 7176-7180.
- [28] P. Broutin, J. J. Ehrhardt, A. Pentenero, J. M. Gras, *J. Microsc. Spectrosc. Electron* 9 (1984) 57
- [29] L. Blanchard, J. Grimblot, J. P. Bonnelle, *J. Catal.* 98 (1986) 229-234.
- [30] M. Vrinat, M. Breyse, C. Geantet, J. Ramirez, F. Massoth, *Catal. Letters* 26(1994) 25-35
- [31] E. Payen, R. Hubaut, S. Kastelan, O. Poulet, J. Grimblot, *J. Catal* 147 (1994) 123-132
- [32] M. Houalla, N.K. Nag, A.V. Sapre, D.H. Broderick, B.C. Gates, *AIChE J.* 24 (1978) 1015.
- [33] V. Meille, E. Schulz, M. Lemaire, M. Vrinat, *J. Catal.* 170 (1997) 29-36.
- [34] M. Egorova, R. Prins, *J. Catal.* 225 (2004) 417-427.
- [35] D. Zuo, D. Li, H. Nie, Y. Shi, M. Lacroix, M. Vrinat, *J. Mol. Catal. A: Chemical* 211 (2004) 179–189
- [36] E.J.M. Hensen, Y. van der Meer, J.A.R. van Veen, J.W. Niemantsverdriet, *Appl. Catal. A General* 322 (2007) 16–32
- [37] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, J.R. Anderson, M. Boudart, *Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, Ed. Springer, Berlin 1996.
- [38] M. Breyse, J. Bachelier, J.P. Bonnelle, M. Cattenot, D. Cornet, T. Decamp, J.C. Duchet, P. Engelhard, R. Frety, C. Gachet, P. Geneste, J. Grimblot, C. Gueguen, S. Kasztelan, M. Lacroix, J.C. Lavalley, C. Leclercq, C. Moreau, L. De Mourgues, J.L. Olive, E. Payen, J.L. Portefaix, H. Toulhoat, M. Vrinat, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 96 (1987) 829.
- [39] B. Scheffer, J.J. Heijeinga, J.A. Moulijn, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 4752-4759.
- [40] S.D. Kelly, N. Yanga, G.E. Mickelson, N. Greenlay, E. Karapetrova, W. Sinkler, Simon R. Bare, *J. of Catal.* 263 (2009) 16–33
- [41] Software Materials Studio V.5 Accelrys Co.



*Capítulo VI*  
*Estudio de variación*  
*de*  
*parámetros*



## Capítulo VI

## 6. Estudio de variación de parámetros

Es reconocido que algunos parámetros de preparación como el pH de las soluciones de impregnación, la concentración, la secuencia de impregnación, la temperatura de calcinación tienen influencia en el catalizador final. Asimismo, el proceso de activación puede inducir variaciones directamente en la actividad de los materiales debido al grado de sulfuración logrado en determinada muestra. Como se mencionó en capítulos anteriores el W es más difícil de sulfurar que el molibdeno por lo que este proceso es de suma importancia. No obstante, el análisis de todos los parámetros de preparación del catalizador no es el objetivo de esta tesis. Parámetros como la concentración, la secuencia de impregnación y la temperatura de calcinación se mantuvieron fijos. En este capítulo se presenta el análisis del efecto de la impregnación del W con soluciones a pH 7.4 en la HDS de 4,6DMDBT. Después se aborda el estudio de la variación en la temperatura de sulfuración ( $T_s$ ) en el material NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, donde se consideró la actividad catalítica en la HDS de 4,6DMDBT y el análisis por espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Enseguida se presentan resultados sobre el análisis de la serie de catalizadores NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de O-xileno para caracterizar la acidez de los catalizadores en estado sulfuro relacionada con la presencia del Ga. Por último los materiales NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> se probaron en la hidrodesulfuración de una carga de diesel con 9239 ppm de S.

**6.1 Hidrodesulfuración del 4,6-DMDBT en reactor continuo trifásico, materiales NiWpH7.4/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

En el trabajo precedente de Altamirano et al<sup>[1]</sup> se mostró que catalizadores con base en NiW soportados en alúmina modificada por diferentes cantidades de Ga, presentaban su valor máximo de actividad en el catalizador NiW/Ga(1.8)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la HDS del 4,6 DMDBT. Los resultados de actividad catalítica presentados en las secciones 5.2.1 y 5.2.2 mostraron que tanto en la HDS del DBT como en la del 4,6 DMDBT, el catalizador

NiW con 2.4% de Ga en peso fue el más activo. Estas diferencias en la cantidad de Ga que produce el máximo en actividad podrían ser atribuidas a diversas causas. Uno de los primeros factores a analizar fue revisar el pH de la solución de impregnación del W. Cabe recordar que el análisis de la especiación de la solución de impregnación indicó que a pH mayores de 5.5 comienza a estar presente la especie  $WO_4^{2-}$  misma que posiblemente interaccionará de manera más fuerte con el soporte formando especies tetraédricas aisladas. Es evidente que la dispersión podría aumentar considerablemente sin embargo, como se ha mencionado a lo largo de esta tesis las especies de  $WO_x$  no se sulfuran tan fácilmente como las de  $MoO_x$ . A su vez la revisión bibliográfica mostró [2] que el tungsteno al ser impregnado a diferentes pH genera materiales que tienen diferencias significativas al probarlos en reacción ( $pH=7 > pH=1.5 > pH=9$ ). Para verificar lo mencionado, la serie de materiales  $NiW_{7.3}/Ga(\%) - \gamma - Al_2O_3$  se analizó en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT bajo las mismas condiciones de activación y reacción que la serie de catalizadores NiW preparada a pH natural (3.4). Los resultados se presentan en la tabla 6.1

160

Tabla 6.1 Velocidades de transformación del 4,6-DMDBT al estado estable. Reacción a baja conversión (<20%). Materiales  $NiW_{7.3}/Ga(\%) - \gamma - Al_2O_3$  previamente sulfurados con DMDS en n-heptano y estabilizados por 10h a 320°C.

Catalizador T°C	$r_{HDS\ 4,6DMDBT}$		
	280°C	300°C	320°C
$NiW_{7.3}/Ga(0.6) - \gamma - Al_2O_3$	1.53	3.57	7.26
$NiW_{7.3}/Ga(1.2) - \gamma - Al_2O_3$	1.90	4.18	8.44
$NiW_{7.3}/Ga(1.8) - \gamma - Al_2O_3$	3.05	6.30	10.41
$NiW_{7.3}/Ga(2.4) - \gamma - Al_2O_3$	<b>4.09</b>	<b>8.28</b>	<b>12.03</b>

$r_{HDS\ 4,6DMDBT} \cdot 10^{-8} [mol_{4,6DMDBT} g_{cat}^{-1} s^{-1}]$

Como se puede apreciar en la tabla 6.1 la actividad catalítica se incrementa con el contenido de Ga, lo que confirmó el efecto benéfico del Ga en la actividad sin importar el pH de impregnación del W. A 320°C el catalizador  $NiW_{7.3}/Ga(0.6) - \gamma - Al_2O_3$  obtuvo un valor de velocidad de reacción de  $7.26 \times 10^{-8} mol_{4,6DMDBT} g_{cat}^{-1} s^{-1}$  para el caso del catalizador

$\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  se detectó un aumento en la actividad del 16% con respecto al primero. Asimismo el incremento observado en los catalizadores  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.8)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  fue del 43% y 65% respectivamente. A las temperaturas de reacción de 280° y 300°C los catalizadores siguen aproximadamente la misma tendencia. Los valores de actividad catalítica obtenidos para esta serie son en general al menos 20% más bajos que los obtenidos de los materiales  $\text{NiW}/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparados a pH natural (ver sección 5.2.2). Cabe resaltar que en esta serie el material más activo resultó ser el catalizador  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Mismo que presentó hasta 3 veces más actividad que el catalizador  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(0.0)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  preparado por Altamirano et al. <sup>[1]</sup> La actividad catalítica mostrada por los materiales  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(0.6)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  es comparable con los valores reportados en el trabajo precedente<sup>[1]</sup> confirmando reproducibilidad en el método de preparación. Empero, el catalizador  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.8)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  mostró 25% más actividad que su homólogo anterior.

