



**INSTITUTO TECNOLÓGICO
DE CIUDAD MADERO**



DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELO Y GASÓLEO PESADO DE VACÍO UTILIZANDO FOSFUROS DE Ni-Mo MONO Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS.

Para obtener el grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA.

Presenta:

M.C. José Alberto Lumbreras Pacheco.

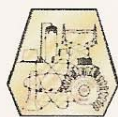
Asesor de tesis:

DR. Ricardo García Alamilla.

Coasesor de tesis:

DR. Gabriel Alonso Núñez.

CD. MADERO, TAM., MEX. MARZO 2007.



D.I.

Instituto Tecnológico de Cd. Madero

Cd. Madero, Tam., a 14 de Marzo de 2007.

Área: Posgrado

Nº Oficio: U1.320/07

Asunto: Autorización de Impresión
de Tesis

C. M.C. JOSÉ ALBERTO LUMBRERAS PACHECO
P r e s e n t e.

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su examen de grado de Doctor en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**“HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELO Y GASÓLEO PESADO DE VACÍO
UTILIZANDO FOSFUROS DE Ni-Mo, MONO Y BIMETÁLICOS SOPORTADOS”**

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

Atentamente
“POR MI PATRIA Y POR MI BIEN”

M.ª Yolanda Chávez Cinco
M.P. María Yolanda Chávez Cinco
Jefa de la División



S.E.P.
VISION DE ESTUDI
DE POSGRADO E
INVESTIGACION
I.T.C.M.

MYCHC ' ~~HE~~DAS ' cerc*

ÍNDICE.

Sección.	Descripción.	Página
	Resumen.	1
	Abstract	2
	Introducción	3
	CAPITULO I.	
1.0	Antecedentes.	5
1.1	Situación actual.	5
1.2	PEMEX - Refinación	7
1.3	Hidrotratamiento	12
1.3.1	Reacción de hidrotratamiento de una carga real	12
1.3.2	Hidrodeshidrosulfuración	12
	1.3.2.1 Reacción de HDS de DBT	13
1.3.3	Hidrodeshidrogenación	14
1.3.4	Catalizadores para hidrotratamiento	15
1.3.5	Fosfuros de metales de transición	17
	CAPITULO II.	
2.1	Metodología	29
2.2	Síntesis de catalizadores	31
2.2.1	Síntesis de fosforo másico	32
2.2.2	Síntesis de fosfuros de Ni y Mo-Ni soportados	32
2.3	Caracterización de materiales	35
	Difracción de rayos (DRX)	35
2.3.1		
	Determinación de área específica	36
2.3.2		
2.3.3	Microscopia Electrónica de Barrido	36
2.3.4	Microscopia Electrónica de Transmisión	36
2.4	Actividad catalítica	37
2.4.1	HDT de gasóleo pesado de vacío utilizando MoP	37

2.5	Sistema de reacción de HDS de DBT	39
2.6	Análisis de reacción de HDS de DBT	40
CAPITULO III.		
3.0	Resultados y discusión	41
3.1	Síntesis	41
3.1.1	Síntesis de fosfuro MoP másico	41
3.1.2	Síntesis de fosfuros soportados.	42
3.2	Caracterización	44
3.2.1	Difracción de rayos X	44
3.2.2	Patrón de difracción de fosfuro de molibdeno másico	44
3.2.3	Patrón de difracción de fosfuro de Ni soportados	46
3.2.4	Patrón de difracción de fosfuro de Mo – Ni soportados	50
3.2.5	Calculo de tamaño de cristal de catalizadores mediante DRX	54
3.3	Fisorción de nitrógeno (BET)	56
3.3.1	Propiedades texturales de fosfuro de Mo másico	56
3.3.2	Propiedades texturales del soporte (SiO ₂)	57
3.3.3	Propiedades texturales de fosfuro de Ni soportados	59
3.3.4	Propiedades texturales de fosfuro de Ni soportados antes y después de reacción	61
3.3.5	Propiedades texturales de fosfuro de Mo – Ni soportados antes y después de reacción	67
3.3.6	Propiedades texturales de fosfuros de Mo – Ni soportados, antes y después de reacción.	69
3.4	Microscopia electrónica de barrido	76
3.4.1	Micrografía de fosfuro de Mo	76
3.4.2	Micrografía de fosfuros de Ni soportados	77
3.4.3	Micrografía de fosfuros de Mo – Ni soportados	77
3.5	Análisis elemental EDS	81
3.5.1	Análisis elemental (EDS) de fosfuros de molibdeno másico	81
3.5.2	Análisis elemental (EDS) de fosfuros de Ni soportados	82
3.5.3	Análisis elemental (EDS) de fosfuros de Mo – Ni soportados	85

3.6	Microscopía Electronica de Transmisión	88
3.6.1	Micro análisis de fase activa Ni – P	88
3.6.2	Mapeo elemental	89
3.6.3	Imagen de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2)	84
3.7	Actividad catalíticas	91
3.7.1	Hidrotratamiento de gasóleo pesado de vacío	91
3.7.2	Hidrodesulfuración de DBT mediante fosfuros soportados	92
	 CAPITULO IV	
	CONCLUSIONES	100
	 CAPITULO V	
	BIBLIOGRAFIA	103

ÍNDICE DE FIGURAS.

CAPITULO I.

1.1	Flujo de la oferta interna de energía	06
1.2	Consumo del sector energético	06
1.3	Producción diaria de petróleo crudo, 2006	08
1.4	Compuestos de azufre del petróleo	13
1.5	Mecanismo de reacción propuesto para HDS de DBT	14
1.6	Compuestos de nitrógeno del petróleo	15
1.7	Desarrollo a través de los años de catalizadores de HDT	16
1.8	Estructura de MoP	20
1.9	Representación de RTP del Ni ₂ P soportado en silica	24
1.10	Diagrama de fase activa en soporte a). Ni ₂ P/SiO ₂ y b). Ni ₂ P/Al ₂ O ₃	24
1.11	Estructura de fosfuro de níquel (Ni ₂ P)	27

CAPITULO II.

2.1	Microplanta de síntesis	30
2.2	Diagrama de flujo de síntesis de fosfuros máxicos y soportados	31
2.3	Esquema del sistema de reacción de HDT con GPV	38
2.4	Reactor intermitente marca Parr modelo 4522	39

CAPITULO III

3.1	Difractograma de fosfuro de Mo máxico	45
3.2	Difractogramas de NiP/SiO ₂ con relación Ni/P = 1.0 antes y después de reacción de HDS de DBT.	47
3.3	Difractogramas de NiP/SiO ₂ con relación Ni/P = 1.5 antes y después de reacción de HDS de DBT	48
3.4	Difractogramas de NiP/SiO ₂ con relación Ni/P = 2.0 antes y después de reacción de HDS de DBT	49

3.5	Difractogramas de MoNiP/SiO ₂ con relación 1:1:0.5 antes y después de reacción de HDS de DBT	50
3.6	Difractogramas de MoNiP/SiO ₂ con relación 1:1:1 antes y después de reacción de HDS de DBT	51
3.7	Difractogramas de MoNiP/SiO ₂ con relación 1:1:1 antes y después de reacción de HDS de DBT	52
3.8	Grafica de tamaño – volumen de poro de MoP másico	56
3.9	Isoterma adsorción – desorción del soporte SiO ₂	57
3.10	Gráfica de tamaño – volumen de poro de soporte SiO ₂	58
3.11	Isotermas de fosfuros de níquel con diferente relación molar	59
3.12	Tamaño – volumen de poro de NiP/SiO ₂ a diferentes relaciones molar	60
3.13	Isotermas de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.0) antes y después de reacción	61
3.14	Tamaño y volumen de poro de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.0) antes y después de reacción	62
3.15	Isotermas de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.5) antes y después de reacción	63
3.16	Tamaño y volumen de poro de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.5) antes y después de reacción	64
3.17	Isotermas de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2.0) antes y después de reacción	65
3.18	Tamaño y volumen de poro de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2.0) antes y después de reacción	66
3.19	Isotermas de fosfuros de molibdeno – níquel con diferente relación molar	67
3.20	Tamaño – volumen de poro de MoNiP/SiO ₂ a diferentes relaciones molar	68
3.21	Isotermas de MoNiP/SiO ₂ (Rel. 1:1:0.5) antes y después de reacción	69
3.22	Tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO ₂ (1:1:0.5) antes y después de reacción	70
3.23	Isotermas de MoNiP/SiO ₂ (Rel. 1:1:1.0) antes y después de reacción	71
3.24	Tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO ₂ (1:1:0.5) antes y después de reacción	72
3.25	Isotermas de MoNiP/SiO ₂ (Rel. 1:1:2.0) antes y después de 10 h de reacción	73

3.26	Tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO ₂ (1:1:2.0) antes y después de reacción	74
3.27	Imagen de MoP	76
3.28	Imagen de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.0)	77
3.29	Imagen de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.5)	77
3.30	Imagen de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2.0)	78
3.31	Imagen de MoNiP/SiO ₂ (1:1:0.5)	79
3.32	Imagen de MoNiP/SiO ₂ (1:1:1)	79
3.33	Imagen de MoNiP/SiO ₂ (1:1:2)	80
3.34	Espectro EDS acoplado a MEB de MoP	81
3.35	Espectro EDS de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1)	82
3.36	Espectro EDS de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 1.5)	83
3.37	Espectro EDS de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2)	84
3.38	Espectro EDS de MoNiP/SiO ₂ (1:1:1)	85
3.39	Espectro EDS de MoNiP/SiO ₂ (1:1:2)	86
3.40	Microanálisis elemental EDAX acoplado a MET de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2)	88
3.41	Campo claro y campo oscuro de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2)	89
3.42	Mapeo elemental de NiP/SiO ₂ (Ni/P = 2.0)	90
3.43	Mecanismo de reacción de HDS de DBT	93
3.44	Resultados de la reacción de HDS de DBT con MoNiP/SiO ₂ (1:1:0.5). En reactor intermitente a 350° C, 490 psi y 600 rpm; reactor semicontinuo a 370° C, 490 psi y 600 rpm	99

ÍNDICE DE TABLAS.

CAPITULO II

2.1	Catalizadores sintetizados	34
-----	----------------------------	----

CAPITULO III.

3.1	Tamaño de cristal de fosfuros antes y después de la reacción de HDS de DBT	54
3.2	Resultados de área específica y tamaño – volumen de poro de catalizadores antes y después de reacción	75
3.3	Resultados de análisis cuantitativo EDS de fosfuros	87
3.4	Especificaciones del gasóleo pesado de vacío (GPV)	91
3.5	Resultados de hidrotratamiento de GPV con MoP	92
3.6	Resultados de actividad catalítica y selectividad de catalizadores	94
3.7	Resultados de actividad catalítica y selectividad de fosfuros de Mo – Ni soportados	95
3.8	Resultados de actividad catalítica y selectividad de fosfuros de Mo – Ni soportados, utilizando condiciones diferentes	97

Introducción.

Los procesos de hidrotratamiento (HDT) han despertado un gran interés en los últimos años debido a la creciente necesidad de eliminar de la composición del petróleo crudo compuestos de azufre, nitrógeno y metales como el níquel y el vanadio, por otra parte, se requiere saturar moléculas insaturadas como los anillos aromáticos, todo esto como consecuencia de las nuevas regulaciones ambientales en busca de reducir la contaminación atmosférica. La remoción de este tipo de compuestos contenidos en el petróleo crudo redundará de manera positiva sobre la calidad de los combustibles además de prolongar la vida útil de los catalizadores empleados en los procesos de refinación. Por otra parte, el petróleo crudo que se está extrayendo actualmente en México presenta un elevado contenido de azufre y nitrógeno lo que hace su proceso de refinación más complicado y costoso.

La problemática antes planteada requiere del desarrollo de materiales catalíticos resistentes a las nuevas condiciones de operación que se requieren para el procesamiento del crudo que actualmente se explota. En los últimos años se han reportado la síntesis de fosfuros de metales de transición que son altamente activos en reacciones de HDS, HDN y HDO los cuales superan en actividad a los catalizadores tradicionales empleados en estos procesos, sin embargo estos catalizadores se han usado ampliamente en la HDS de moléculas modelo y realmente no se ha probado su potencial usando cargas reales de petróleo o residuos provenientes de torres de destilación atmosféricas o de vacío.

En este trabajo se reportan la síntesis de fosfuros de níquel y molibdeno máxicos y soportados en sílica, se reportan los resultados más sobresalientes de los catalizadores máxicos y soportados indicando lo relacionado con el inadecuado sistema de reacción. De los resultados de deshidrosulfuración de dibenzotiofeno se observó que los fosfuros son activos y selectivos a la ruta de desulfuración directa (DSD), sin embargo el H₂S que se genera durante

la reacción y el cual permanece en el medio de reacción utilizado actúa como un veneno de los sitios activos en la DSD, lo que explica por que los resultados de remoción y la velocidad de reacción de los fosfuros están por debajo de los valores que se obtienen con un catalizador (Ni)MoS₂/Al₂O₃ comercial.

A continuación se describe brevemente la estructuración del trabajo de tesis. En el capítulo I se presenta la situación y planteamiento del problema actual, así como una reseña de diversos trabajos de investigación en donde se hace referencia al procedimiento de síntesis, caracterización y evaluación de propiedades catalíticas de los fosfuros, así como una breve descripción del proceso de HDT y las reacciones que se verifican durante el proceso.

El capítulo II se describe el método de síntesis, las técnicas y los equipos utilizados para la caracterización de sus propiedades físico – químicas, así como las condiciones y sistemas de reacción utilizados para cuantificar el desempeño del catalizador.

En el capítulo III se presentan los resultados obtenidos y se hace un análisis de éstos correlacionando los resultados de actividad con las propiedades texturales y estructurales de los materiales.

BIBLIOGRAFIA

1. British Petroleum Statistical Review of World Energy, Junio 2005.
2. Centro Mario Molina, 2006 con base en datos de las perspectivas energéticas de SENER 2005 y factores de emisión recomendados por el IPCC.
3. Informe 2005 Secretaria de energía. <http://sie.energia.gob.mx>.
4. Elaborado con datos del BNE 2004, SENER 2005.
5. Sistema de información energética Petróleos Mexicanos. <http://sie.energia.gob.mx>.
6. PEMEX Contraloría General Corporativa, 2006. <http://www.sener.gob.mx>.
7. Datos preliminares del Balance Nacional de Energía, 1999. Secretaria de Energía.
8. “Ley de equilibrio ecológico” D.O.F. Diario Oficial de la Federación del 13 de diciembre de 1988.
9. O. Masera. 2001. Mitigating Carbon Emissions while advancing national development priorities: The case of Mexico. *Climate Change* 47: 259-282.
10. NMX-SAA-003-IMNC 1999 ISO 14001:1996. www.profepa.gob.mx.
11. DELMOND B., *Applied Catalysis B: Environmental*, **1**, 139-147, (1992).
12. Zuzaniuk V., Stinner C., Prins R. y Weber Th., Cuellar R., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143 (2002), “Transition metal phosphides: novel hydrodenitrogenation catalysts”.
13. Nagai M. “TPD and XRD studies of molybdenum nitride and its activity for hydrodenitrogenation of carbazole” *Cat. Today*. 43. 249-259 (1998).
14. Oyama S.T., Wang X., Lee Y.-K., Bando K. y Requejo F.G., “Effect of Phosphorus Content in Nickel”, *Journal of Catalysis*, 210, p. 207-217, (2002).
15. S.T Oyama, P. Clark, V. L. S. Teixeira da Silva, E. J. Lede and F. G. Requejo. *J. Phys. Chem. B*. 105, 4961 – 4966.(2001).
16. BARREDA A., “Causas y efectos del ensuciamiento y corrosión en plantas hidrodesulfuradoras y tratamiento químico integral con aditivos, Gerencia de Productos Químicos, IMP.
17. SPEIGHT J., “The Desulfuration of heavy oils and residua”, Ed Marcel Dekker, 1981, pág. 18.

18. CASTILLO M.A., Tesis de Maestría, Div. de Estudios de Posgrado e Investigación, 1987.
19. Nishioka, M.; Campbell, R. M.; Lee, M. L.; Castle, R. N.; *Fuel* 1986, 65, 270.
20. G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, J.L. Rico, *Appl. Catal. A* 266(2004)29–40.
21. B.C. Gates and H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
22. Stinner C., Prins R. y Weber Th, *Journal of Catalysis*, 202, p. 187-194, (2001), “Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as HDN Catalysts”.
23. H Topsøe., B. S. Clausen and F. E. Massoth, “Hydrotreating Catalysis-Catalysis, Catalysis Science and Technology”, J. R. Anderson and M. Boudarts, Eds., Vol. 11 Springer-Verlag, Berlin (1996) 111.
24. R.R. Chianelli, A.J. Jacobson, U.S. Patent 4,650,563 (1987) to Exxon.
25. Aronsson B., Lundström T. y Rundqvist S., “Borides, Silicides and Phosphides”, Wiley, New York (1965).
26. P. O’Connor; *Innovation: The Fuel of the Future*, Seminar on Innovation, Río de Janeiro, Brasil 2000 y 2001.
27. Plantenga, F.L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Houtert, F. van, Riley, K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K., “NEBULA: A Hydroprocessing Catalyst with Breakthrough Activity”, Akzo Nobel Catalysts Symposium ECO-MAGIC, June 2001.
28. Wang X., Clark P. y Oyama S., *Journal of Catalysis*, 208, p. 321-331, (2002), “Synthesis, Characterization and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides”.
29. Poulet O., Hubaut R., Kasztelan S. y Grimblot J., *Bull. Soc. Chim. Belg. Eur. Sec.*, 100, (11 – 12) 857 (1991).
30. Damyanova S., Spojakina A. y Vit Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 57, 1033 (1992).
31. Atasanova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachov T. y Lopez Agudo A., *Appl. Catal. A*, 161, p. 105, (1997).
32. Mangnus P.J., van Veen J.A.R., Eijsbouts S., de Beer V.H.J. y Moulijn J.A., *Appl. Catal.*, 61, p. 99, (1990).
33. S.T. Oyama, *J. Catal.* 216 (2003) 343.
34. Boudart M., Cusumano J. A. y Levy R. B. Catalytica Associates Inc., 5 Palo Alto Square, CA, (1975).

35. F. Luck, A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. IVth Workshop on hydrotreatment, Louvain-La-Neuve, 781-800, 21-2-Nov. 1991.
36. Robinson W.R.A.M., van Gestel J.N.M., Koranyi T.I., Eijsbouts S., van der Kraan A.M., van Veen J.A.R. y de Beer V.H.J., *J. Catal.*, 161, p. 539, (1996).
37. Segawa K., C. Poph, F. Kameda, K. Hocino, S. Yoshinaka. *Cat. Tod*, 39(1997), 21-32.
38. López Agudo M. P. Borque, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, Catalytic Activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition. *App. Cat. A: General* 180 (1999), 53-61.
39. Stinner C., Prins R. y Weber Th., *J. Catal.*, 191, p. 438, (2000).
40. Paolo Burattin, Michel Che, and Catherine Louis. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10482 - 10489.
41. Li W., Dhandapani B. y Oyama S.T., *Chem. Lett.*, 3, 207, (1998).
42. Clark P., Li W. y Oyama S.T., *Journal of Catalysis*, 200, p. 140-147, (2001), "Synthesis and Activity of a New Catalyst for Hydroprocessing: Tungsten Phosphide".
43. S. T. Oyama, X. Wang, Y. K. Lee, K. Bando, F. G. Requejo. *Journal of Catálisis* 210 (2002) 207 – 217.
44. Stinner C., Tang Z., Haouas M., Weber Th. y Prins R., *Journal of Catalysis*, 208, p. 456-466, (2002), "Preparation and ³¹P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica".
45. Tamás I. Korányi "Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in thiophene hydrodesulfurization" *App. Cat. A: General*, Vol. 239 (2003), Pag. 253-267.
46. M. S. Rana, S. K. Maity, J. Ancheyta, G. Murali Dhar and T. S. R. Prasada. *App. Cat. A: General* 253, 165 – 176 (2003).
47. R. M. Leite, V. Teixeira da Silva, J. L. Zotin, M. D. Appay, J. M. Manoll, G. Dejege-Mayadassou. XVIII Simp. Iberoamericano de cat. (2004) 119 – 124.
48. S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K Lee, and W.-J. Chun. *Journal of Cat.* 221 (2004) 263 – 273.
49. Stephanie J. Sawhill, Kathryn A. Layman, Daniel R. Van Wyk, Mark H. Engelhard, Chongmin Wang, Mark E. Bussell, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 300–313.
50. Yuying Shu, Yong-Kull Lee, S. Ted Oyama. *Journal of Catalysis* 236(2005) 112 – 121.

51. Masatoshi Nagai, Tomokazu Fukiage, Soji Kuriata. *Catalysis Today* 106 (2005) 201-205.
52. Shaofeng Yang, Changhai Liang, Roel Prins. "A novel approach to synthesizing highly active Ni₂P/SiO₂ hydrotreating catalysts" *Journal of Catalysis* 237(2006) 118-130.
53. H. P. Klug, Leory E. Alexander. "X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials"; John Wiley & Sons, Inc. 1954, 1st edition, pp. 687 – 690.
54. V. Rabarihoela – Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl. *Applied Catalysis A: General* 306(2006) 34 – 44.
55. T. Katabe, Y. A. Oyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. H. Soya, Q Zhang. *Applied Catal. A General* 209(2001).
56. Yong-Kul Lee, S. Ted Oyama. "Bifunctional nature of a SiO₂-supported Ni₂P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 367-389.
57. G. Alonso, G. Berhault, A. Aguilar, V. Collins, C. Ornelas, S. Fuentes, R.R. Chianelli, J. *Catal.* 208 (2002) 359–369.
58. L. R. Elliard-Pérez, J. G. Sandoval-Robles, J. M. Domínguez-Esquivel, R. García-Alamilla, J. A. Melo-Banda y J. Ancheyta. "Hidrodesulfuración de una carga real (GPV) con fosfuros bimetálicos soportados en sílica". *Rev. Mexicana de Ingeniería Química Volumen 5, número 3, 2006.*
59. J. A. Melo-Banda, J. M. Domínguez and G. Sandoval-Robles, *Catalysis Today*, Volume 65, Issues 2-4, 20 February 2001, Pages 279-284.
60. J. Espino, L. Alvarez, C. Ornelas, J.L. Rico, S. Fuentes, G. Berhault, G. Alonso, *Catal. Lett.* 90 (2003) 71–80.
61. Iwamoto, R., and Grimblot, J., *Adv. Catal.* **44**, 417 (1999).
62. Morales, A., Ramirez de Agudelo, M. M., and Hernandez, F., *Appl. Catal.* **41**, 261 (1988).
63. Gishti, K., Iannibello, A., Marengo, S., Morelli, G., and Tittarelli, P., *Appl. Catal.* **12**, 381 (1984).
64. Paolo Burattin,† Michel Che,‡ and Catherine Louis* "Metal Particle Size in Ni/SiO₂: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support" *J. Phys. Chem. B*, **103** (30), 6171 -6178, 1999.
65. V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.* 219 (2003) 85.

-
66. S.J. Sawhill, D. C. Phillips, M. E. Bussell, *J. Catal.* 215 (2003) 208.
 67. General Electric, Res. And Devel. Materials Charac. Operation, Schenectady, New York, USA, Private Communication, (1963).
 68. Sato., *Journal Mineral.* 4, 215 (1964).
 69. JCPDS Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 2000.
 70. Calvert, L., Nacional Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid, (1977).
 71. P.A. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* 218 (2003) 78.
 72. P. Zeuthen, P. Blom, B. Muegee, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 68 (1991) 117.

1.0 Antecedentes.

1.1 Situación actual.

En México los recursos energéticos de origen fósil son de gran importancia, ubicándolo como el 6° país productor y en el 16° posición en reservas probadas de petróleo.^[1] A pesar de que cuenta con fuentes de energía renovables considerables, los combustibles fósiles han sido, y continuarán siendo durante los próximos años, la principal fuente energética del país, la cual generó el 2004, alrededor de 360 millones de toneladas de CO₂.^[2]

En nuestro país el petróleo se destina principalmente a dos tipos de sectores productivos, el sector energético y los de consumo final. En la Figura 1.1 se presenta en forma de diagrama de flujo la forma como se abastece la demanda interna de energía en el país, en donde se marca con signo positivo (+) y negativo (-) las entradas y salidas respectivamente de energéticos, el cual se elaboró con datos de la secretaria de energía (SENER) 2005. El petróleo y otros recursos naturales destinado al sector energético se transforman principalmente en las refinerías, plantas procesadoras de gas natural y centrales eléctricas obteniendo los productos adecuados para el consumo de automotores, maquinaria ligera y pesada además de electricidad, etc.

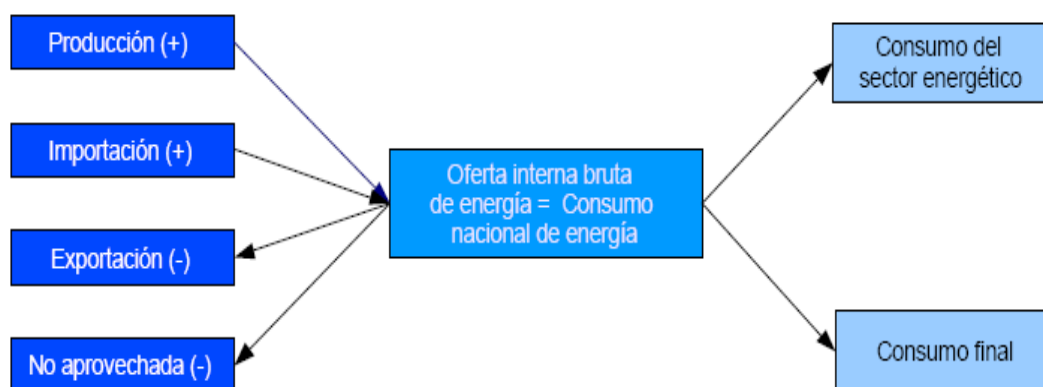


Figura 1.1 Flujo de la oferta interna de energía ^[3].

En la figura 1.2 se esquematiza como está distribuido el sector energético en el país, el cual consta de dos partes: el sector petrolero, que involucra la extracción, transporte, transformación–tratamiento, almacenamiento y distribución de los recursos fósiles (petróleo y gas natural), manejado casi en su totalidad por la empresa paraestatal Petróleos Mexicanos (PEMEX), por otra parte, la comisión federal de electricidad (CFE), es la responsable de la generación y distribución de electricidad.

Los sectores demandantes de energía en México están constituidos principalmente por el transporte, el industrial, el residencial, el comercial y en menor escala, el agrícola.

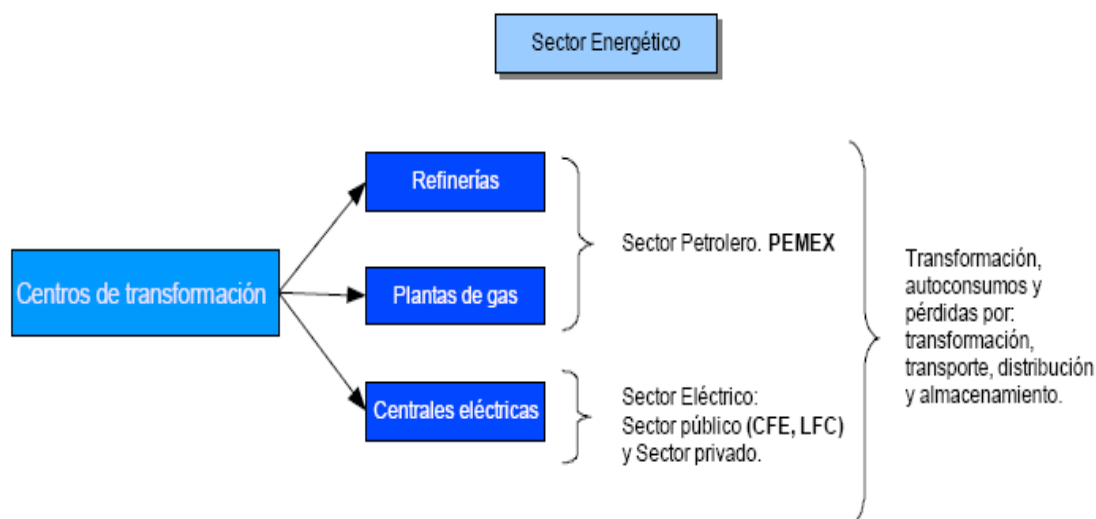


Figura 1.2. Consumo del sector energético ^[4].