En cuanto a la selectividad en estos catalizadores notamos que la ruta de HID se favoreció al incrementar el contenido de Ga. Como podemos apreciar en la tabla 6.2 el catalizador  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(0.6)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentó 32% de productos de DSD (3,3 dimetil bifenil), en comparación con éste los catalizadores  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.8)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  y  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  presentaron 30.3%, 23.4% y 22.3% respectivamente. Posiblemente las especies de NiWS formadas sean preferentemente de tipo I debido a la alta dispersión e interacción con el soporte, inferidas como resultado de las especies aisladas de  $\text{WO}^{4+}$  presentes en la solución de impregnación. La relación de selectividades se presenta en la tabla 6.2.

Tabla 6.2 Relaciones de selectividad  $S_{\text{DDS}}/S_{\text{HID}}$  en la transformación del 4,6-DMDBT al estado estable calculadas a 20% de conversión para los materiales de la serie  $\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(\%)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Material	% <sub>DDS</sub>	% <sub>HID</sub>	$S_{\text{DDS}}/S_{\text{HID}}$ 320°C
$\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(0.6)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	32.0	68.0	0.46
$\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.2)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	30.3	69.7	0.44
$\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(1.8)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	23.4	76.6	0.31
$\text{NiW}_{7.3}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	22.3	77.7	0.28

## 6.2 Estudio de la variación de la temperatura de sulfuración ( $T_s$ ).

### 6.2.1 Variación de $T_s$ en la HDS de 4,6-DMDBT, catalizador $\text{NiW}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

Las reacciones de HDS de 4,6 DMDBT de la serie  $\text{NiW}/\text{Ga}(2.4)\text{-}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  que se realizaron en el reactor continuo se activaron a 300°, 350° y 400°C según el protocolo mostrado en la sección 2.2. El efecto de la temperatura de sulfuración sobre la actividad catalítica se muestra en la Fig. 6.1. Se puede observar que la actividad catalítica presentó variaciones importantes al modificar la temperatura de sulfuración. A 280°C de temperatura de reacción, el catalizador sulfurado a 300°C mostró un valor de actividad de  $5.0 \times 10^{-8} \text{ mol}_{4,6 \text{ DMDBT}} \text{ g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ; al aumentar la  $T_s$  a 350°C la velocidad de reacción se incrementó 77%, mientras que para el caso de  $T_s$  a 400°C la actividad registró un aumento del 48% con respecto al catalizador activado a 300°C. A mayores temperaturas de reacción estos valores se modifican ligeramente. Como se puede apreciar en la Fig. 6.1 la máxima tasa de transformación del 4,6DMDBT se alcanzó cuando la  $T_s$  fue 350°C. Estos resultados confirman que el Ga modifica la interacción entre el W y la alúmina, ya que en materiales  $\text{NiW}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  la temperatura óptima de sulfuración se encuentra entre 450° y 550° C. Claramente la presencia del Ga induce una disminución en la temperatura óptima de sulfuración aunque otros aspectos como la dispersión del W y la cantidad de Ni decorando las laminillas deben ser considerados.

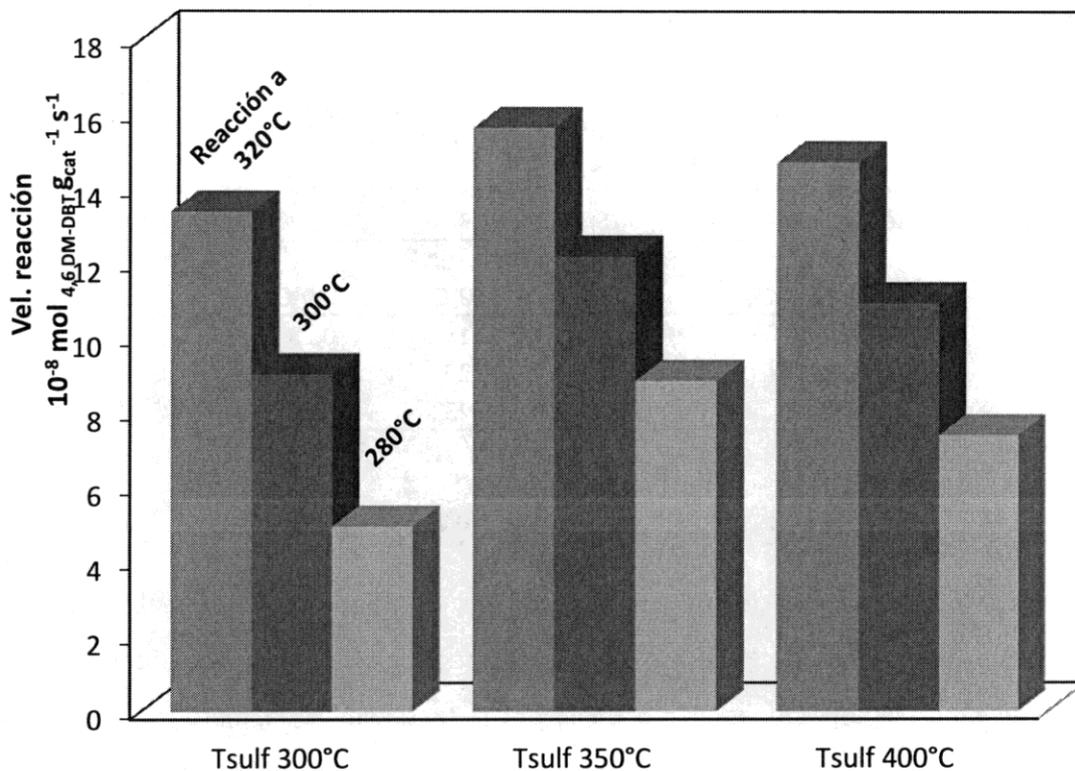


Fig. 6.1 Efecto de la  $T_s$  en la actividad catalítica del catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

En todos los casos la selectividad fue calculada considerando para la ruta de hidrogenación ( $S_{HID}$ ) al metil ciclohexil tolueno y al 3,3 dimetil ciclohexil. El 3,3 dimetil bifenil fue el único producto considerado para la ruta de desulfuración directa ( $S_{DSD}$ ). En la tabla 6.3 se muestran los resultados del cálculo de la relación de selectividades. Como puede apreciarse a 300°C de temperatura de sulfuración la relación presentó los valores más bajos, esto es que la ruta de hidrogenación es la más importante. A 280°C de temperatura de reacción el sulfurar a 350° o a 400°C produce el mismo valor en la relación de selectividades sin embargo, al aumentar la temperatura de reacción los valores difieren considerablemente siendo a 350°C donde se observó el mayor incremento de la ruta de desulfuración directa. En la literatura se ha planteado que para catalizadores NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> la formación de la fase NiWS en laminillas de tipo I inicia a partir de 200°C

mientras que las de tipo II a partir de los 300°C. Los resultados obtenidos parecieran ser consistentes ya que incrementos en la ruta de DSD generalmente están relacionados con aumentos en la cantidad de fase mixta NIWS.

Tabla 6.3 Relaciones de selectividad  $S_{DSD}/S_{HID}$

T sulfuración	$S_{DSD}/S_{HID}$		
	280°C	300°C	320°C
300°C	0.11	0.18	0.23
350°C	0.20	0.29	0.44
400°C	0.20	0.23	0.31

### 6.2.2 Variación de $T_s$ análisis por XPS, catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

El estudio de la variación de temperatura de sulfuración por XPS se realizó de 350° a 450°C con una mezcla de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S al 10%. Los espectros obtenidos se analizaron en la región de emisión del W4f así como en la del Ni2p siguiendo la metodología de las secciones 5.1.8.1 y 5.1.8.2 respectivamente. La descomposición realizada en la zona de emisión del W4f permitió obtener el análisis cuantitativo que se presenta en la tabla 6.4. Se puede observar que al aumentar la temperatura de sulfuración la cantidad de especies no sulfuradas (W<sup>6+</sup>) disminuye considerablemente pasando de 33% a sólo 10%. En consecuencia la cantidad de especies sulfuradas (W<sup>4+</sup>) se incrementa pasando de 45% a 350°C hasta 60% a 450°C. No obstante que las dos especies mencionadas anteriormente siguen la tendencia esperada, las especies oxi-sulfuro (WO<sub>x</sub>S<sub>y</sub>) no siguen el mismo patrón ya que a 400°C se encontró la mayor cantidad de éstas.

Tabla 6.4 Análisis cuantitativo del material NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del W4f sulfurado a varias temperaturas.

NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	WS <sub>2</sub> W <sup>4+</sup>	WO <sub>x</sub> S <sub>y</sub> (W <sup>5+</sup> )	WO <sub>3</sub> (W <sup>6+</sup> )
Sulfurado @ 350°C	45%	22%	33%
400°C	69%	14%	17%
450°C	78%	12%	10%

Se presenta en la tabla 6.5 el análisis realizado en la zona de emisión del Ni2p. Ésta región mostró que la cantidad de especies NiS aumenta con la temperatura de sulfuración. Pasando de 20% a 30% en los catalizadores sulfurados a 350°C y 450°C respectivamente. El material sulfurado a 400°C presenta la menor cantidad de especies NiO<sub>x</sub> y la máxima cantidad de especies NiWS. Las especies de níquel en la fase NiWS no aumentan con la temperatura de sulfuración como puede apreciarse la mayor cantidad de estas especies se presentó a 400°C de temperatura de sulfuración. Pareciera ser entonces que al sulfurar a baja temperatura hay una menor cantidad de especies de Ni decorando las laminillas de la fase activa mientras que sulfurar a 450°C conduce a que el níquel se segregue formando NiS en una mayor proporción tal vez debido a efectos de sinterizado.

Tabla 6.5 Análisis cuantitativo del material NiWS/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la región de emisión del Ni2p, material sulfurado a varias temperaturas.

NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	NiO <sub>x</sub>	NiS	NiWS
Sulfurado @ 350°C	12%	20%	68%
400°C	4%	21%	75%
450°C	7%	30%	63%

Como se pudo apreciar la mayor cantidad de WS<sub>2</sub> se alcanzó a 450°C mientras que la mayor cantidad de Ni en la fase NiWS se alcanzó a 400°C. La mayor sulfuración del W podría no necesariamente conducir a una mayor actividad pues como se mostró en la sección 5.2.1, el níquel promueve un incremento en la actividad de hasta 40 veces la actividad del catalizador no promovido. Con lo que una mayor promoción del Ni pareciera ser la elección adecuada.

### 6.3 Actividad catalítica de los catalizadores NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la reacción de isomerización de o-xileno.

Los posibles productos de la reacción de o-xileno se enunciaron en la sección 2.3.2.2 sin embargo, solo fueron detectados el 1,2 dimetil ciclohexano y el 1,4 dimetil

ciclohexano. Por lo que el primero se consideró para la ruta de hidrogenación y el segundo para la ruta de isomerización. En la tabla 6.5 se muestran los resultados de la reacción modelo de o-xileno. Como puede apreciarse la actividad catalítica aumenta ligeramente con el contenido de Ga, el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó 25% más actividad que el catalizador libre de Ga. En general la ruta de hidrogenación es la mayoritaria con aproximadamente 85% de participación en toda la serie. No obstante, el material NiW/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó un aumento considerable de la ruta de isomerización. El aumento fue cercano al 70% con respecto a toda la serie.

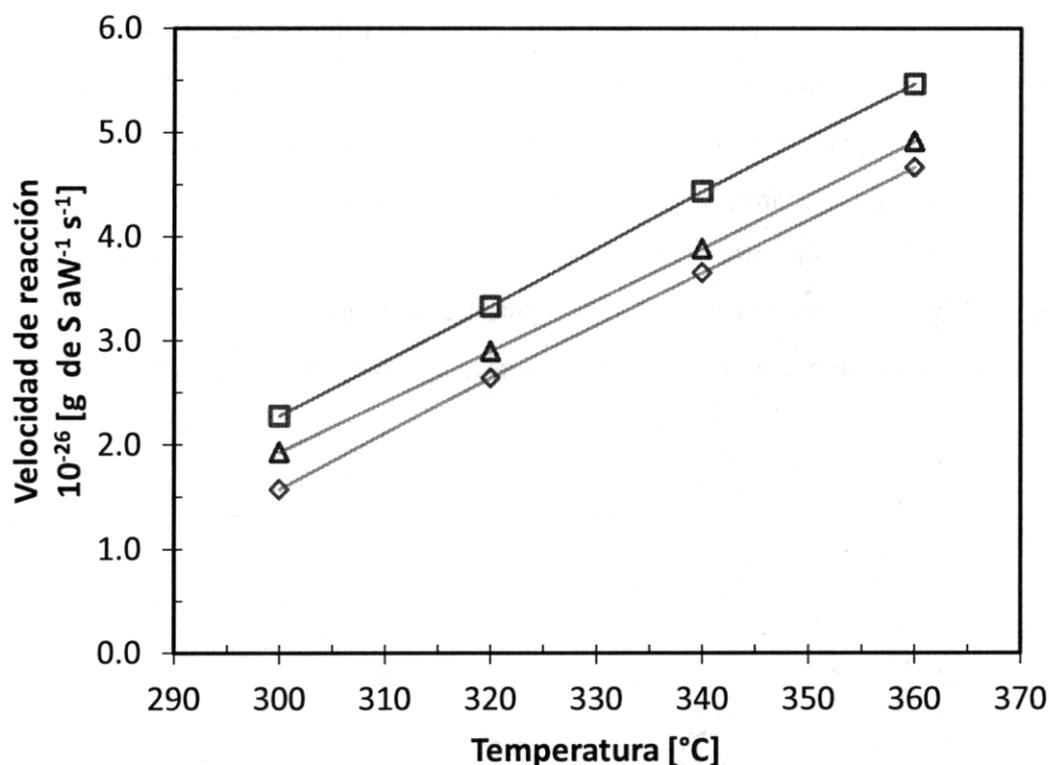
Tabla 6.5 Actividad catalítica de los materiales de la serie NiW/Ga(%)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la isomerización de o-xileno al estado estable, a 20% de conversión.

	$A_T (10^{-8} \text{ mol g}_{\text{cat}}^{-1} \text{ s}^{-1})$	$A_{\text{isom}}$	$A_{\text{HID}}$	$A_{\text{isom}}/A_{\text{HID}}$
NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.27	0.63	3.64	0.17
NiW/Ga(0.6)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.38	0.65	3.73	0.18
NiW/Ga(1.2)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.47	1.14	3.29	0.35
NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5.30	0.59	4.71	0.12

#### 6.4. Actividad catalítica en una carga de diesel.

Los catalizadores NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> así como un catalizador NiW industrial (Procatalyst HR-352) se probaron en el hidrotreamiento de una carga real de diesel con 9239 ppm de azufre. Las propiedades de esta carga se enlistan en el apéndice A. Los resultados de actividad catalítica se presentan en la Fig. 6.2. Los valores obtenidos a diferentes temperaturas para los distintos catalizadores presentan la misma tendencia lineal, lo que indica que se operó sin efectos de transferencia de masa. El catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> superó al catalizador NiW HR352 hasta en 20%. Cabe resaltar que el cálculo se realizó por átomo de W debido a que la carga del catalizador en peso de W en el catalizador de referencia era aproximadamente del 26%, mientras que en los materiales de este trabajo doctoral se detectaron valores de carga en promedio de

23% de W en peso. Estos resultados mostraron el potencial del uso de los materiales modificados por Ga en cargas reales.



6.2 Actividad catalítica de los materiales  $\Delta$ NiW/Ga(0.0)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\square$ NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y  $\Delta$ NiWHR352 en una carga de diesel.

### 6.5 Discusión.

La serie de catalizadores NiW<sub>7.3</sub>/Ga(%) - $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentaron una menor actividad que los materiales de la serie NiW/Ga(%) - $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> preparada a pH 3.4. En la Fig. 6.3 se presenta un gráfico donde se puede apreciar los valores de las dos series. A pesar de que la actividad obtenida de los materiales preparados a pH 7.3 es más baja que la mostrada por la serie a pH 3.4, se puede observar que presentó aproximadamente el mismo comportamiento con respecto a la cantidad de Ga en el soporte. El estudio de la química de soluciones presentado en la sección 4.1.1 mostró que a pH 7.3 las especies presentes en el sistema serían W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>6-</sup> con un 1% de participación, HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>6-</sup> con el 3% y WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> con el

96% restante. Como se vio en la sección 3.4 los materiales presentaron diferentes PCC con respecto a la cantidad de Ga soportada. Es posible considerar que a pH 7.3, a partir del soporte con 0.9% de Ga la adsorción de las especies estaría altamente desfavorecida, pues el pH de preparación se encuentra por arriba del PCC de los materiales. No obstante, la adsorción en la superficie no depende solamente de las atracciones electrostáticas pues se trata de impregnación incipiente. Aun así las especies que se encuentran en la solución serían de tamaños relativamente más pequeños que los presentes en la solución a pH 3.4. Posiblemente estas especies pequeñas presenten una interacción con el soporte y una dispersión superficial mucho mayor que en el caso anterior, lo que da como resultado la menor actividad.