1.2 PEMEX-Refinación.

La industria de refinación de petróleo involucra una serie de procesos físicos y químicos a los que se somete el petróleo crudo para obtener de él, por destilación y transformación química, los diversos hidrocarburos o las familias de hidrocarburos que son necesarios para mover la industria química del país así como el transporte en sus diversas variantes. En la figura 1.3 se muestra la producción diaria de petróleo crudo reportado por la

SENER en 2006. La información cubre el periodo comprendido entre enero y octubre del 2006, e incluye los distintos tipos de petróleo crudo que se extraen en el país.

El petróleo crudo se separa en fracciones que, después de un procesamiento adicional, dará origen a los productos que se venden en el mercado como gas LP, gasolina, diesel, turbosina y combustóleo, así como la nafta especial para la producción de petroquímicos.

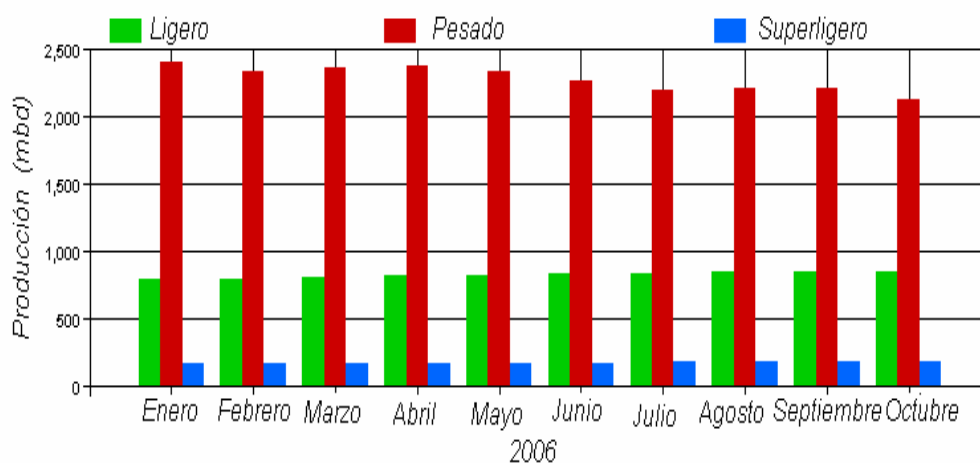


Figura 1.3. Producción diaria de petróleo crudo, 2006 ^[5].

Dentro de los diversos tipos de crudos extraídos en México, el crudo Maya representa el 43 por ciento de las reservas totales de aceite y se caracteriza principalmente por su alta viscosidad y elevado contenido de azufre, metales, por lo cual presenta un bajo rendimiento de fracciones ligeras. La necesidad de desarrollar materiales catalíticos con características específicas, que resistan las severas condiciones de operación así como el alto contenido de venenos catalíticos y efectúen la eliminación de los compuestos de azufre, nitrógeno y aromáticos en el proceso de hidrotratamiento (HDT), es más evidente y necesaria si se considera que la proporción de crudo Maya en la mezcla de crudos ha procesar en las refinerías aumentará en los próximos años hasta un 58 por ciento.^[6]

México depende en gran medida de los combustibles fósiles – en 1998 la oferta de energía primaria interna consistió en un 82.4 por ciento para hidrocarburos, y en un 4.3 por ciento para el carbón - debido a su menor costo en relación con otras fuentes energéticas y a la garantía de su suministro, la disponibilidad de reservas probadas y las reservas potenciales no permite prever que esta dependencia sufra cambios radicales en el futuro mediano, aun cuando satisfacer su demanda signifique para la industria petrolera un gran reto.^[7]

El crecimiento de esta industria se ha fortalecido en las seis últimas décadas con la ampliación y mejoramiento de sus instalaciones. Durante mucho tiempo la industria petrolera en México desarrolló sus actividades de extracción y transformación de hidrocarburos de acuerdo con prácticas usuales en la industria internacional y sin la supervisión de un marco regulatorio ambiental. En 1988 fue promulgada la primera Ley del Equilibrio Ecológico ^[8]. Con ella se inició una ardua labor para mantener dentro de los niveles permisibles las emisiones y descargas de contaminantes, la generación de residuos y la remediación de los sitios contaminados, asociados con la actividad petrolera. Aún existen importantes rezagos en la legislación ambiental para establecer normas y/o estándares de emisión para los múltiples contaminantes que genera este tipo de industria. Por otra parte, la política de globalización que está promoviéndose en los últimos años considera que las normas y regulaciones ambientales cada vez serán más estrictas. Esta situación obligará a las empresas a corregir, controlar y operar sus procesos bajo procedimientos de operación más severos los cuales les permitan mantenerse dentro de los límites establecidos por las normas ambientales. Las principales emisiones contaminantes sujetas a control rigurosos son las emisiones a la atmósfera de dióxido de carbono (CO₂), dióxido de azufre (SO₂), óxidos de nitrógeno (NO_x), partículas suspendidas totales (PST), partículas de fracción respirable (PM-10 y PM-2.5) y compuestos orgánicos volátiles (COV).^[9]

Esto sin lugar a dudas indica la tendencia a seguir en los próximos años en relación con la calidad de los combustibles, limitando su contenido de azufre, nitrógeno y otros compuestos tóxicos. Por otra parte se promoverán en mayor extensión los estudios enfocados al desarrollo

de celdas de combustible para vehículos que utilizan combustibles alternos como gas natural, hidrógeno, etanol, metanol, entre otros.

Uno de los mayores retos que enfrentará PEMEX en un futuro inmediato, al igual que otras empresas petroleras, será disponer de la capacidad tecnológica para que los combustibles líquidos y gaseosos cuenten con las especificaciones técnicas y de calidad que la legislación ambiental les demande. No sólo se exigirá una mayor calidad en los productos petrolíferos, sino que se obligará a elaborarlos por medio de sistemas de producción limpios. Para garantizar este compromiso, la ISO (International Standard Organization) anunció en septiembre de 1996 la integración de la norma ISO 14001, en la cual se establecen los lineamientos para desarrollar productos con un alto grado de calidad y ecológicamente sustentables, con el máximo aprovechamiento de los materiales y recursos dentro de sus procesos. La certificación en esta norma significa mayor competitividad a escala mundial, un mejor desempeño industrial y ahorros económicos.^[10]

Por otra parte, en el futuro, la industria de la refinación del petróleo, como muchas otras, estará sujeta a modificaciones importantes impulsadas, principalmente, por las necesidades del mercado y por los avances científicos y tecnológicos que se incorporarán para hacerla más eficiente, rentable, segura y limpia. Para las instituciones de investigación, es esencial contar con una visión panorámica que, a partir de la situación actual, le permita vislumbrar los escenarios, el ambiente en el que se desarrollará la industria, la visión que se tendrá del negocio y en forma relevante, los retos tecnológicos que deberán enfrentarse en un futuro no muy lejano.

La industria automotriz es, sin duda la que tiene mayor demanda por los energéticos derivados del petróleo; el aumento en el número de automóviles en el mundo hace prever un crecimiento sostenido de la demanda en este sector. Por la misma razón, esta industria es la que mayor impacto genera en el ambiente, y es de la que surge mayor preocupación y presión social. Las emisiones generadas tanto por la producción como por el consumo de combustibles son la causa principal de contaminación del aire, y se denominan emisiones fijas cuando se

presentan en los sitios del procesamiento y en las estaciones de servicio, así como emisiones de tipo móvil cuando se refiere a los gases generados y emitidos a la atmósfera en los motores.^[11] Las emisiones de este tipo de gases provienen principalmente del uso de combustibles en los cuales se encuentran presentes átomos de azufre, nitrógeno y oxígeno, al ser utilizados en un proceso de combustión se deriva la emisión de los contaminantes antes mencionados. Por lo tanto, en el sector energético y del transporte, es donde se debe profundizar el análisis para la identificación de oportunidades enfocadas a reducir las emisiones.

La preocupación por el medio ambiente y la disminución gradual de las reservas de crudo ligero en curso de México, han causado que los procesos de HDT adquieran mayor importancia, la conversión se realiza en un reactor químico con catalizadores bimetálicos. El sistema catalítico empleado actualmente es una combinación de sulfuros de Co–Mo, Ni–Mo, Co–W ó Ni–W soportados sobre γ -alúmina halogenada y zeolitas.

Estudios recientes reportan que materiales cerámicos, como los carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición poseen alta resistencia a los venenos catalíticos y por su carácter cerámico soportan las condiciones severas de los procesos de HDT sin modificar notablemente sus propiedades.^[12,13] Estos materiales al parecer son sumamente activos en reacciones de hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación (HDN) en especial cuando su actividad se evalúa con mezclas o moléculas modelo. Oyama y cols.,^[14,15] han reportado en los últimos años la síntesis de fosfuros de níquel así como su evaluación catalítica en reacciones de HDS y HDN utilizando moléculas modelo. Con este tipo de cargas ha reportado conversiones muy altas en especial en la HDS de dibenzotiofeno (DBT). Manteniendo el catalizador su actividad durante más 90 horas sin sufrir cambios importantes.

En esta tesis se reporta la síntesis, caracterización y evaluación en reacción del MoP, NiP/SiO₂ y MoNiP/SiO₂. El MoP presenta fase hexagonal cristalina, con baja área específica y con diámetro de poro que cae en rango de microporos, lo cual se manifiesta en la baja eliminación de S en HDT de GPV. En el caso de los fosfuros soportados, se obtuvieron las fases hexagonales de Ni₂P y MoNiP en los 6 catalizadores, únicamente en el MoNiP/SiO₂ con

mayor contenido de P se obtuvo la fase hexagonal del MoP. Los fosfuros fueron evaluados en la reacción de HDS de DBT mostrando mayor selectividad en la ruta de DSD, los materiales presentaron baja actividad debido a que la cantidad de fase activa presente es mínima, la presencia del H_2S que se genera en el transcurso de la reacción inhibe principalmente los sitios activos de DSD.

1.3. Hidrotratamiento.

1.3.1 Reacción de hidrotratamiento con carga real.

El proceso más usado para el mejoramiento de la calidad de los combustibles en lo relativo a su contenido de S es el HDT, al que se someten los gasóleos primarios, gasóleos de vacío, productos de desintegración, así como las fracciones obtenidas en las plantas de hidrodesintegración, ya que es necesario contar con cargas que contengan una menor concentración de azufre y nitrógeno. El nitrógeno se transforma en amoníaco y ácido cianhídrico y los compuestos de azufre se transforman en ácido sulfhídrico, lo cual provoca un severo ataque al metal del cual están constituidos los diversos equipos necesarios para llevar a cabo el procesamiento de estas cargas ^[16].

El HDT incluye a un grupo de procesos de refinería que se han utilizado en la industria a lo largo de más de 50 años, el cual puede ser dividido en procesos de hidrorefinación o de purificación y en procesos de hidroconversión. Los procesos de hidrorefinación se enfocan a la eliminación de heteroátomos (S, N, O, V). Las reacciones que se efectúan son: HDS, HDN, HDO e hidrodesmetalización (HDM). En los procesos de hidroconversión suceden reacciones del tipo: hidrodesintegración (HC), HID e hidrodesaromatización (HDA). ^[17]

1.3.2 Hidrodesulfuración.

Al proceso de HDS, se le denomina de esta manera por estar basado en el uso de hidrógeno, que reacciona con los compuestos de azufre presentes en los hidrocarburos, con la finalidad de removerlo, convirtiéndolo en un proceso posterior en azufre elemental. En este proceso ocurren reacciones adicionales que permiten complementar el tratamiento al eliminar también compuestos nitrogenados, convertir las olefinas en compuestos saturados y reducir el contenido de aromáticos. El HDT requiere de altas presiones y temperaturas, y la conversión se realiza en un reactor químico con un catalizador de HDT.

En las reacciones involucradas en el proceso de HDS, se realiza la ruptura del enlace C-S así como la saturación de la molécula. La reacción de eliminación del S es una de las etapas más importantes, así como de mayor interés en el HDT del petróleo ^[18]. Estas reacciones se llevan a cabo en presencia del hidrógeno con la finalidad de formar el H₂S, a partir de una saturación parcial de los compuestos que contienen azufre.

Las diversas estructuras químicas en que se encuentra el S presente en el petróleo se reportan en la figura 1.4. Los compuestos de S más refractarios estudiados en reacciones modelo son principalmente el DBT y 4,6 dimetil DBT.

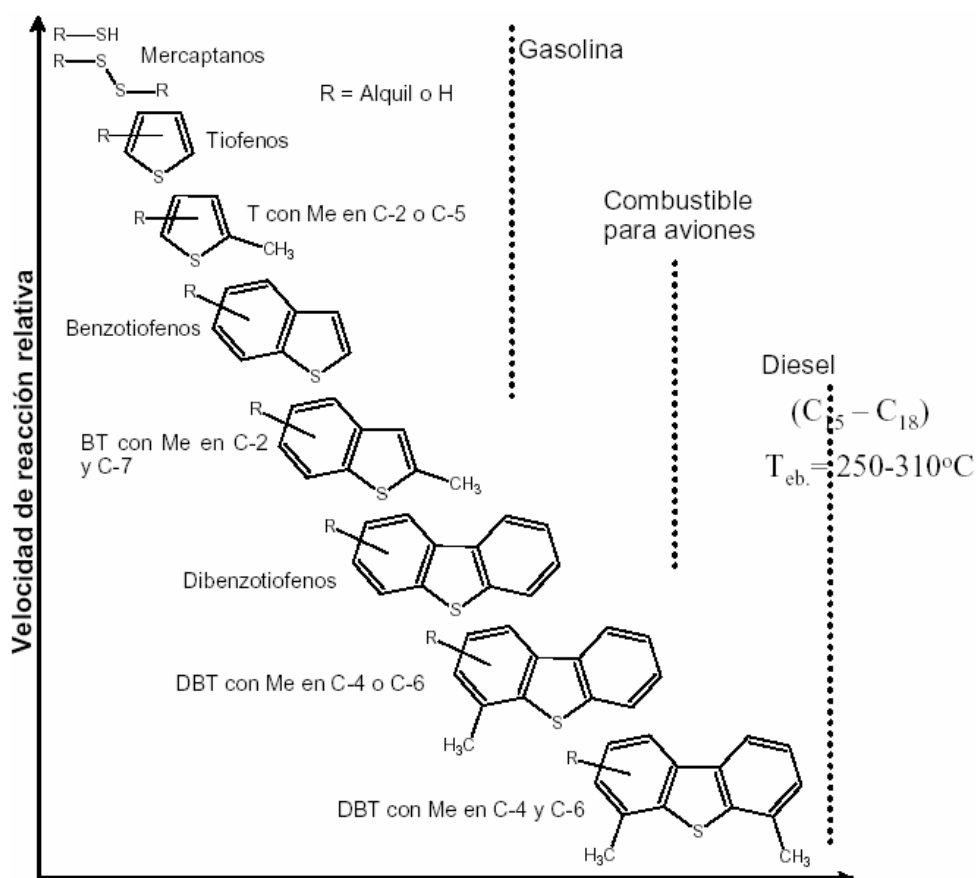


Figura 1.4. Compuestos de azufre del petróleo. ^[19]

1.3.2.1 Reacción de HDS de DBT.

La reacción de HDS de DBT ha sido extensamente estudiada y esta considerada como una reacción modelo, en la cual se puede evaluar el funcionamiento de un catalizador a diferentes concentraciones de DBT simulando el contenido de las cargas reales y determinando la actividad de la fase activa ^[20]. Las condiciones de operación en la reacción son similares a las utilizadas a nivel industrial. El mecanismo de reacción propuesto para esta reacción se muestra en la figura 1.5.

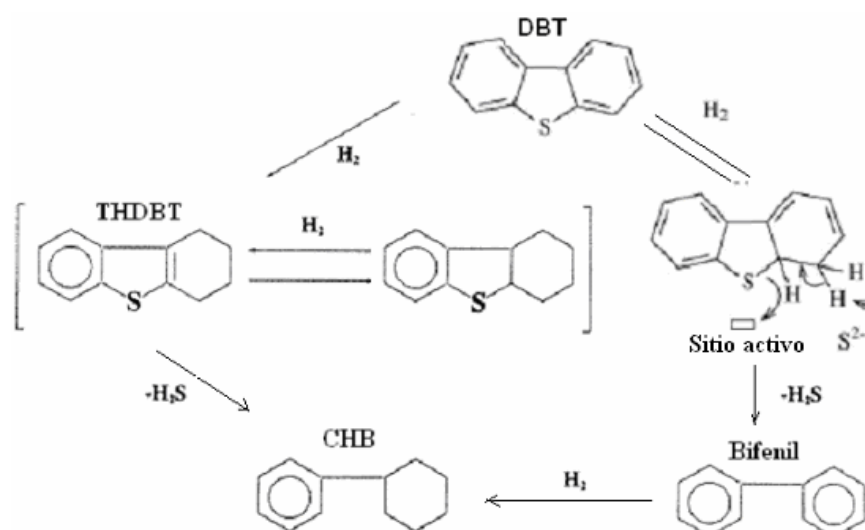


Figura 1.5. Mecanismo de reacción propuesto para HDS de DBT ^[21].

1.3.3 Hidrodesnitrogenación.

Los compuestos de nitrógeno se presentan en forma de piridinas, quinoles, carbazoles, indoles, etc. La eliminación de nitrógeno es de suma importancia para las corrientes que van hacia otros procesos de refinación, en particular la carga al proceso de reformación y desintegración catalítica, ya que sí poseen un alto contenido de nitrógeno, puede llegar a depositarse sobre la superficie del catalizador de FCC y causar su envenenamiento, lo que trae como consecuencia la desactivación y la consecuente disminución de la actividad de las reacciones de HDS y HDN. Las diversas estructuras químicas en que se encuentra el nitrógeno en el petróleo se presentan en la figura 1.6.

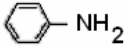







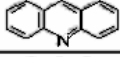
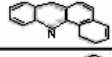

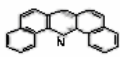
Compuestos	Formula.	Estructura.
Anilina	$C_6H_5NH_2$	
Pentilamina	$C_5H_{11}NH_2$	
Pirrol.	C_4H_5N	
Indol.	C_8H_7N	
Carbasol.	$C_{12}H_9N$	
Piridina.	C_5H_5N	
Quinolina.	C_9H_7N	
Indolina.	C_8H_9N	
Acridina.	$C_{13}H_9N$	
Benz(a)acridina.	$C_{17}H_{11}N$	
Benz (a) acridina.	$C_{17}H_{11}N$	
Diben(c,h) acridina	$C_{21}H_{23}N$	

Figura 1.6. Compuestos de nitrógeno del petróleo. ^[19]

1.3.4 Catalizadores para hidrotratamiento.

Los sulfuros de molibdeno, tungsteno incluyendo cobalto y níquel como promotores, soportados en gamma alúmina ($\gamma - Al_2O_3$) son ampliamente usados como catalizadores para remover azufre y nitrógeno de fracciones de petróleo. Sin embargo, las futuras legislaciones ambientales más estrictas exigirán mejoras significativas en la actividad de estos catalizadores. Además de los sulfuros, se ha probado que los carburos, nitruros y fosfuros de metales de transición son catalizadores activos en reacciones de HDT^[22].

La HDS de DBT a sido estudiada extensivamente como una reacción modelo.^[23] Los estudios de la reacción de HDS a escala laboratorio generalmente se realizan en reactor intermitente.^[24] En la figura 1.4 se observa un grafico donde se muestra el desarrollo de catalizadores para hidrotratamiento a partir de 1955 hasta el 2005. La formulación de los catalizadores contiene sulfuros de metales de transición combinando entre sí, específicamente los sulfuros de níquel, cobalto, molibdeno y tungsteno, soportados generalmente en alúmina, $\gamma-Al_2O_3$, aunque se han utilizado otros soportes como sílice, sílice-alúmina, materiales arcillosos, óxidos metálicos y zeolitas^[25].

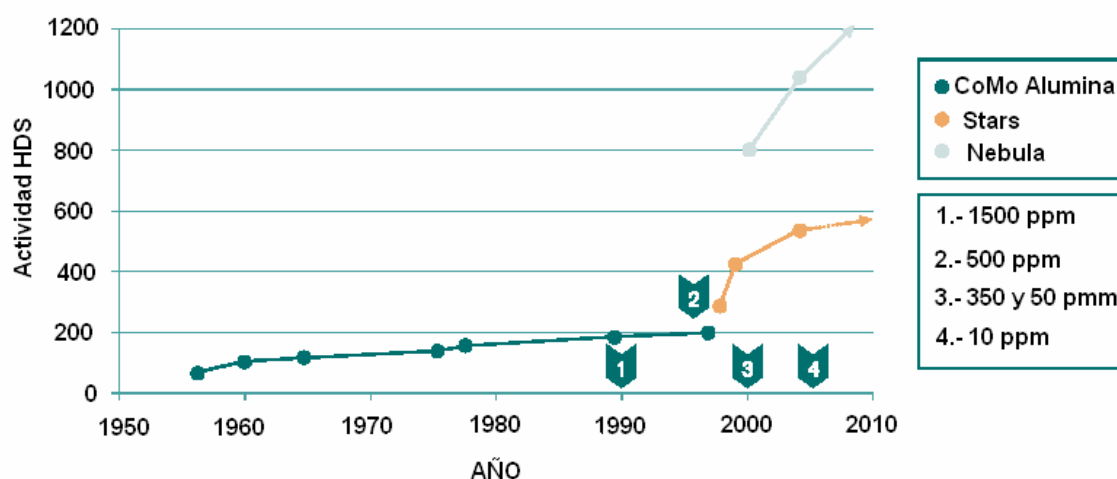


Figura 1.7. Desarrollo a través de los años de catalizadores de HDT.^[26]

Exxon Mobil/Akzo Nobel desarrollaron un nuevo catalizador el cual puede ser empleado en las unidades de media hasta alta presión de HDT. Este material muestra un desempeño superior a los materiales precedentes, designado con el nombre de NEBULA-1 [27]. Este catalizador representa el mayor avance obtenido en actividad por los catalizadores de HDT hasta la fecha, el cual presenta hasta 3 veces más actividad que los catalizadores convencionales (STARS), obteniendo diesel con contenidos menores a 10 ppm de azufre y disminución de aromáticos.

Los nitruros, carburos y fosfuros así como sus oxicompuestos, se han aplicado a gran número de reacciones; los cuales son muy activos en los procesos de HDT (HDS, HDN, HDO) principalmente para la remoción de S y N^[28] en fracciones del petróleo, proceso Fisher-Tropsch, síntesis de amonio, hidrólisis de etano, hidrogenación de CO y olefinas así como en la reformación e hidrogenólisis de hidrocarburos [29].

1.3.5 Fosfuros de metales de transición.

Los fosfuros de metales de transición tienen un intervalo muy amplio de propiedades físicas y químicas. Los fosfuros pueden ser clasificados según la estequiometría: fosfuros ricos en metal ($M/P > 1$), monofosfuros ($M/P = 1$) y fosfuros ricos en fósforo ($M/P < 1$), los cuales son térmicos y químicamente inestables, las aplicaciones frecuentes son reportadas en fosfuros con una proporción $M/P \geq 1$. Mientras que los fosfuros ricos en metal y los monofosfuros son sustancias duras, sólida con estabilidad térmica, conductividad térmica y eléctrica altas. Por lo que los fosfuros de metales de transición utilizados en el revestimiento refractario protectorio en lámparas eléctricas, como barreras de oxígeno en los capacitores y en revestimientos resistentes al uso y la corrosión [30].

El fósforo se halla aproximadamente en 0.2% en la corteza y la atmósfera terrestre, encontrándose en la naturaleza bajo la forma de fosfatos y considerándose un promotor catalítico, ya que este actúa en forma sinérgica con el metal activo, permitiendo incrementar la

selectividad de una reacción en especial. Se ha reportado que su principal función es mejorar la dispersión del metal activo ^[31].

Estudios recientes sobre fosfuros han demostrado que estos materiales en reacciones de moléculas modelo tienen conversiones superiores a las encontradas en los carburos, nitruros y sulfuros, comparándolos a las mismas condiciones de reacción ^[32]. Por otro lado, se ha reportado que los fosfuros de metales de transición son una nueva clase de catalizadores que poseen elevada actividad en HDS y HDN. Entre los fosfuros más estudiados, se encuentran los de molibdeno y tungsteno los cuales son mas activos que los sulfuros en HDN, considerando el Fe₂P, CoP y Co₂P de actividad moderada, mientras que el Ni₂P tiene elevada actividad especialmente en la HDN ^[33].

Boudart y col., en 1975 llevaron a cabo un breve análisis termodinámico de la estabilidad potencial de los fosfuros en H₂S encontrando que este grupo de materiales son potencialmente estables y resistentes al azufre ^[34]. Sin embargo, a pesar de esta propiedad los fosfuros de metales de transición han recibido poca atención en el campo de la catálisis, esto, debido a que no se ha conseguido desarrollar un método sintético que produzca materiales con elevada área específica ^[22].

Luck F. y col., ^[35] estudiaron el comportamiento del TiO₂ como soporte alternativo a la γ -Al₂O₃, mostrando un comportamiento excepcional, un mayor potencial en la actividad de reacciones de HDS, HID, HDN e hidrodemetalización (HDM), con un costo semejante en la preparación del catalizador. Las desventajas que presenta en comparación con la alúmina son: menor área superficial, mayor costo por unidad de volumen, mala resistencia mecánica y menor regenerabilidad.

A pesar de la gran cantidad de estudios que analizan el efecto del fósforo como promotor, sólo recientemente los compuestos de fósforo en la forma de fosfuros han sido examinados en el campo de HDT.

Robinson y col., ^[36] prepararon por método RTP el Co₂P y Ni₂P soportados en sílica, alúmina y carbón reportando que el carbón y la sílica fueron los mejores soportes. Mostraron

además, que el Ni₂P y el Co₂P están formados del fosfato del metal respectivo bajo condiciones reductivas, y que fueron catalizadores activos en la HDN de quinolina aún en presencia de S, en particular el Ni₂P.

Segawa y col.,^[37] prepararon soportes de Al₂O₃-TiO₂ con diferentes relaciones en peso de TiO₂ por el método de deposición química de vapor (CVD). Las áreas específicas obtenidas mediante este método son comparables a la de la γ -Al₂O₃, además se obtuvo una gran dispersión del TiO₂ sobre la superficie de la Al₂O₃. Estos soportes fueron impregnados con Mo y NiMo y se evaluaron en HDS de DBT y derivados metílicos de DBT. La conversión obtenida sobre los catalizadores soportados en Al₂O₃ - TiO₂, en particular para la HDS de 4-metil DBT y 4,6-dimetil DBT, fue mucho más elevada que la obtenida sobre materiales soportados en alúmina. En contraste, en el caso de las pruebas de tiofeno, el catalizador soportado en alúmina pura resulto relativamente más activo que los catalizadores soportados en óxidos mixtos, esto nos indica la influencia de las características del soporte al interaccionar con la fase activa e indica que para reacciones con compuestos complejos se comporta mejor los óxidos mixtos lo cual se corrobora en un estudio posterior realizado por López Agudo y col.^[38], en donde estudiaron el efecto de la composición de óxidos mixtos Al₂O₃-TiO₂ utilizando como soporte catalítico de molibdeno en la HDS de gasóleo, en donde encontraron que la actividad intrínseca para la HDS se incrementó significativamente con el aumento de la cantidad de TiO₂. Estos resultados sugieren que el incremento en la actividad fue debido a la mejora en la reducción y sulfuración del Mo sobre TiO₂. En el caso del HDS del gasóleo la actividad aumentó con el contenido de TiO₂ y se observaron grandes diferencias entre los catalizadores soportados en alúmina pura y titania pura.

Stinner y col.,^[39] prepararon un MoP másico a partir de una solución acuosa de (NH₄)₆Mo₇O₂₄ · 4H₂O y (NH₄)₂HPO₄ la cual precipitaron, calcinaron y redujeron en hidrógeno a 923 K por el método RTP. Mediante espectroscopia Raman determinaron que la solución contenía aniones MoO₄⁻², HPO₄⁻² y P₂Mo₅O₂₃⁻⁶. En la figura 1.8 se presenta la estructura cristalina del MoP reportada, en donde observan que todos los átomos de molibdeno presentan un arreglo prismático – triangular unidos a 6 átomos de fósforo.

El fosforo de molibdeno lo evaluaron en la reacción de HDN de o-propilanilina a 643 K y 3.0 MPa observando una mayor actividad del MoP en comparación con el MoS₂/ γ -Al₂O₃ con una selectividad similar al MoS₂ promovido con Ni.