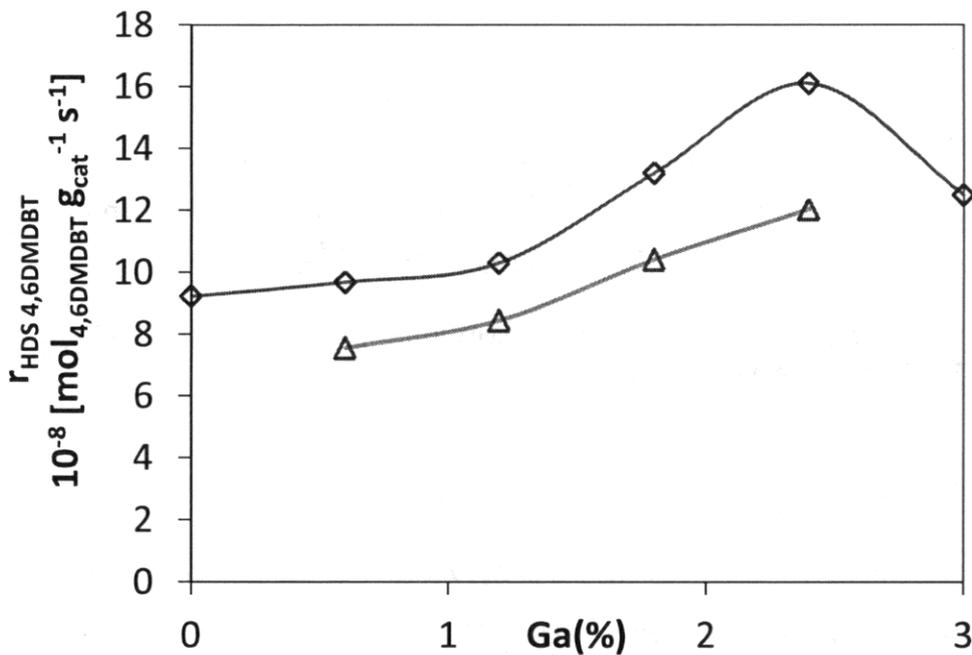


Fig. 6.3 Velocidades de transformación del 4,6-DMDBT al estado estable, reacción a 320°C y baja conversión (<20%) Δ Materiales NiW<sub>7.3</sub>/Ga(%) - γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ◊ Materiales de la serie NiW/Ga(%) - γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

La diferencia en la preparación generó una mayor actividad en la serie a pH 3.7 soportando con esto lo reportado por la literatura<sup>[2]</sup>. La serie de catalizadores NiW3.7/Ga(x)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostró un aumento en la actividad de los materiales cercano al 50% para el catalizador NiW3.7/Ga(2.4)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comparada con su homólogo preparado a pH 7.4. Lo anterior indica que el pH de la solución de impregnación influye directamente en la actividad catalítica. Posiblemente la adsorción de las especies de HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup> sobre los soportes se vea favorecida a pH 3.7. Mientras que a pH 7.4 existe la presencia de 3 especies (HW<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>5-</sup>, W<sub>6</sub>O<sub>21</sub><sup>6-</sup> and WO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) que compiten por los sitios de adsorción positivos. En adición, la presencia de especies pequeñas del tipo WO<sub>4</sub><sup>2-</sup> podría generar una alta interacción con el soporte lo cual induciría una menor sulfuración. Lo anterior explicaría la menor actividad encontrada en esta serie. El análisis de temperatura de sulfuración reveló que al sulfurar con DMDS a 350°C se obtiene la mejor actividad catalítica en la HDS de 4,6 DMDBT. La caracterización por XPS mostró que al sulfurar con la mezcla de H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S se logra un mayor grado de sulfuración a 450°C aunque el níquel proporciona una mayor promoción y formación de fase NiWS a 400°C. Es probable que estos dos métodos sean comparables si consideramos que forman las mismas especies superficiales.

El análisis de la reacción de isomerización mostró que el catalizador NiW/Ga(1.2)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> tuvo un comportamiento diferente a los demás catalizadores de la serie. El aumento en la ruta de isomerización no pudo ser relacionado con alguna modificación específica ya que ninguna técnica reveló variaciones en las propiedades de este catalizador que puedan explicar el fenómeno observado.

Finalmente el análisis de los materiales NiW/Ga(0.0)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en la carga de diesel permitió verificar la viabilidad del uso de estos materiales a nivel industrial. El catalizador NiW/Ga(2.4)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> resultó ser más activo que el catalizador industrial NiW usado como referencia.

## 6.6 Conclusión

Los resultados de la evaluación catalítica de los materiales NiW preparados a pH 7.3 en la HDS de 4,6DMDBT mostró que esta serie presenta en todo el intervalo al menos un 20% menos actividad que la serie preparada a pH 3.4. En este caso la ruta de hidrogenación aumenta con el contenido de Ga. El análisis de la variación de temperatura de sulfuración se investigó en los materiales NiW de la serie preparada a pH 3.4. Los resultados de la transformación del 4,6-DMDBT revelaron que el máximo de actividad se alcanzó activando el catalizador a 350°C con DMDS. A esta temperatura se detectó hasta 75% más actividad a 280°C de temperaturas de reacción. La caracterización por XPS de los catalizadores sulfurados con H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S mostró que el grado de sulfuración del W alcanza su máximo valor (60%) a 450°C. No obstante, la descomposición de la región de emisión del Ni2p reveló que la mayor cantidad de fase NiWS se obtiene al sulfurar a 400°C. Para verificar una posible variación en la acidez de los catalizadores se realizaron pruebas catalíticas de los materiales NiW en la isomerización de o-xileno. La selectividad de los materiales NiW/Ga(0.0)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Ga(0.6)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y NiW/Ga(2.4)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> fue de aproximadamente 85% de productos de hidrogenación. Sólo el material NiW/Ga(1.2)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó una ligera variación mostrando 73% de hidrogenación. Por último, se realizó la reacción de HDS de una carga de diesel con 9240 ppm de S con los materiales NiW/Ga(0.0)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiW/Ga(2.4)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y un catalizador NiW-Pro-HR352 industrial de referencia. El catalizador NiW/Ga(2.4)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> presentó 14% más actividad que el catalizador NiW-Pro-HR352 y 44% más que el catalizador NiW/Ga(0.0)-γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> por átomo de W a 300°C.

**Bibliografía**

- [1] E. Altamirano, Tesis de doctorado HDS del DBT y 4,6 DMDBT sobre catalizadores NiMo, CoMo y NiW en estado sulfuro soportados en alúmina: efecto del Ga. Universidad Autónoma Metropolitana 2005.
- [2] J. Cruz, M. Avalos-Borja, R. López Cordero, M. A. Bañares, J. L. G. Fierro, J. M. Palacios, A. López Agudo, *Appl. Catal. A: Gen.* 224 (2002) 97–110.



***Capítulo VII***  
***Discusión general,***  
***conclusiones y perspectivas***



## Capítulo VII

### 7. Discusión general, conclusiones y perspectivas.

En este capítulo se retomó la discusión de los capítulos III al VI considerando toda la evidencia experimental obtenida para la llegar a conclusiones, verificando que los objetivos propuestos se hayan cumplido.

#### 7.1 Discusión general.

El efecto del Ga en los soportes se analizó por diversas técnicas, mismas que revelaron importantes cambios superficiales relacionados con el punto de carga cero. El Ga indujo una disminución del PCC formando una curva de tipo volcán con respecto a la cantidad de Ga incorporada. Se propuso la presencia de al menos dos tipos de especies de Ga superficiales, entre 0 y 0.9% de Ga se formaría el compuesto tipo espinela  $\text{GaAl}_2\text{O}_4$ , mientras que por arriba de 0.9% se empezaría a formar la especie  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ . Este resultado se confirmó de manera indirecta con los resultados de XPS en los catalizadores  $\text{WS}_2/\text{Ga}(\%)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , ya que la gráfica mostrada en la Fig. 4.11B muestra una desviación del comportamiento lineal en la dispersión del Ga. Esto sucede normalmente por la presencia de una especie de mayor tamaño superficial.