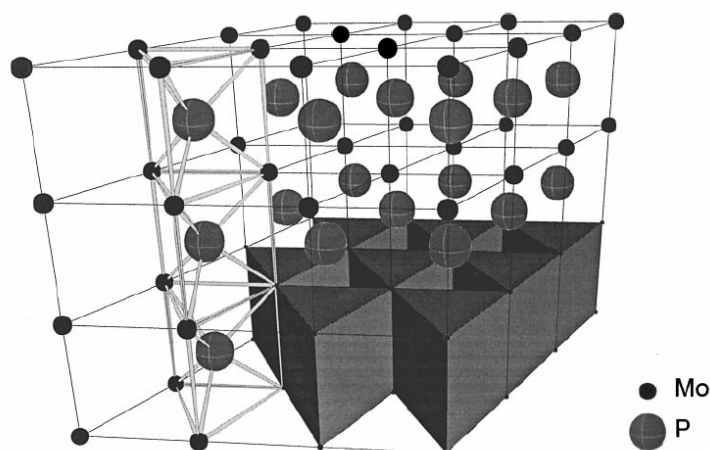


Figura 1.8 Estructura de MoP. ^[39]

Paolo Burattin y col., ^[40] estudiaron la influencia de los parámetros que se utilizan en la RTP del óxido de níquel soportado en SiO₂ con 24% en peso de Ni, utilizando el método de deposición por precipitación. Se destacó del estudio que el uso de un flujo elevado de H₂ se evitó la sinterización del óxido de níquel al tener mejor difusión el agua generada durante la reducción.

Stinner y col., ^[22] sintetizaron fosfuros de metales de transición mediante RTP de la mezcla de los precursores compuestos por el óxido del metal y fosfato, utilizando un flujo de hidrógeno. Los materiales obtenidos fueron evaluados en la HDN de o-propilanilina a 643 K y 3 MPa. Todos los catalizadores mostraron actividad y la selectividad de productos similar a la que presentan los catalizadores con base en sulfuros. Basándose en el área específica obtenida para cada catalizador y haciendo un estimado de la actividad intrínseca de los diferentes fosfuros se determinó que el MoP fue el catalizador más activo, de igual forma otros autores como Li y Col. ^[41,42] reportaron los primeros estudios en fosfuros de Mo y W, con los cuales

obtuvieron buena actividad para HDS y HDN de 67% y 58% de conversión para los fosfuros de tungsteno respectivamente. Posteriormente se continua el desarrollo e investigación de estos materiales para su aplicación en reacciones de HDN y HDS con moléculas modelo, Zuzaniuk y col.,^[12] además de preparar fosfuros de metales de transición másicos mediante el método de RTP, también sintetizaron el Ni₂P soportado en SiO₂. Los materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X y espectroscopia MAS NMR. Determinando que para obtener Ni₂P másico es necesario que la relación Ni y P sea de 2 y observando la influencia del soporte en el proceso de reducción, ya que de presentarse un exceso de fosfato en el material este se introdujo en el soporte SiO₂ obteniéndose Ni₂P en la superficie, un trabajo completo y enfocado a determinar la influencia del contenido de P en la síntesis del Ni₂P/SiO₂ lo realizo Oyama y col.,^[43] en el cual sintetizaron Ni₂P/SiO₂ variando la relación molar (Ni:P) desde 3:1, 2:1, 3:2, 1:1, 1:1.8, 1:2, 1:2.2 y 1:3. Evaluaron la reducción del material, registrando el desprendimiento de H₂O y PH₃ a 800 K para los materiales con mayor contenido de P (1:1, 1:2 y 1:3) y para los materiales con bajo contenido de P la reducción fue más complicada, presentando transformación del precursor en 2 o más rangos de temperatura. Se observó que el contenido de fósforo tiene efecto sobre la estructura y actividad del NiP/SiO₂, el catalizador con una relación molar inicial de Ni/P \approx 1/2 (Relación final, Ni/P = 1/0.5) es el que presenta mejor actividad con 100% de conversión en HDS y 81% en HDN. En la superficie del material se detectó una fase activa de fosfosulfuro, la cual favorece la reacción de HDS y es menos activa para HDN. No se observó desactivación a las 90 horas en HDS y sólo una ligera desactivación en HDN.

Stinner y col.,^[44] sintetizaron fosfuros de níquel másicos y soportados por RTP con flujo de hidrogeno a 823 y 1023 K respectivamente. Se observó que la velocidad de flujo del agente reductor tuvo un efecto importante sobre la formación del fosfuro, destacando que la reducción de NiO comenzó alrededor de los 600 K y la reducción de los fosfatos se llevó a cabo a temperaturas más elevadas debido a que el enlace P – O fue más estable y por tanto se requirió de una temperatura de 823 K, de igual manera Wang y col.,^[28] sintetizaron fosfuros de Ni, Fe y Co másicos y soportados en SiO₂, los cuales evaluaron en el HDT de una carga modelo (quinolina, DBT, benzofurano, tetralina y tetradecano); obtuvieron que el Ni₂P/SiO₂

tuvo mejor actividad que los otros fosfuros preparados en este trabajo. Comparando la actividad del Ni₂P/SiO₂ con un catalizador comercial Ni-Mo-S/γ-Al₂O₃, el fosfuro fue más activo en HDS (90 vs 76%) pero presentó una más baja actividad para HDN (14 vs 38%).

Tamás Korányi ^[45] (2003) sintetizó catalizadores de níquel (cobalto) – fosfuros y sulfuros soportados en SiO₂, los cuales fueron evaluados en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica y en HDS de gasóleo, observando que el Ni₂P/SiO₂ es el material que exhibió mayor actividad en HDS de tiofeno y la baja área específica presentada por algunos materiales fue la causa de inactividad o poca actividad para la reacción de HDS de gasóleo.

M. S. Rana y col., ^[46] sintetizaron sulfuros de cobalto – molibdeno y níquel – molibdeno, utilizando como soporte óxidos mixtos (TiO₂ – SiO₂), los cuales fueron evaluados en un micro-reactor a 400° C y presión atmosférica en HDS de tiofeno y en la reacción de HID de 1-ciclohexeno. Para determinar la influencia del soporte se caracterizó mediante adsorción física de nitrógeno (BET), difracción de rayos X y quimisorción de CO. En estos materiales se observó una gran influencia de la composición y naturaleza del soporte con los sulfuros del catalizador sintetizado. La máxima actividad la presentó el material con una carga de 8% en peso de Mo, observándose una disminución de la actividad al disminuir las vacancias de aniones. Aun cuando el soporte presentó una pobre dispersión de la fase activa en la superficie del material debido a la incorporación del TiO₂, en contraparte la presencia del TiO₂ desempeñó un rol importante debido a la actividad intrínseca y generó una interacción favorable entre la fase de MoS₂ y el metal del soporte.

Leite y col., ^[47] prepararon MoP y MoP/Al₂O₃ al 15% en peso de MoP₂ y lo evaluaron en la reacción de HDS de tiofeno a presión atmosférica, en la reacción se sulfuró el MoP y se observó la disminución de la actividad, debido a la inhibición por depósito de S en sitios activos.

Oyama y col., ^[48] prepararon una serie de catalizadores de NiP/SiO₂ depositando 6 a 22% en peso de Ni₂P y utilizando el método de RTP. Durante la síntesis se monitorearon los

gases de salida, reportando la generación de agua y fosfinas (PH_3), también encontró que al incrementar la cantidad de precursor se requirió de mayor temperatura de reducción. Los fosfuros y el Ni – Mo – S/ Al_2O_3 fueron evaluados en la reacción de HDT de un coctel de moléculas modelo, el cual prepararon con 2000 ppm de nitrógeno (quinolina), 3000 ppm de azufre (dibenzotiofeno), 500 ppm de oxígeno (benzofurano), 20% en peso de aromáticos (tetralin) y balanceado con alifáticos (tetradecano) la cual se realizó a 643 K y 3.1 MPa en un reactor de lecho fijo. Se evaluó la cantidad de sitios activos mediante quimisorción de CO para los fosfuros y quimisorción de O_2 a baja temperatura para el sulfuro. Se obtuvieron mejores resultados con los fosfuros que con el sulfuro soportado en alúmina, en cuanto al tamaño de cristal se observó muy poca variación con incremento de 7.7 hasta 9.8 nm al aumentar la carga de Ni_2P . La mejor relación molar inicial fue la $\text{Ni}/\text{P} = 1/2$, con la cual se obtuvo la fase Ni_2P con estabilidad y con la cual se consiguió la máxima actividad, siendo una estructura sensitiva para HDN e insensitiva para HDS. Los catalizadores preparados con baja carga de fase activa presentan pobre actividad debido a que la formación de la fase Ni_2P no se encontró. Para el catalizador con la mayor carga de fase activa se encontró la formación del enlace Ni – Ni, debido a exceso de reducción. El catalizador con carga intermedia de la fase activa fue el más activo y el que presenta un mejor balance de los átomos de Ni, P y S en la superficie (Ni_2P al 18% en peso y $\text{Ni}/\text{P} = 1/2$.)

Algunos investigadores reportan procedimientos diferentes a los descritos anteriormente para depositar los precursores del fósforo, como en el caso del trabajo realizado por Stephanie J. Sawhill y col.,^[49] en donde reporta la síntesis del Ni_xP_y soportado en SiO_2 y Al_2O_3 , estudiando la interacción durante la reducción del P con el soporte, los catalizadores se caracterizaron y evaluaron en HDS de tiofeno. En la figura 1.9 se presenta el esquema propuesto en el estudio para la obtención del fosfuro de níquel y en la figura 1.10a y b se muestran la forma como quedó enlazado el fósforo en el soporte al final de la reducción del catalizador de acuerdo al autor del trabajo. La modificación en la obtención del precursor consiste en impregnar $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ al soporte que contiene NiO, se seca y reduce.

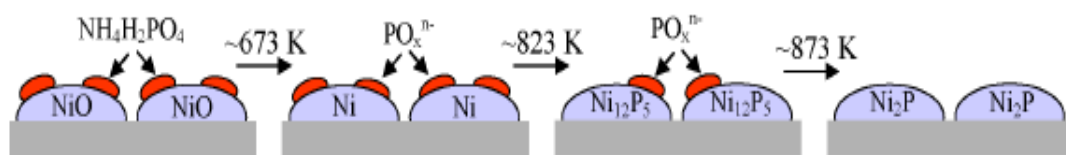


Figura 1.9 Representación de RTP del Ni_2P soportado en silica.

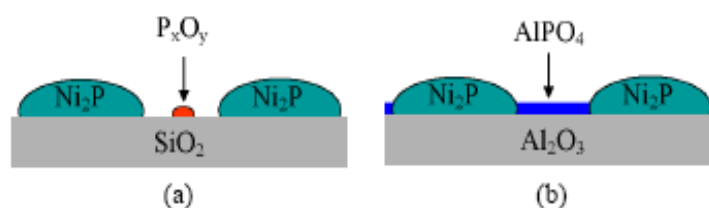


Figura 1.10 Diagrama de fase activa en soporte a). $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ y b). $\text{Ni}_2\text{P}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

En el estudio determinaron que la fase Ni_2P es la más activa, para el caso de la fase Ni_{12}P_5 se observó la incorporación de S en la estructura presentando baja actividad en HDS, por otra parte, en la interacción del P y el Al_2O_3 se formó el AlPO_4 , lo cual causó interacción desfavorable, por lo tanto los fosforos soportados Al_2O_3 presentaron menor actividad que los soportados en SiO_2 .

Yuying Shu y col.,^[50] sintetizaron Ni_2P soportado en SiO_2 , variando el área específica (102, 201 y 333 m^2/g). La evaluación de los materiales se realizó en una reacción de HDS y HDN con moléculas modelo: 4,6 dimetil dibenzotiofeno (DMDBT), dimetil disulfuro y N quinolina. Después de obtenido el catalizador se observó cambio en propiedades texturales debido a las condiciones de síntesis. Los tamaños de cristal fueron 10.1 nm para SiO_2 – de baja área, 7.8 nm para SiO_2 – de media área y 6.5 nm para SiO_2 – de elevada área. Un estudio con XPS detectó una fase de fosfosulfuro de níquel en la superficie de los catalizadores. El $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ – de alta área fue el catalizador en el cual se observó una mejor dispersión de la fase activa con un tamaño de cristal de 6.5 nm el cual resultó el más estable y activo en reacción. En contraparte Masatoshi y col.,^[51] preparan $\text{NiMoP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y determinan la mejor forma de

realizar la impregnación de la fase activa, encontrando que la impregnación simultánea es con la cual se obtiene un material más activo en HDS de DBT, también reportan que la actividad de los catalizadores decrece con el incremento en la temperatura de reducción de los metales en el intervalo de 723 – 923 K debido a que al reducir a 623 K el Ni se encuentra como Ni^0 y Ni^{+2} y a 923 K disminuye la presencia de estos iones. La presencia del ion Ni^{+2} después de reacción está correlacionada con la velocidad de reacción de HDS. El fósforo (P^{+5}) promueve una mejor dispersión del Ni y Mo en el soporte. En el transcurso de la síntesis se forma el AlPO_4 sin embargo, al incrementar la temperatura el P emigra hasta el Mo para formar MoP.

Una variante en la preparación del $\text{Ni}_2\text{P}/\text{SiO}_2$ es utilizada por Shaofeng Yang y col.,^[52] el cual reporta que utiliza fosfinas (PH_3) como gas para la reducción del NiO_2 depositado en SiO_2 y obtención del Ni_2P a condiciones menos severas y obteniendo buena dispersión y tamaño de las partículas de fosfuros del metal. Es importante recalcar que por el método de RTP de los óxidos precursores del fosforo depositados se obtienen partículas grandes de Ni_2P con tamaño de cristal promedio de 30 nm [Scherrer^[53] 40.7° (111)]. Los resultados demuestran que a condiciones menos severas y usando PH_3 se puede sintetizar el Ni_2P partiendo del metal u óxido del metal, con la ventaja de obtener tamaño de cristal promedio pequeño 5 nm. $\text{Ni} = 43.55 \text{ \AA}^3$ $\text{Ni}_2\text{P} = 100.54 \text{ \AA}^3$. Estos materiales se evaluaron en HDN de o – metil anilina (OMA) y en HDS de DBT. La reacción se efectuó a 613 K y 3 MPa. La composición de la alimentación fue de 17 kPa heptano, 8 kPa dodecano, 1 kPa DBT ó 3 kPa OMA, 0 – 4 kPa H_2S y 2.8 MPa H_2 , en donde se obtuvieron resultados interesantes, los catalizadores presentaron buena actividad en ausencia del H_2S el comportamiento en su presencia fue en decremento su actividad con aumento del inhibidor y es irreversible esta desactivación aun después de eliminada la alimentación de H_2S , lo cual coincide con lo reportado por V. Rabarihoela y col.,^[54] que estudio la influencia del H_2S en las rutas de HID y DSD en la reacción de HDS de DBT y 4,6 DMDBT, utilizaron como catalizador NiMoP y CoMoP soportados en Al_2O_3 . La reacción se realizó en un microreactor de lecho fijo a condiciones cercanas a las reales de HDT. En el estudio se observó que el H_2S inhibe en ambas reacciones de HDS de DBT y 4,6 DMDBT, el efecto de inhibición es más marcado para la reacción de HDS de DBT y la ruta de DSD que para el 4,6 DMDBT y la ruta HID. De

igual manera encontraron que el NiMoP es más sensible al H₂S que el CoMoP reportado también por T. Katabe y col.,^[55] en la reacción de HDS de DBT se observó que el catalizador efectuó la transformación del DBT por la ruta de la DSD lo cual es contrario a los resultados obtenidos en HDS de 4,6 DMDBT del Ni₂P/SiO₂ por Y. K. Lee y col.,^[56] que indica que la fase Ni₂P presenta propiedades hidrogenantes y selectividad preferencial hacia HID, además de reportar la síntesis y caracterización del Ni₂P/SiO₂ con 12.2% en peso de Ni₂P y el catalizador comercial Ni-Mo-S/Al₂O₃ que contiene en peso aproximadamente 15% MoO₃, 3% de NiO y fósforo como promotor. En la figura 2.11 se presenta un esquema del Ni₂P, los patrones de difracción de rayos-X de catalizadores frescos y después de la reacción de HDS indica que se formaron cristales de 6.5 nm de tamaño. Por microscopia electrónica de transmisión se observaron partículas de 10 nm. Las actividades catalíticas para HDS de 4,6-DMDBT y HDN del tetralin fueron probadas en un reactor de flujo ascendente con lecho fijo (tres fases) a 573 K y 3.1 MPa, observando mejor comportamiento del catalizador Ni₂P/SiO₂ que el catalizador Ni-Mo-S/Al₂O₃ en HDS, con conversiones respectivas de 97 y el 60%. La adición de un quinolina condujo a una disminución pequeña de la conversión de HDS (hasta el 85%) para el catalizador Ni₂P/SiO₂. Las características superficiales de los catalizadores fueron examinadas por las medidas de FTIR del CO y piridina fijados por adsorción, que demostraron que el catalizador de Ni₂P tiene una alta densidad de electrón y puede formar enlaces π , lo cual permite al Ni mantener su carácter metálico (hidrogenante – deshidrogenante) y no desactivarse por el S presente en el medio. Estos resultados sugieren así que las características bifuncionales del Ni₂P contribuyeran probablemente a la actividad más alta en la hidrogenación y a la alta actividad en la reacción de los compuestos de N y de S.

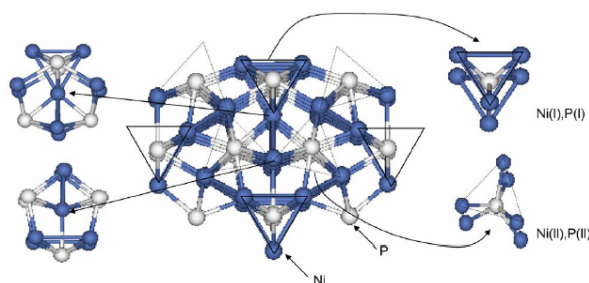


Figura 1.11. Estructura de fosfuro de níquel (Ni₂P).

En este trabajo se inició con la síntesis de fosfuros máxicos de Mo, los cuales se evaluaron en HDS de GPV, obteniendo propiedades morfológicas inadecuadas para esta reacción, como lo son, baja área específica y microporosidad, lo cual origino baja remoción de S. Por otra parte, en este sistema de reacción intermitente, no fue posible obtener muestras a diversos tiempos de reacción, para determinar desactivación por deposición de coque. Otro de los factores no favorables, fue que después de reacción no se recupero el catalizador usado, para caracterización.

Lo cual origino un replanteamiento del desarrollo del trabajo de investigación, se determinó soportar en SiO₂, el fosfuro de Mo – Ni, manteniendo fija la relación de metales y variando el contenido de fósforo. Se sintetizaron tres materiales (MoNiP/SiO₂) con relación Mo:Ni:P de 1:1:0.5, 1:1:1 y 1:1:2. Se evaluaron en HDS de DBT, en un reactor intermitente. El sistema de reacción y la reacción, fue seleccionada debido a que permitió evaluar el comportamiento del catalizador durante la reacción y sus propiedades hidrodesulfurantes y, también fue posible la recuperación del material para su posterior caracterización. Obteniendo resultados bajos de conversión y velocidad de reacción, de igual forma se determinó que los catalizadores fueron selectivos a la DSD. Para finalizar el trabajo de investigación se sintetizaron tres materiales, fosfuros de Ni soportados en SiO₂, variando la cantidad de fósforo en la relación Ni/P de 1, 1.5 a 2. Estos catalizadores se obtuvieron a menor temperatura que los fosfuros de Mo – Ni, presentando resultados similares en la evaluación catalítica, lo cual se atribuyó a las condiciones de la reacción y baja cantidad de fase activa.

1. British Petroleum Statistical Review of World Energy, Junio 2005.
2. Centro Mario Molina, 2006 con base en datos de las prospectivas energéticas de SENER 2005 y factores de emisión recomendados por el IPCC.
3. Informe 2005 Secretaria de energía. <http://sie.energia.gob.mx>.
4. Elaborado con datos del BNE 2004, SENER 2005.
5. Sistema de información energética Petróleos Mexicanos. <http://sie.energia.gob.mx>.
6. PEMEX Contraloría General Corporativa, 2006. <http://www.sener.gob.mx>.
7. Datos preliminares del Balance Nacional de Energía, 1999. Secretaria de Energía.
8. “Ley de equilibrio ecológico” D.O.F. Diario Oficial de la Federación del 13 de diciembre de 1988.
9. O. Masera. 2001. Mitigating Carbon Emissions while advancing national development priorities: The case of Mexico. *Climate Change* 47: 259-282.
10. NMX-SAA-003-IMNC 1999 ISO 14001:1996. www.profepa.gob.mx.
11. DELMOND B., *Applied Catalysis B: Environmental*, **1**, 139-147, (1992).
12. Zuzaniuk V., Stinner C., Prins R. y Weber Th., Cuellar R., *Studies in Surface Science and Catalysis*, 143 (2002), “Transition metal phosphides: novel hydrodenitrogenation catalysts”.
13. Nagai M. “TPD and XRD studies of molybdenum nitride and its activity for hydrodenitrogenation of carbazole” *Cat. Today*. 43. 249-259 (1998).
14. Oyama S.T., Wang X., Lee Y.-K., Bando K. y Requejo F.G., “Effect of Phosphorus Content in Nickel” , *Journal of Catalysis*, 210, p. 207-217, (2002).
15. S.T Oyama, P. Clark, V. L. S. Texeira da Silva, E. J. Lede and F. G. Requejo. *J. Phys. Chem. B*. 105, 4961 – 4966.(2001).
16. BARREDA A., “Causas y efectos del ensuciamiento y corrosión en plantas hidrosulfuradoras y tratamiento químico integral con aditivos, Gerencia de Productos Químicos, IMP.
17. SPEIGHT J., “The Desulfuration of heavy oils and residua”, Ed Marcel Dekker, 1981, pág. 18.

-
- ¹⁸. CASTILLO M.A., Tesis de Maestría, Div. de Estudios de Posgrado e Investigación, 1987.
- ¹⁹. Nishioka, M.; Campbell, R. M.; Lee, M. L.; Castle, R. N.; *Fuel* 1986, 65, 270.
- ²⁰. G. Alonso, J. Espino, G. Berhault, L. Alvarez, J.L. Rico, *Appl. Catal. A* 266(2004)29–40.
- ²¹. B.C. Gates and H. Topsøe, *Polyhedron* 16 (1997) 3213.
- ²². Stinner C., Prins R. y Weber Th, *Journal of Catalysis*, 202, p. 187-194, (2001), “Binary and Ternary Transition-Metal Phosphides as HDN Catalysts”.
- ²³. H Topsøe., B. S. Clausen and F. E. Massoth, “Hydrotreating Catalysis-Catalysis, Catalysis Science and Technology”, J. R. Anderson and M. Boudarts, Eds., Vol. 11 Springer-Verlag, Berlin (1996) 111.
- ²⁴. R.R. Chianelli, A.J. Jacobson, U.S. Patent 4,650,563 (1987) to Exxon.
- ²⁵. Aronsson B., Lundström T. y Rundqvist S., “Borides, Silicides and Phosphides”, Wiley, New York (1965).
- ²⁶. P. O’Connor; Innovation: The Fuel of the Future, Seminar on Innovation, Río de Janeiro, Brasil 2000 y 2001.
- ²⁷. Plantenga, F.L., Cerfontain, R., Eijsbouts, S., Houtert, F. van, Riley, K., Soled, S., Miseo, S., Anderson, G., Fujita, K., "NEBULA: A Hydroprocessing Catalyst with Breakthrough Activity", Akzo Nobel Catalysts Symposium ECO-MAGIC, June 2001.
- ²⁸. Wang X., Clark P. y Oyama S., *Journal of Catalysis*, 208, p. 321-331, (2002), “Synthesis, Characterization and Hydrotreating Activity of Several Iron Group Transition Metal Phosphides”.
- ²⁹. Poulet O., Hubaut R., Kasztelan S. y Grimblot J., *Bull. Soc. Chim. Belg. Eur. Sec.*, 100, (11 – 12) 857 (1991).
- ³⁰. Damyanova S., Spojakina A. y Vit Z., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, 57, 1033 (1992).
- ³¹. Atasanova P., Tabakova T., Vladov Ch., Halachov T. y Lopez Agudo A., *Appl. Catal. A*, 161, p. 105, (1997).
- ³². Mangnus P.J., van Veen J.A.R., Eijsbouts S., de Beer V.H.J. y Moulijn J.A., *Appl. Catal.*, 61, p. 99, (1990).

-
33. S.T. Oyama, *J. Catal.* 216 (2003) 343.
34. Boudart M., Cusumano J. A. y Levy R. B. Catalytica Associates Inc., 5 Palo Alto Square, CA, (1975).
35. F. Luck, A review of support effects on the activity and selectivity of hydrotreating catalysts. IVth Workshop on hydrotreatment, Louvain-La-Neuve, 781-800, 21-2-Nov. 1991.
36. Robinson W.R.A.M., van Gestel J.N.M., Koranyi T.I., Eijsbouts S., van der Kraan A.M., van Veen J.A.R. y de Beer V.H.J., *J. Catal.*, 161, p. 539, (1996).
37. Segawa K., C. Poph, F. Kameda, K. Hocino, S. Yoshinaka. *Cat. Tod*, 39(1997), 21-32.
38. López Agudo M. P. Borque, E. Olguín, M. Vrinat, L. Cedeño, J. Ramírez, Catalytic Activities of Co(Ni)Mo/TiO₂-Al₂O₃ catalysts in gasoil and thiophene HDS and pyridine HDN: effect of the TiO₂-Al₂O₃ composition. *App. Cat. A: General* 180 (1999), 53-61.
39. Stinner C., Prins R. y Weber Th., *J. Catal.*, 191, p. 438, (2000).
40. Paolo Burattin, Michel Che, and Catherine Louis. *J. Phys. Chem. B* 2000, 104, 10482 - 10489.
41. Li W., Dhandapani B. y Oyama S.T., *Chem. Lett.*, 3, 207, (1998).
42. Clark P., Li W. y Oyama S.T., *Journal of Catalysis*, 200, p. 140-147, (2001), "Synthesis and Activity of a New Catalyst for Hydroprocessing: Tungsten Phosphide".
43. S. T. Oyama, X. Wang, Y. K. Lee, K. Bando, F. G. Requejo. *Journal of Catálisis* 210 (2002) 207 – 217.
44. Stinner C., Tang Z., Haouas M., Weber Th. y Prins R., *Journal of Catalysis*, 208, p. 456-466, (2002), "Preparation and ³¹P NMR Characterization of Nickel Phosphides on Silica".
45. Tamás I. Korányi "Phosphorus promotion of Ni (Co)-containing Mo-free catalysts in thiophene hydrodesulfurization" *App. Cat. A: General*, Vol. 239 (2003), Pag. 253-267.
46. M. S. Rana, S. K. Maity, J. Ancheyta, G. Murali Dhar and T. S. R. Prasada. *App. Cat. A: General* 253, 165 – 176 (2003).

-
47. R. M. Leite, V. Teixeira da Silva, J. L. Zotin, M. D. Appay, J. M. Manoll, G. Dejege-Mayadassou. XVIII Simp. Iberoamericano de cat. (2004) 119 – 124.
48. S.T. Oyama, X. Wang, Y.-K Lee, and W.-J. Chun. *Journal of Cat.* 221 (2004) 263 – 273.
49. Stephanie J. Sawhill, Kathryn A. Layman, Daniel R. Van Wyk, Mark H. Engelhard, Chongmin Wang, Mark E. Bussell, *Journal of Catalysis* 231 (2005) 300–313.
50. Yuying Shu, Yong-Kull Lee, S. Ted Oyama. *Journal of Catalysis* 236(2005) 112 – 121.
51. Masatoshi Nagai, Tomokazu Fukiage, Soji Kuriata. *Catalysis Today* 106 (2005) 201-205.
52. Shaofeng Yang, Changhai Liang, Roel Prins. “A novel approach to synthesizing highly active Ni₂P/SiO₂ hydrotreating catalysts” *Journal of Catalysis* 237(2006) 118-130.
53. H. P. Klug, Leory E. Alexander. “X-ray Diffraction Procedures For Polycrystalline and Amorphous Materials”; John Wiley & Sons, Inc. 1954, 1st edition, pp. 687 – 690.
54. V. Rabarihoela – Rakotovao, S. Brunet, G. Perot, F. Diehl. *Applied Catalysis A: General* 306(2006) 34 – 44.
55. T. Katabe, Y. A. Oyama, D. Wang, A. Ishihara, W. Qian, M. H. Soya, Q Zhang. *Applied Catal. A General* 209(2001).
56. Yong-Kul Lee, S. Ted Oyama. “Bifunctional nature of a SiO₂-supported Ni₂P catalyst for hydrotreating: EXAFS and FTIR studies. *Journal of Catalysis* 239 (2006) 367-389.