La curva volcán generada (Fig. 3.2) con los datos experimentales de la migración electroforética pareciera repetirse a lo largo del trabajo. Esto es que se pudieron observar curvas con comportamientos tipo volcán en la relación Raman de intensidades, la HDS de DBT y la HDS de 4,6 DMDBT tanto en los catalizadores  $\text{WO}_x/\text{Ga}(\%)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  como en los de  $\text{NiW}/\text{Ga}(\%)-\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Esto indica que las características superficiales provistas por el Ga modifican la forma en la que interactúan las especies de  $\text{WO}_x$  y  $\text{NiO}_x$  con el soporte y que esto trasciende hasta la fase sulfuro. La relación Raman de intensidades mostró un paralelismo con las curvas de actividad generadas, especialmente con la HDS de DBT. La estructura de los politungstatos superficiales se modifica sustancialmente con la presencia

del Ga. Se pudo apreciar en las Fig. 4.7, 4.8 y 4.9 que las especies terminales en los aglomerados de  $WO_x$  se modifican con la presencia del Ga. Las estructuras de los tungstatos superficiales se vuelven más pequeñas según los resultados de UV-vis ya que las energías de borde aumentan considerablemente en la serie  $WO_x/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  y de manera ligera en la serie  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$ . Como se mencionó en la sección 4.3 el aumento en la dispersión pareciera tener un efecto ambivalente, ya que por una parte la disminución del tamaño de las especies podría significar un aumento en la interacción del W con el soporte y por otra parte se sabe que la mejoras en la dispersión generalmente derivan en incrementos en la actividad catalítica. En paralelo es claro que tendremos un aumento en la cantidad de partículas de  $WO_x$  superficiales disponibles para formar la fase sulfuro. Lo anterior fue confirmado por XPS y HRTEM ya que el grado de sulfuración y la longitud promedio de las laminillas superficiales disminuyen con la presencia del Ga (ver Fig.5.19). La evidencia mostrada por estas técnicas permitió además calcular el porcentaje de promoción del Ni, mismo que aumenta con la presencia del Ga. Posiblemente la formación de especies  $GaAl_2O_4$  impide la migración del Ni a los sitios tetraédricos que fueron ocupados por el Ga promoviendo de esta manera una mayor presencia de Ni superficial. Esta teoría fue soportada por los análisis de TPR y Raman en los catalizadores  $Ni/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  donde fue posible observar el aumento en la cantidad de Ni octaédrico. Con todos estos datos es posible pensar en una modificación al modelo  $NiWS^{[1,2]}$  (Fig.1.1) por lo que se realizó un esquema de las posibles especies presentes en la superficie de los catalizadores adicionados con Ga mismo que se presenta en la Fig. 7.1

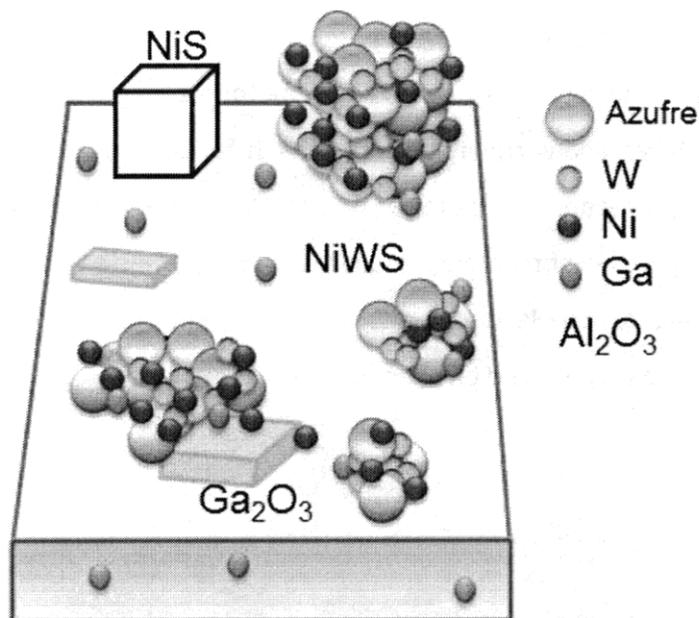


Fig. 7.1 Modelo NiWS modificado, propuesta a partir de los resultados de la caracterización realizada.

En la Fig. 7.1 se pueden apreciar átomos de Ga incorporados al soporte posiblemente en los sitios tetraédricos disponibles en la red. Lo cual evita que cuando se deposita el Ni éste migre a la red. Se aprecian además especies de Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interactuando con las especies de NiWS lo que probablemente promueve la formación de especies sulfuro altamente distorsionadas. Se puede apreciar ver la gran cantidad de átomos de Ni participando en la promoción y solo una pequeña cantidad forma especies NiS segregadas. Además se pueden observar especies de NiWS de tipo I y tipo II.

Los resultados de la variación del pH de impregnación mostraron valores de actividad menores para la serie de catalizadores sintetizados a pH 7.3 lo que mostró que impregnar a pH 3.4 es el parámetro de impregnación que debería usarse. El análisis de la variación de temperatura de sulfuración mostró un aumento en el grado de sulfuración alcanzado a 450°C, sin embargo, la mayor cantidad de fase NiWS se alcanzó sulfurando a

400°C. Asimismo, la mejor actividad catalítica se detectó al sulfurar a 350°C con DMDS. La diferencia reportada proviene directamente del método de activación, ya que para el análisis de XPS se utilizó una corriente de  $H_2/H_2S$  al 10% y para el análisis en reacción un flujo de DMDS en n-heptano. Pareciera ser que el DMDS logró sulfurar los componentes del catalizador en el mismo porcentaje a menor temperatura; esta evidencia nos permitió relacionar de manera aceptable los efectos observados al modificar la temperatura de sulfuración tanto en reacción como en el análisis de XPS.

## 7.2 Conclusiones

En este trabajo se logró contribuir a la comprensión del efecto del Ga como aditivo de materiales con base en tungsteno usados en la hidrodesulfuración profunda. Podemos enunciar algunos de los aspectos más importantes derivados de los estudios realizados en este trabajo doctoral antes de formular las conclusiones generales:

- El Ga al interactuar con la superficie de la alúmina ocupa los sitios tetraédricos deficientes del catión  $Al^{3+}$  formando espinelas de  $GaAl_2O_4$ , mientras que por arriba de 0.9% de Ga en peso se forma la especie  $Ga_2O_3$ .
- Las especies anteriores inducen cambios en las propiedades superficiales de la  $\gamma-Al_2O_3$ , entre ellos un ligero descenso en las propiedades texturales y una modificación importante del punto de carga cero.
- La presencia del Ga indujo mayores actividades en la HDS de DBT y 4,6DMDBT en todo el intervalo de catalizadores analizados.
- La incorporación del Ga en los soportes indujo una modificación estructural de las especies  $WO_x$  superficiales.
- La relación de intensidades Raman  $(O=W=O+W=O)/W-O-W$  mostró cierto paralelismo con la actividad catalítica, en especial en la HDS de DBT en ambas series de catalizadores  $W/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  y  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  sugiriendo que

las especies de  $WO_x$  mejor dispersas puedan ser las responsables de las mayores actividades encontradas.

- Las especies de  $WS_2$  en los catalizadores  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  se encuentran mejor promovidas por la mayor disponibilidad del  $Ni^{2+}$  octaédrico superficial.
- Se propuso un método para la descomposición de las especies de  $Ni_2p$  que incluyó a la fase  $NiWS$ .
- La longitud de las laminillas disminuye con la presencia del Ga mostrando su efecto directamente en la estructura de la fase sulfuro.
- La mayor actividad en la HDS de DBT en la serie  $W/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  se alcanzó con 1.2% de Ga, mientras que en la serie  $NiW/Ga(\%)-\gamma-Al_2O_3$  el máximo en actividad se obtuvo con 2.4% de Ga.
- La mejor actividad en la HDS de 4,6DMDBT se reportó con 2.4% de Ga tanto en la serie de catalizadores preparados a pH 3.4 como en la serie a pH 7.4, aunque la primera resultó ser 50% mayor.
- Se pudo comprobar que el Ga ofrece una alternativa viable como aditivo de catalizadores  $NiW/\gamma-Al_2O_3$  ya que el material  $NiW/Ga(2.4)-\gamma-Al_2O_3$  resultó hasta 20% más activo que un catalizador comercial  $NiW(HR352)$  de referencia en la HDS de cargas de diesel.

1.- Las especies de  $Ga^{3+}$  resultaron afines a los sitios deficientes de catión  $Al^{3+}$  en la red superficial de la alúmina utilizada; este fenómeno tuvo impacto directamente en las propiedades electrónicas disminuyendo el punto de carga cero, induciendo un incremento en la actividad catalítica de los materiales con base en tungsteno y evitando la migración hacia el soporte de las especies de  $Ni^{2+}$ .

2.-La presencia de Galio tanto dentro de la red de la alúmina ( $Ga^{3+}$ ) como de manera superficial ( $Ga_2O_3$ ), modifica la interacción de los politungstatos con el soporte;

provocando una mejor dispersión y cambios estructurales en las especies  $WO_x$ , lo cual repercute directamente en la actividad catalítica.

3.-El galio incorporado en la red de la alúmina resultó en una mayor disponibilidad del Ni de coordinación octaédrica; provocando una mejor promoción de la fase  $WS_2$  aumentando la fase mixta NiWS, lo que provoca un incremento en la actividad catalítica y cambios en la selectividad hacia la ruta de desulfuración directa.

4.-El efecto del Ga en la actividad catalítica de los catalizadores preparados en la HDS de moléculas modelo se confirmó en la HDS de una carga de diesel mostrando la viabilidad del uso de Ga como aditivo.

### 7.3 Perspectivas

180

Como se mostró en los capítulos anteriores los catalizadores son susceptibles de mejoras estudiando algunos parámetros de síntesis. En nuestro caso el catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$  podría mejorarse si aumentamos el grado de sulfuración del W sin comprometer la formación de la fase NiWS ni en detrimento de la dispersión. Esto podría realizarse si por ejemplo se utiliza un agente quelante para proteger al Ni y evitar con esto la segregación al formar la fase sulfuro. A futuro sería recomendable pasar a la fabricación del catalizador NiW/Ga(2.4)- $\gamma$ - $Al_2O_3$  a nivel planta piloto para poder realizar pruebas de actividad, desactivación y resistencia al envenenamiento. Asimismo, sería deseable probar este material en reacciones de HDS en competencia con compuestos nitrogenados.

**Bibliografía**

- [1] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth, Hydrotreating Catalysis. Catalysis Science and tech. Vol 11 Ed. Springer-Verlag, Berlin 1996.
- [2] H. Topsøe, Appl. Catal. A: Gen. 322 (2007) 3–8.



***Artículos y participaciones  
en congresos derivados de esta tesis.***



**Congresos nacionales.**

Efecto de parámetros de síntesis en catalizadores de hidrodesulfuración con galio como aditivo, J. A. de los Reyes, V. Villalpando, J.N. Díaz de León, A. Montesinos, M. Vrinat, Memorias del XXIX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en la Ingeniería Química, Puerto Vallarta, México 2008

Influencia del Galio en la preparación y actividad de materiales de W y NiW. J. N. Díaz de León, M. Vrinat, J. A. De los Reyes. Memorias del XXX Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en la Ingeniería Química, Méx. 2009

Efecto del galio en las propiedades superficiales de la  $\gamma$ -alúmina. J. N. Díaz de León, M. Vrinat, J. A. De los Reyes, Memorias del XI Congreso Mexicano de Catálisis, Ensenada, Méx. 2009

Influencia del galio en la preparación y actividad de materiales W y NiW, segunda parte" J.N. Díaz de León, M. Vrinat, F. Murrieta, J.A. de los Reyes Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la Academia Mexicana de Investigación y Docencia en la Ingeniería Química, Huatulco, Méx. 2010.

**Congresos internacionales**

Effect of Gallium as an additive in hydrodesulfurization NiWS/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. J. N. Díaz de León, E. Altamirano, M. Vrinat, J.A. de los Reyes MACS-V Molecular Aspects and Catalysis Sulfides, Copenhagen, Dinamarca 2010.

Efecto de parámetros de preparación en catalizadores NiW/Ga- $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> J.N. Díaz de León, E. Altamirano M. Vrinat, M. Piquart, F.G. Llambias, J.A. de los Reyes Memorias de XXII CICAT–Congreso Iberoamericano de Catálisis, Santiago, Chile 2010.

**Publicaciones en revistas indizadas****Artículo distinguido por los editores como "Editor Choice paper"**

Effect of Gallium as an additive in hydrodesulphurization WS<sub>2</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. J. N. Díaz de León, M. Picquart, M. Villarroel, M. Vrinat, F. J. Gil Llambias, J.A. de los Reyes. Journal of Molecular Catalysis: Chemical: A 323 (2010) 1-6.

Hydrodesulphurization of refractory sulfur compounds on diesel over NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with gallium as an additive. En proceso.



## *Apéndice A*

## Apéndice A

## Análisis de propiedades del gasóleo utilizado en la sección 6.4.

Referencia de la carga N° LIMS		OPE 1528 49954
Azufre por XRF LQ=8ppm	ppm wt	9239
Volumen másico @ 15°C	g/ml	0.8434
Color ASTM D1500	-	0.5
Nitrogeno básico UOP 269	ppm	37
Nitrogeno total por quimiluminiscencia	ppm	106
Destilacion ASTM D86 T°C @ IBP	°C	188.7
T°C @ 5% vol	°C	231.5
T°C @ 10% vol	°C	243
T°C @ 20% vol	°C	256.9
T°C @ 30% vol	°C	266.5
T°C @ 40% vol	°C	276
T°C @ 50% vol	°C	286.1
T°C @ 60% vol	°C	297.3
T°C @ 70% vol	°C	210.8
T°C @ 80% vol	°C	327.8
T°C @ 90% vol	°C	350.5
T°C @ 95% vol	°C	367.2
T°C @ FBP	°C	371.6
% Recuperado @ 250°C	-	14.6
% Recuperado @ 350°C	-	89.8
Recuperado %vol	% vol	97.6
Residuo%vol	% vol	2.4
Perdida %vol	% vol	0
ASTM D5950 (rep. D97)	°C	-6
Filtro de enfriamiento IP 309	°C	-4
Viscosidad cinemática ASTM D445 @ 20°C	mm <sup>2</sup> /s	5.793
Viscosidad cinemática ASTM D445 @ 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3.486
Bromina Indexada ASTM D 1492	mg	1747
Cetano Indexado ASTM D 4737	Br/100g	55.5
Cetano Indexado ASTM D 976	-	53.13
Aromaticos HPLC IP391 Mono	% wt	16.5
Aromaticos HPLC IP391 Di	% wt	8.7
Aromaticos HPLC IP391 Tri	% wt	1.4
Aromaticos HPLC IP391 Total	% wt	26.6
Hydrogen por MINISPEC	% wt	13.6

**Compuestos azufrados:**

< BTH		
<= BTH	ppm	36
C1-BTH	ppm	156
C2-BTH	ppm	420
C3-BTH	ppm	995
C4-BTH	ppm	832
C5-BTH	ppm	895
DBTH	ppm	194
C6-BTH	ppm	680
C1-DBTH (sin 4M-DBTH)	ppm	547
4M-DBTH	ppm	242
C7+C8 BTH	ppm	218
C2-DBTH (sin 4,6-DM-DBTH)	ppm	1033
4,6-DM-DBTH	ppm	143
C3-DBTH	ppm	852
C4-DBTH	ppm	622
C5+ -DBTH	ppm	1374

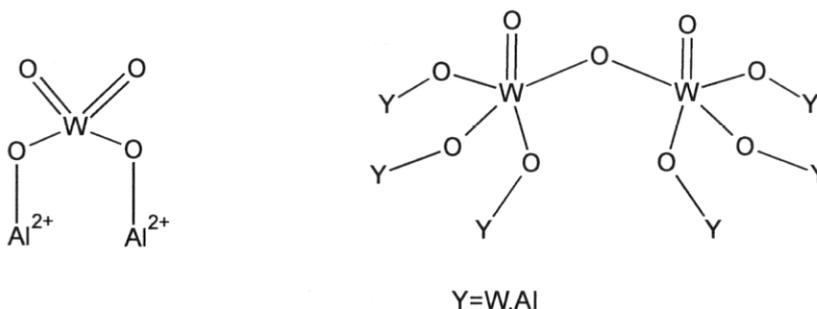


## ***Apéndice B***

## Apéndice B

**Estructura de las especies  $WS_2$  y  $NiWS$  en catalizadores de hidrotratamiento.**

Como se ha mencionado en este trabajo, el tungsteno es menos utilizado como fase activa en catalizadores de hidrotratamiento que el molibdeno. Lo anterior, ha derivado en que la mayoría de las investigaciones sobre los sistemas para hidrodesulfuración se enfoquen principalmente en los sulfuros de molibdeno. Por la misma razón, muchos de los conocimientos adquiridos en ese sistema se extrapolan a los sulfuros de tungsteno ya que son homólogos estructurales. En general, las estructuras de la fase sulfuro dependen fuertemente de los procesos de preparación y de la química de las soluciones de impregnación. Algunos autores han propuesto que el proceso de preparación se da en dos etapas, la primera involucraría la intervención de los hidroxilos superficiales de la alúmina en donde se daría una reacción entre los WOH del medio y los AlOH de la superficie para formar Al-O-W. El segundo paso sería un rearrreglo estructural que derivaría en la formación de especies superficiales del tipo <sup>[1]</sup>:



Estas especies superficiales son determinantes ya que se ha demostrado que la fuerza de la interacción del W con el soporte impide la completa formación de la fase sulfuro <sup>[2]</sup>. En general es aceptado que después de la sulfuración el W está presente como tungstenita ( $WS_2$ ), con una estructura consistente en laminillas S-W-S <sup>[3]</sup> con espacios interplanares bien definidos. Diversos estudios han revelado que en este sistema la actividad catalítica está relacionada con los sitios a lo largo de los bordes de cada laminilla S-W-S <sup>[3]</sup>. Además, es en los bordes de éstas donde se localizan los átomos de promotor

(Ni ó Co) que forman la fase Ni-W-S ("CoMoS"). Debido a esto ha existido particular interés en obtener información detallada de la morfología de las fases sulfuro. En especial estudios realizados con microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) han mostrado el apilamiento, longitud, espaciamiento interlaminar e incluso dispersión de las laminillas de WS<sub>2</sub> soportadas <sup>[4-7]</sup>(ver Fig. B.1).

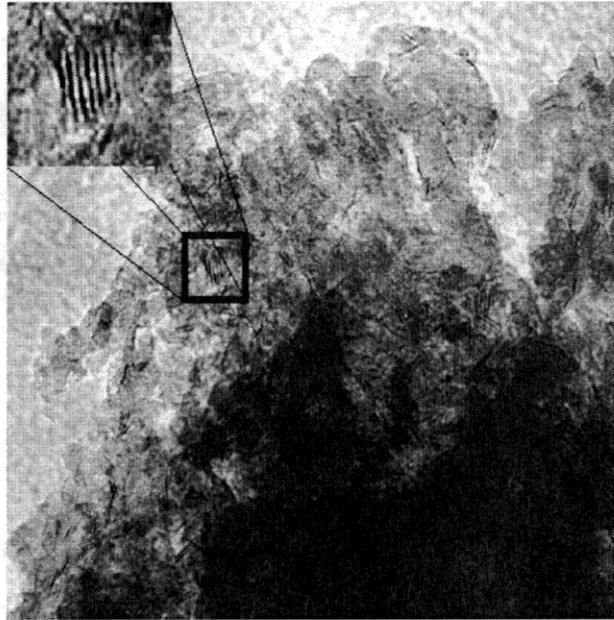


Fig. B.1 Micrografía típica de HRTEM. Catalizador NiW/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulfurado a 400°C.

No obstante, HRTEM generalmente no tiene la posibilidad de mostrar nanopartículas del orden de 6 o 7 átomos de W o Mo, un gran problema cuando se trata de la mayoría de las partículas en un catalizador. Además, la técnica solo permite ver a las laminillas como líneas, es decir que solo son detectables cuando se toma a las estructuras en las direcciones  $\langle 100 \rangle$  y  $\langle 110 \rangle$  <sup>[8]</sup>, lo que impide obtener información de su forma. Por lo que generalmente se asume que su morfología es hexagonal, aunque estudios recientes con microscopía electrónica de emisión escaneando en alto ángulo anular y campo oscuro (HAADF-STEM por sus siglas en inglés) en materiales de WS<sub>2</sub> soportados sobre grafito han

mostrado que existen partículas triangulares truncadas en los borde, hexagonales e irregulares <sup>[9]</sup>.

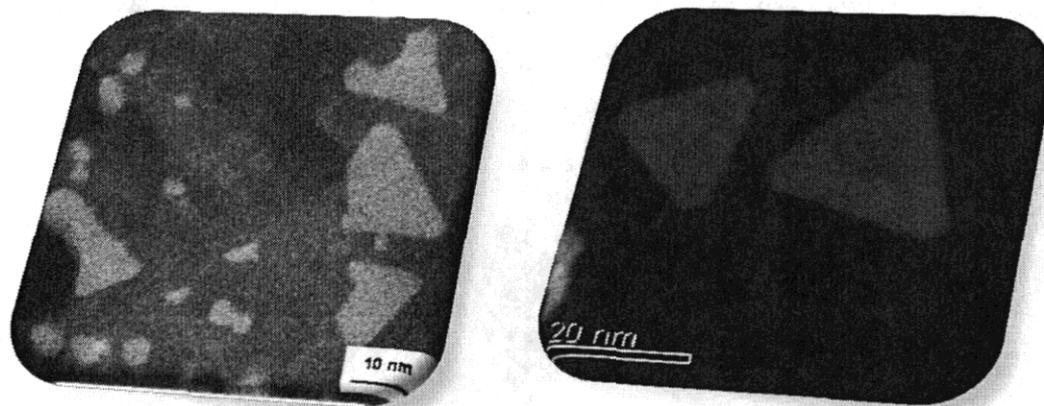


Fig. B.2 Imágenes de HAADF-STEM catalizadores  $WS_2$ /grafito.

No obstante, a la fecha no es posible cuantificar la cantidad de lamillas triangulares y/o hexagonales en un material y típicamente se toma sólo la morfología hexagonal. En especial cuando se trata de materiales promovidos ya que se sabe que el Ni y el Co promueven la formación de laminillas con forma hexagonal como se puede apreciar en la Fig. B.3 <sup>[9,10]</sup>.

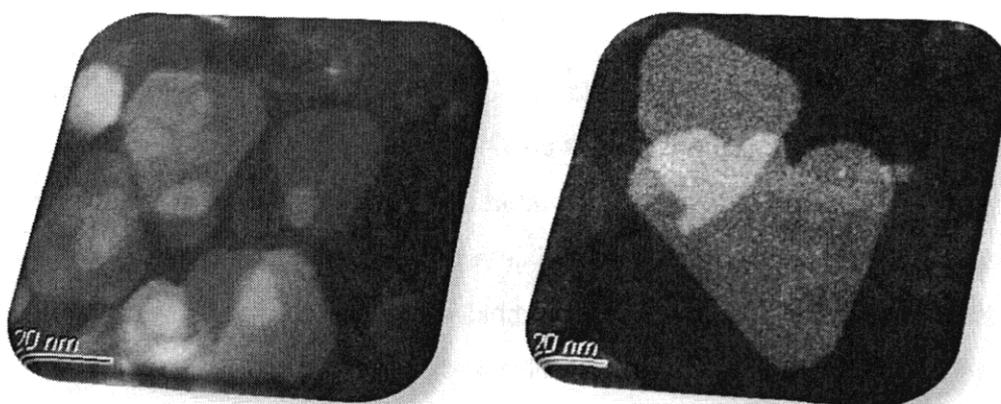


Fig. B.3 Imágenes de HAADF-STEM catalizadores NiWS/grafito.

De acuerdo a lo anterior, es posible pensar en estructuras casi exclusivamente hexagonales con la presencia del Ni sin embargo, cabe resaltar que las interacciones de las fases activas con el grafito son muy débiles lo que facilita la formación de las laminillas con estas morfologías. Como ya se mencionó las interacciones del W con la alúmina son fuertes y probablemente la formación de estructuras tan bien definidas disminuya. En adición algunos estudios recientes con DFT, EXAFS y XANES han corroborado que las estructuras de la fase sulfuro en catalizadores NiWS tienen forma hexagonal <sup>[11]</sup>. En la Fig. B.4 se presenta una representación esquemática de las laminillas de  $WS_2$  así como la posible posición de las especies de Ni. En ella se puede apreciar al W coordinado con 6 átomos de azufre, mientras que el níquel está coordinado sólo con 4 azufres en una estructura hexagonal.