CAPITULO II

2.1 Metodología.

Se prepararon los siguientes catalizadores MoP no soportado, NiP/SiO₂ y MoNiP/SiO₂. Para evaluar el comportamiento de la fase activa se utilizó SiO₂ (Davisil, área específica de 300 m²/g).^[47,54] En la síntesis de fosfuros soportados en Al₂O₃ se reporta la formación de AlPO₄.^[46,50] Los catalizadores se prepararon utilizando diferente relación molar para determinar la influencia del contenido de P en la formación de la estructura de la fase activa, otras variables en la síntesis de los materiales soportados son la temperatura final de reducción y la velocidad de calentamiento; para Ni –P se utilizó la temperatura final de 858 K, mientras que para Ni–Mo–P fue de 1023 K. Los fosfuros de Ni se sintetizaron con una relación molar (M:P) de 1:1; 1:1.5 y 1:2 y para los de Ni–Mo la relación molar (M:M:P) de 1:1:0.5; 1:1:1 y 1:1:2 donde M = Mo, y M = Ni. Antes de impregnar por humedad incipiente las sales de los metales del precursor de la fase activa, la SiO₂ se seco a 120° C durante 12 h.

La síntesis de los fosfuros se realizó en una microplanta de acero inoxidable que opera a flujo continuo y presión atmosférica, el esquema se muestra en la figura 2.1.

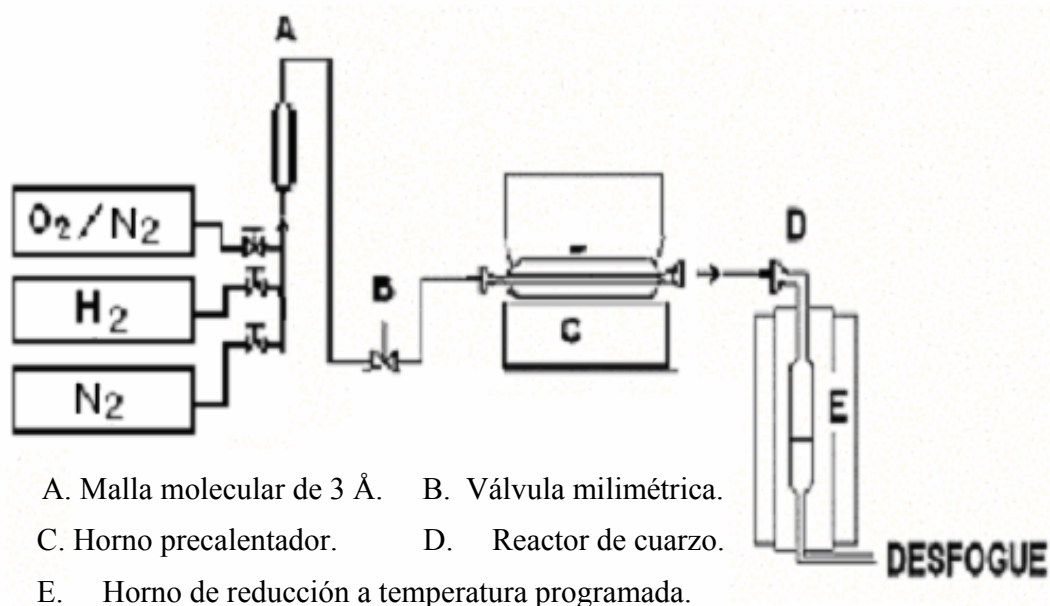


Figura 2.1. Microplanta de síntesis.

La reducción se efectuó en un reactor de cuarzo con lecho poroso, de $\frac{1}{2}$ " de diámetro interno y 2" de alto en la zona de reacción, se depositó el precursor en la placa porosa del reactor, el cual se coloca en el interior del horno de reducción (Tube Furnance 21100, Thermoline), con temperatura programable. La temperatura de reacción se controló con un termopar que se encuentra justo en la parte media del horno y a la misma altura que se localiza el lecho fijo del reactor. Una vez cargado el sistema de reacción y verificado que no existieran fugas, se procedió a purgar el sistema con un flujo de gas inerte (N_2) durante 10 minutos, después se inició la reducción.

En la figura 2.2 se muestra el diagrama de flujo, en donde se muestran a detalle los pasos a seguir para la obtención de los fosfuros no soportados y soportados.

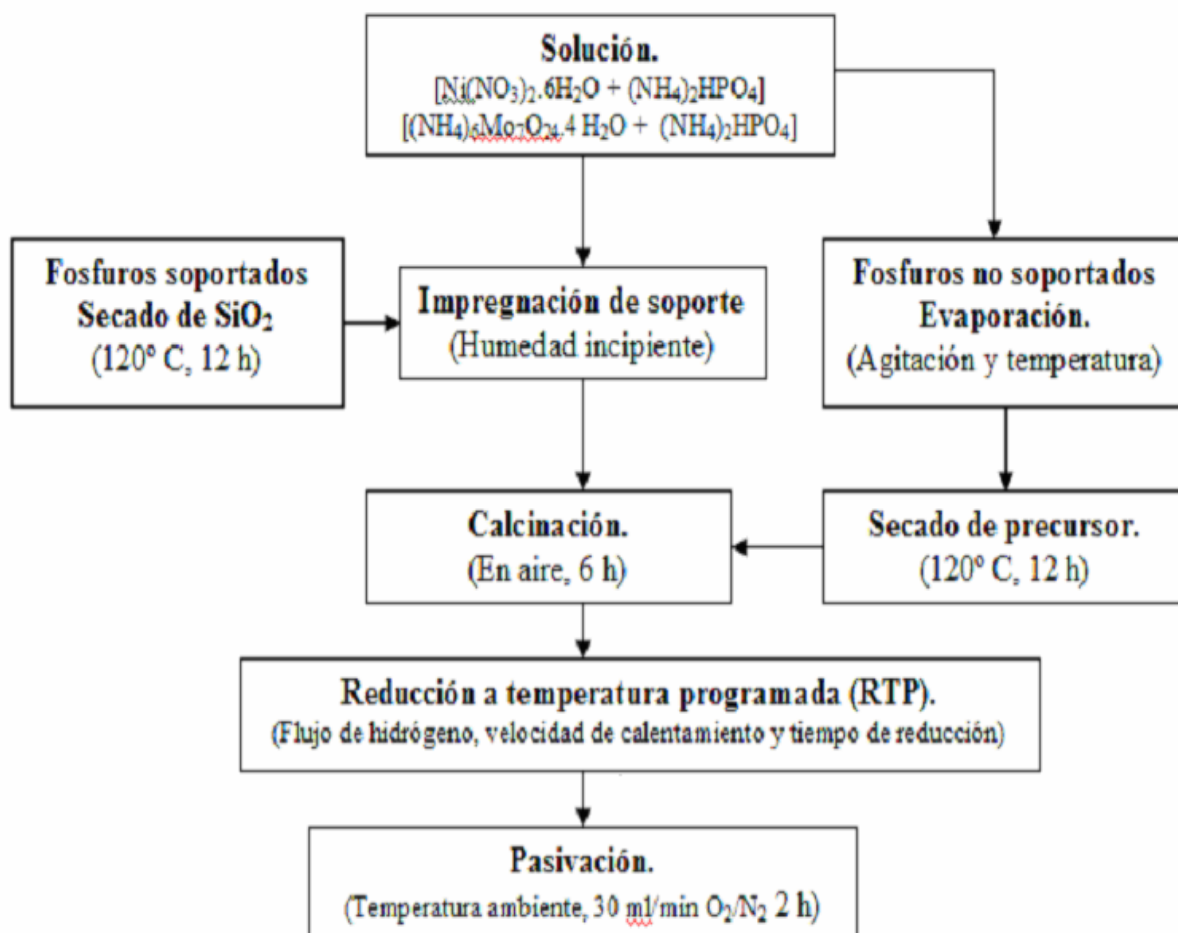


Figura 2.2. Diagrama de flujo de síntesis de fosfuros máxicos y soportados.

2.2 Síntesis de catalizadores.

En esta sección se describe la síntesis de los fosfuros no soportados y soportados, los cuales se prepararon en la microplanta descrita en la sección anterior.

2.2.1 Síntesis de fosfuro másico.

Para la síntesis del material, fosfuro de molibdeno, se utilizó como precursor el heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich 99.98%) y el hidrogenfosfato de amonio, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich 99%) como fuente de Mo y P, respectivamente. El hidrogenfosfato de amonio se disolvió en agua destilada, subsecuentemente, la sal del metal se adicionó a la solución del fosfato y se evaporó el excedente de agua hasta observar la formación de una pasta. La pasta obtenida se secó a 120°C durante 12 h seguida de una calcinación en aire a 500°C durante 6 h. Los óxidos precursores se redujeron con un flujo de hidrógeno de $744\ \mu\text{mol g}^{-1}\ \text{s}^{-1}$ ($1000\ \text{mL g}^{-1}\ \text{min}^{-1}$) a $1023\ \text{K}$ (750°C) donde permaneció por 2 h. Después de concluida la etapa de reducción, el sólido obtenido se enfrió hasta temperatura ambiente para someterlo a un tratamiento de pasivación, esto debido al carácter pirofórico de este tipo de materiales. La pasivación de los materiales se realizó haciendo pasar a través del catalizador un flujo de $14.9\ \mu\text{mol s}^{-1}$ ($20\ \text{mL min}^{-1}$) de una mezcla de gases constituida por O_2 al 1% en N_2 (Praxair, 99.9%) durante 1 hora. Posteriormente el material se puede manejar para su caracterización y evaluación en reacción.

2.2.2 Síntesis de fosfuros de Ni y Mo-Ni soportados.

Los fosfuros de Ni y Mo-Ni, se soportaron en SiO_2 . El contenido teórico de la fase activa (Ni-P y Ni-Mo-P) fue de 7.9% en peso. Los precursores de la fase activa se agregaron mediante el método de humedad incipiente simultánea^[51] utilizando una solución compuesta de nitrato de níquel hexahidratado $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99.8%) e hidrogenfosfato de amonio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (Aldrich, 99%) para el NiP/ SiO_2 y para el MoNiP/ SiO_2 se agregó además el heptamolibdato de amonio $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, 99%).

Una vez finalizada la impregnación los precursores obtenidos se secaron a 393 K (120° C) durante 12 h. Posteriormente el sólido se calcinó en presencia de aire durante 6 h, utilizando diferentes temperaturas de acuerdo al precursor, a 623 K (350° C) para los fosfuros de Ni y 773 K (500° C) para los fosfuros de Mo–Ni, obteniéndose los fosfatos de Ni y fosfatos de Mo–Ni respectivamente.

El precursor de níquel en su fase de óxido se depositó en el reactor de cuarzo para obtener la reducción de los óxidos y obtener el fosfuro de Ni se utilizó un flujo de 744 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (1000 $\text{mL g}^{-1} \text{min}^{-1}$) de H_2 (Praxair 99.9%) y se calentó el óxido de temperatura ambiente a 623 K (350° C) con una rampa de calentamiento de 3.6 K min^{-1} . Posteriormente se llevó hasta 858 K (585° C)^[32,50] con una rampa de calentamiento de 1 K min^{-1} , temperatura a la cual permaneció durante 30 min.

En el caso del MoNiP/SiO₂, el precursor se calentó de temperatura ambiente hasta 773 K (500° C) con una rampa de calentamiento de 10 K min^{-1} y flujo de 7.44 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (10 mL min^{-1}) de N_2 (Praxair, 99.9%). A continuación se inició la reducción del material utilizando un flujo de 223 $\mu\text{mol g}^{-1} \text{s}^{-1}$ (300 $\text{mL g}^{-1} \text{min}^{-1}$) de H_2 , desde 773 K (500° C) hasta 1023 K (750° C) con una rampa de calentamiento de 2 K min^{-1} , temperatura a la cual permaneció durante 2 h.

Una vez concluida la etapa de reducción, ambos fosfuros se enfriaron hasta temperatura ambiente y se pasivaron a las condiciones mencionadas en la síntesis del MoP. Posteriormente ambos materiales se caracterizaron y evaluaron su actividad catalítica en HDS.

En la tabla 2.1 se resume las condiciones de síntesis de los materiales preparados.

Tabla 2.1. Catalizadores sintetizados.

Catalizador	Relación molar M:P	Método de RTP.
MoP	1:1	Para la reducción se utilizó un flujo de 1000 mL g ⁻¹ min ⁻¹ de H ₂ . La rampa de calentamiento fue 2 °C/min, calentando hasta 750° C, donde permaneció 2 h. Se enfrió y pasivo.
Ni(1.0)P	1:1	Para la reducción se utilizó un flujo de 1000 mL g ⁻¹ min ⁻¹ de H ₂ . La rampa de calentamiento inicial fue de 3.6 °C/min, hasta 350° C posteriormente, con una rampa de 1 °C/min, se calentó hasta 585 °C y se dejó a esta temperatura durante 30 min. Se enfrió y pasivo.
Ni(1.5)P	1 :1.5	
Ni(2.0)P	1 :2	
MoNi(0.5)P	1 :1 :0.5	Para la reducción se utilizó un flujo de 300 mL g ⁻¹ min ⁻¹ de H ₂ . La rampa de calentamiento fue de 2 °C/min, hasta 750° C, temperatura en la cual permaneció durante 2 h. Se enfrió y pasivo.
MoNi(1.0)P	1 :1 :1	
MoNi(2.0)P	1:1:2	

2.3. Caracterización de materiales.

El principal propósito de la caracterización es obtener las propiedades físicas y químicas de los catalizadores con base en los resultados obtenidos, se pueden establecer correlaciones entre la actividad y selectividad del catalizador. Las técnicas utilizadas para la evaluación de los materiales preparados fueron:

- Difracción de rayos X.
- Determinación del área superficial específica (BET).
- Microscopia Electronica de Barrido (MEB).
- Análisis cuantitativo espectroscopia de energía dispersiva (EDS).
- Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

2.3.1 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción de rayos X de los sólidos se obtuvieron por el método de difracción de rayos X de polvo cristalino con un difractómetro marca Phillips modelo X Pert MPD, equipado con monocromador de grafito, cátodo de rayos X (radiación $\text{Cu}_{K\alpha}$) y Longitud de la radiación $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$, que opera a 40 Kv y 30 mA. Las condiciones de análisis las siguientes:

- ✓ Angulo de difracción de 2θ
- ✓ Rango: ángulo inicial 10° y ángulo final de 80° .
- ✓ El tiempo por paso = 0.1° .