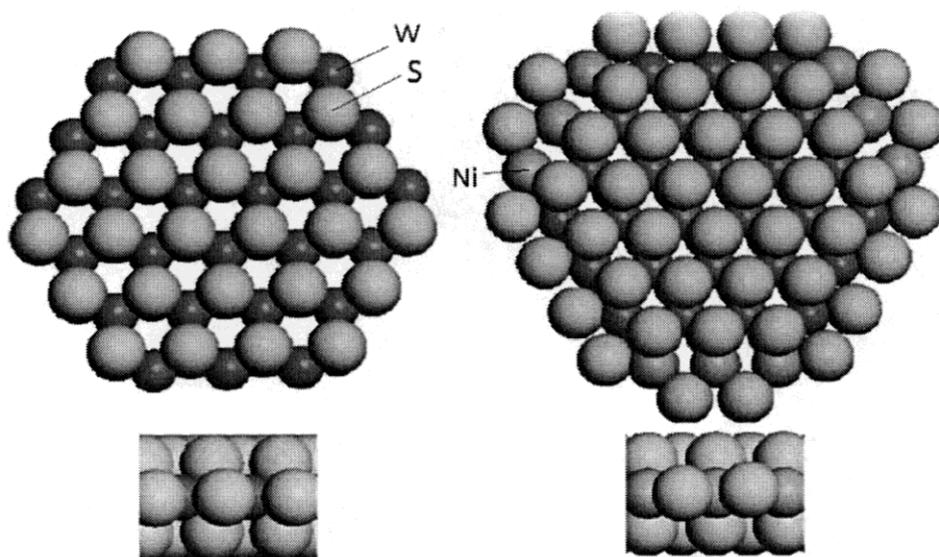


Fig. B.4 Vista del plano basal (izq.) y lateral (izq. abajo) de una laminilla de  $WS_2$ , así como vista del plano basal (der.) y lateral (der. abajo) de una laminilla de  $WS_2$  decorada con níquel en la mitad de los bordes.

La presencia del promotor puede incrementar la cantidad de sitios activos y con esto incrementar la actividad sin embargo, existen otros factores como transferencias

electrónicas del promotor al W o al Mo que pueden ser responsables de este efecto. Estas pueden inducir modificaciones en las propiedades ácido-base en la fase NiWS que también pueden ser responsables del incremento en la actividad <sup>[12]</sup>. No obstante el rol de los promotores en la actividad no ha sido establecido.

**Bibliografía**

- [1] D. Ouafi, F. Mauge, J. C. Lavalley, E. Payen, S. Kastelan, M. Houar, J. Grimblot, J. P. Bonelle, *Catal. Today* 4 (1988) 23-37
- [2] [17] T. Kabe, W. Qian, A. Funato, Y. Okoshi, A. Ishihara, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, (1) (1999) 921–927
- [3] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E.Massoth, in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), *Hydrotreating Catalysis, Science and Technology*, vol. 11, Springer, Berlin, 1996.
- [4] J. Ramirez, S. Fuentes, G. Diaz, M. Vrinat, M. Breyse, M. Lacroix, *Appl. Catal.* 52 (1989) 211.
- [5] E. Payen, S. Kasztelaan, S. Houssenbay, R. Szymanski, J. Grimblot, *J. Phys. Chem.* 93 (1989) 6501
- [6] R.R. Chianelli, M. Daage, in: M.L. Occelli, R.G. Anthony (Eds.), *Hydrotreating Catalysts—Preparation Characterization and Performance*, Elsevier, Amsterdam, 1989, p. 120.
- [7] J. Lindner, A. Sachdev, J. Schwank, M. Villa-Garcia, *J. Catal.* 137 (1992) 333.
- [8] R.M. Stockmann, H.W. Zandbergen, A.D. van Langeveld, J.A. Moulijn, *J. Mol. Catal. A* 102 (1995) 147.
- [9] A. Carlsson, M. Brorson, H.Topsøe, *J. Catal.* 227 (2004) 530–536
- [10] J.V. Lauritsen, J. Kibsgaard, G. H. Olesen, P. G. Moses, B. Hinnemann, S. Helveg, J. K. Nørskov, B. S. Clausen, H. Topsøe, E. Lægsgaard, F. Besenbacher, *J. Catal.* 249 (2007) 220–233
- [11] S.D. Kelly, N. Yanga, G.E. Mickelson, N. Greenlay, E. Karapetrova, W. Sinkler, Simon R. Bare, *J. Catal.* 263 (2009) 16–33, M. Sun, A. E. Nelson, *J. Catal.* 226 (2004) 41–53
- [12] W. Eltzner, M. Breyse, M. Lacroix, M. Vrinat, *Polyheron* 5, (1986) 203.



## *Apéndice C*

### Apéndice C

Bases teóricas del funcionamiento del programa Hydra-Medusa.

En agua una sal metálica se disocia en iones metálicos que tienen una carga generalmente positiva, estos iones metálicos atraen moléculas de agua. Al mismo tiempo al tener carga positiva repelen a los iones hidronio del agua de tal manera que tienden a hidrolizar al agua. Los equilibrios siguen una ecuación del tipo  $M^{x+} + 2H_2O \rightleftharpoons M^{x+}OH^- + H_3O^+$  en donde cada metal se va coordinando con más OH hasta llegar al límite de precipitación debidos a la polimerización de las especies. Estos equilibrios se establecen por un caso particular de la constante de equilibrio donde de la termodinámica se tiene que para:



$$K_{H_nA} = \frac{\gamma_{H^+}^n [H^+]^n \gamma_{A^{n-}} [A^{n-}]}{\gamma_{H_nA} [H_nA]} \approx \frac{[H^+]^n [A^{n-}]}{[H_nA]} \quad \text{para soluciones diluidas}$$

Donde las  $\gamma$  son los coeficientes de actividad para cada especie y para soluciones diluidas son aproximadamente uno.

Cuando en la solución existen diferentes especies solubles e insolubles, se puede establecer el equilibrio considerando las concentraciones de cada una. Cada especie cuenta con la ecuación que la representa así como su constante de equilibrio. Además, se utiliza la constante del producto iónico del agua  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$ ,  $[H^+][OH^-] \approx 10^{-14}$  para completar el sistema de ecuaciones; mismo que se iguala a la concentración total de la especie soluble. Para el caso específico de las soluciones a partir de la sal nitrato de galio primero se plantean todas las posibles especies presentes en solución acuosa y se igualan con la información de concentración de galio soluble total ( $Ga_s$ ). Las especies presentes son:  $Ga^{3+}$ ,  $GaOH^{2+}$ ,  $Ga(OH)_2^+$ ,  $Ga(OH)_3$ ,  $Ga_{26}(OH)_{65}^{13+}$ ,  $Ga(OH)_4^-$  y la ecuación queda:

$$Ga_s = [Ga^{3+}] + [GaOH^{2+}] + [Ga(OH)_2^+] + [Ga(OH)_3] + [Ga_{26}(OH)_{65}^{13+}] + [Ga(OH)_4^-] \quad \text{Ec.1}$$

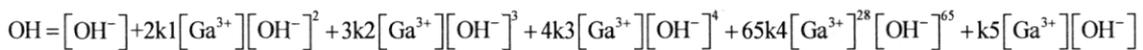
De acuerdo a las ecuaciones de equilibrio, resulta que por ejemplo:



Entonces  $\text{Ga}(\text{OH})_2^+ = k_1 [\text{Ga}^{3+}][\text{OH}^-]^2$  sustituyendo todas las constantes de equilibrio en la Ec.1



Para el caso de la cantidad de OH utilizados la ecuación es un planteamiento similar en donde la ecuación sería:



Y por último la ecuación que relaciona las especies del agua y su constante de equilibrio es:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = k_w \approx 10^{-14}$$

Al resolver el sistema se puede obtener el diagrama de especies en la solución en función del pH. El programa Hydra-Medusa realiza este cálculo de equilibrio a partir de la base de datos de las constantes del producto de solubilidad para cada especie. En adición es posible encontrar el pH de equilibrio de la solución a una determinada concentración total. Para el caso de las soluciones de impregnación los resultados teóricos se presentan a en la tabla C.1.

Tabla C.1. Calculo teórico y medición experimental del pH de equilibrio para las soluciones preparadas a partir de  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3$ .

%Ga	pH teórico	pH experimental
0.6	1.84	2.5
0.9	1.75	2.3
1.2	1.68	2.1
1.8	1.59	1.7
2.4	1.52	1.5

Como puede observarse el valor teórico del pH se aproxima al valor experimental al aumentar la concentración.