2.3.2 Determinación de área específica.

El equipo utilizado fue de la marca Quantachrome modelo AUTOSORB-1 con la utilización de nitrógeno en estado líquido y utilizando el modelo matemático BET para la determinación de isothermas de adsorción – desorción y área específica, con una previa desgasificación de 3 h y 250° C de temperatura. Para la medición del área específica se tomaron 13 puntos de adsorción y 10 puntos de desorción con nitrógeno a 177 K.

2.3.3 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).

En la caracterización de los fosfuros se utilizó un microscopio de la marca JEOL modelo JSM5800 IV Scanning. Electrón, con filamento de Tungsteno, donde se estudio la morfología de los catalizadores antes y después de reacción de HDS de DBT, utilizando magnificaciones de 500, 3000 y 5000 aumentos para cada material. La máxima penetración en profundidad de un haz de iones o electrones de 1 keV es aproximadamente 25 Å. La determinación química elemental de los catalizadores se realizó de manera semicuantitativa por espectroscopia de energía dispersiva (EDS), usando el método EDAX CDU Leap Detector.

2.3.4 Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).

El equipo utilizado fue un microscopio de transmisión de la marca Philips modelo CM200, con filamento de LaB₆, que opera a 200 kV.

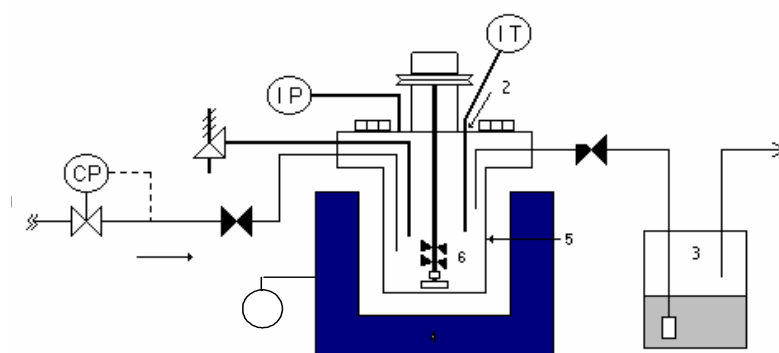
2.4 Actividad catalítica.

La evaluación de los catalizadores se realizó utilizando una carga real para el fosforo no soportado de molibdeno y para los materiales soportados se preparó una solución de DBT en decalina al 5 y 2.5% en peso. Para la carga real, debido a las condiciones del equipo utilizado para evaluar la reacción, únicamente se evaluó el contenido inicial de S y después de las 3 h de reacción se determinó el contenido final, para determinar el nivel de remoción de S efectuado por el catalizador. Por otra parte, para los catalizadores soportados la reacción de HDS de DBT se monitorea desde el inicio, tiempo cero (cuando las condiciones de reacción ya son estables, 350° C, 3.1 MPa y 600 rpm) y posteriormente cada 30 minutos, mediante el análisis de las mismas por cromatografía de gases, se puede determinar la velocidad de reacción considerando que la reacción es de orden cero, así también se calculará el índice de selectividad HID/DSD. ^[57]

2.4.1 HDT de gasóleo pesado de vacío utilizando MoP.

Como una aportación más sobre la investigación de los fosfuros usados como catalizadores, se evaluó el comportamiento del fosforo másico de molibdeno realizando pruebas en una reacción de HDT de una carga real. Para dichas reacciones se utilizó como carga un gasóleo pesado de vacío (GPV) proveniente de la Refinería Francisco I. Madero. Las reacciones de HDT se llevaron a cabo en un sistema intermitente, que consistió de un reactor de acero inoxidable con agitación magnética (Autoclave SUS-316 Nitto Koatsu Co. LTD), equipado con un controlador de temperatura, transmisor e indicador de presión y tacómetro digital (figura 2.8). El procedimiento consistió en cargar al reactor con 150 ml de GPV y un gramo de catalizador. Se procedió a sellar el reactor herméticamente, se purgó y se presionó inicialmente a 80 kg/cm² (hidrógeno). Posteriormente se comenzó a elevar la temperatura del reactor desde temperatura ambiente hasta una temperatura de 350° C con una velocidad de

calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Esta temperatura se midió con un indicador – controlador de temperatura acoplado a un termopar localizado en el seno del reactor. El sistema de agitación se calibra hasta alcanzar 350 r.p.m., y bajo estas condiciones se determinó que no existían problemas de transferencia de masa. La reacción se realizó por un tiempo de 3 horas. ^[58]



- | | |
|-------------------------------|-------------------------|
| 1. Suministro de H_2 | 4. Horno |
| 2. Termopar | 5. Reactor |
| 3. Trampa de gases | 6. Sistema de agitación |

Figura 2.3. Esquema del sistema de reacción de HDT con GPV

Después de finalizada la reacción, el sistema se enfrió hasta temperatura ambiente y se desfogaron los gases remanentes haciéndolos pasar por un saturador de NaOH con el fin de neutralizarlos. Una vez obtenido el producto de reacción, se procedió a su caracterización para determinar las concentraciones finales de S. Las muestras tratadas fueron caracterizadas mediante un analizador elemental CHONS marca Perkin Elmer ^[59].

2.5 Sistema de reacción de HDS de DBT.

La HDS de DBT Se realizó en un reactor intermitente marca Parr modelo 4522, el cual se muestra en la figura 2.4, de alta presión con capacidad de un litro, se depositó 1.0 g de catalizador, se añadió dienzotiofeno (Aldrich, 99%) en solución con decalina (Aldrich, 98%) al 5 y/o 2.5% en peso^[59]. Para asegurar que la reacción se efectuara en atmósfera de hidrógeno inicialmente se cargó el reactor a 0.63 MPa de hidrógeno y purgó 3 veces. Posteriormente el reactor se presurizó con hidrógeno (Praxair, 99.9%) hasta 1.012 MPa, se inició la agitación y se realizó el calentamiento hasta 350° C temperatura a la cual se alcanzó una presión de 3.1 MPa. Se mantuvo bajo agitación (600 rpm), durante el tiempo de reacción que fue de 5 h. Una vez estabilizado el sistema, se tomó cada 30 minutos. Las muestras se almacenaron en viales para su posterior cuantificación de productos y subproductos por cromatografía de gases.

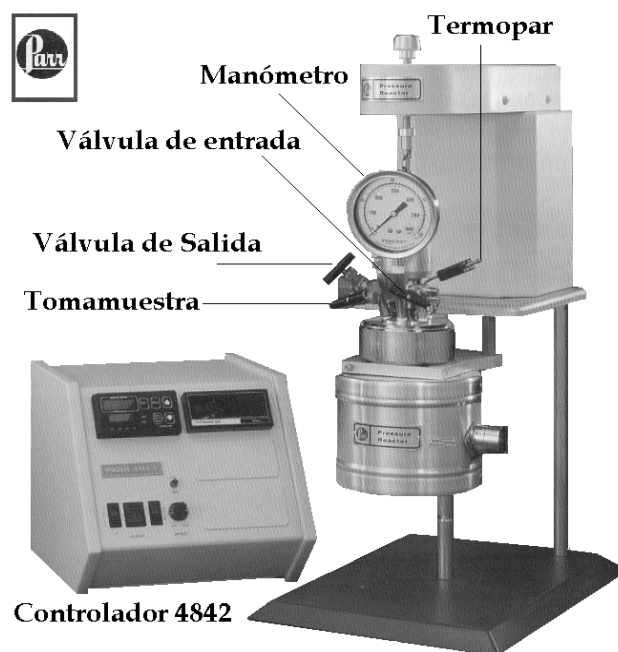


Figura 2.4. Reactor intermitente marca Parr modelo 4522.

2.6 Análisis de reacción de HDS de DBT.

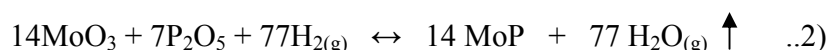
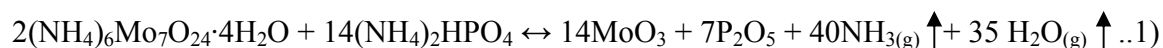
La evaluación de la actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de DBT se realizó en un Cromatógrafo de Gases marca Perkin – Elmer Instrument modelo AutoSystem XL, equipado con una columna empacada OV-17 al 3% sobre Chromosorb 80/100 de acero inoxidable. Las condiciones de operación del cromatógrafo que se utilizaron son las siguientes: El horno fue calentado a 130° C manteniéndolo a esta temperatura por un periodo de tiempo de 3 minutos. Posteriormente se incrementó la temperatura utilizando una rampa de 20° C/min, hasta llegar a 280° C. La temperatura del detector fue de 300° C y la del inyector 330° C. El gas de arrastre utilizado fue Helio (Praxair, 99.9%) con un flujo de 25 ml/min. La muestra se colocó en un carrusel de inyección automática con un tiempo de análisis de 14.5 min. Los factores de respuesta fueron los siguientes:

dibenzotiofeno = 1, tetrahidrodibenzotiofeno = 1, bifenilo = 1.2, ciclohexilbenceno = 0.65 ^[57].

CAPITULO III

3.0 Resultados y discusión.**3.1 Síntesis.**

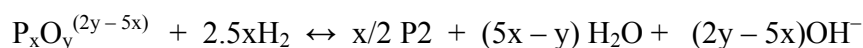
3.1.1 Síntesis de fosforo MoP másico. Una de las limitantes en el desarrollo de fosfuros másicos es la obtención de materiales con propiedades texturales adecuadas, esto es, lograr obtener materiales con elevada área específica, tamaño de poro en rango de mesoporos, estabilidad mecánica y térmica requerida para reacciones de hidrot ratamiento. El método de síntesis usado para la obtención de fosfuros en este trabajo fue el de reducción a temperatura programada (RTP), reportado en trabajos anteriores para la obtención de materiales sumamente activos en HDS de moléculas modelo. ^[22] La síntesis consta de dos etapas esenciales: primeramente es la calcinación de la sal metálica que produce el óxido del metal precursor y la adición de fosfatos y la etapa final es en la cual los precursores se someten a reducción en hidrógeno a temperatura elevada. En esta etapa se requiere utilizar un flujo elevado del gas reductor para que el agua que se genera “*in situ*” salga del interior del material y se evite el colapso de la estructura por sinterización, ocasionando se obtenga un material con baja área específica. Las reacciones que suceden en la calcinación y posterior reducción del precursor reportado por Stinner y col. ^[40] se presentan a continuación, en las ecuaciones 1 y 2:



3.1.2. Síntesis de fosfuro soportados.

El soporte típico de los catalizadores de HDT es la gamma alumina ($\gamma - Al_2O_3$), la cual se ha utilizado en la síntesis de fosfuros de metales de transición soportados. En investigaciones recientes se reporta la formación de $AlPO_4$ debido a la temperatura elevada y a la presencia de hidrogeno, que son las condiciones para la formación de los fosfuros, mediante el método de RTP de los óxidos del metal o metales y fósforo depositados sobre la superficie del soporte. [57, 58, 59] S. J. Sawhill y col. [62,64] evaluaron la interacción del fósforo con los soportes $\gamma-Al_2O_3$ y SiO_2 , en la síntesis del fosfuro de níquel, determinando que la interacción con la $\gamma-Al_2O_3$ es mayor y presenta una influencia negativa en las propiedades catalíticas de la fase activa del fosfuro de níquel, los mejores resultados fueron obtenidos para el catalizador soportado en silica Ni_2P/SiO_2 .

En la síntesis de la serie de fosfuros de Ni soportados en SiO_2 , se depositó una solución de nitrato de níquel hexahidratado $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e hidrogenfosfato de amonio $(NH_4)_2HPO_4$ por método de humedad incipiente. Posteriormente se procedió a secar y calcinar para obtener el óxido de níquel y pentóxido de fósforo depositados en la superficie de la SiO_2 , los cuales son los precursores del fosfuro de níquel. El precursor ya soportado es sometido a reducción a temperatura programada en donde se llevan a cabo reacciones como las reportadas en las ecuaciones 3 – 5. [22]



La influencia de la velocidad del flujo del gas reductor fue claramente demostrado por Burratin y col.^[60] en donde se observó que es determinante la velocidad del flujo de H₂ para la remoción del agua que se genera “*in situ*” y evitar el crecimiento de las partículas de NiO debido al sinterizado. La velocidad óptima del flujo del gas reductor fue determinada mediante análisis de RTP donde el perfil de consumo de H₂ y generación de H₂O indican a que temperatura se efectuó la reducción de los óxidos y formación de fosfuro^[28]. En trabajos recientes se reporta la transformación de los óxidos precursores a fosfuro de níquel, en donde reportan que primero se forma la fase Ni₁₂P₅ antes de obtener la fase Ni₂P.^[61,62] Las condiciones de síntesis usadas en la preparación de los materiales reportados en este trabajo se basaron en el método de RTP reportado por Oyama y col.,^[48] en donde se monitorea la reducción a temperatura programada encontrando que el exceso de fósforo se volatiliza (sublimación) en forma de PH₃ y sale del soporte, pero quedando una parte asociada al soporte.

La síntesis de los fosfuros de Mo–Ni se realizó impregnando por humedad incipiente simultanea de la solución con las sales precursoras de Mo, Ni y P, de acuerdo a los resultados obtenidos por Masatoshi Nagai y col.^[51] que reportan mejor actividad en HDS de DBT para los fosfuros sintetizados con este procedimiento.

3.2. Caracterización.

En esta sección se presentan los resultados obtenidos en la caracterización de los fosfuros másicos y soportados, en algunos de los análisis corresponden a los catalizadores antes y después de reacción de HDS de DBT.

3.2.1. Difracción de rayos X.

A continuación se presentan los patrones de difracción de los catalizadores reportados en este trabajo antes y después de reacción. En el caso del fosfuro de molibdeno másico fue difícil su recuperación después de la reacción con la carga real por lo cual solo se reporta el análisis del catalizador antes de reacción. Para las dos series de fosfuros de Ni y Mo–Ni soportados, se presentan los diagramas de difracción antes (fresco) y después (usado) de reacción de HDS de DBT, con la finalidad de poder observar cambios en la fase activa por las condiciones de reacción.

3.2.2. Patrón de difracción del fosfuro de molibdeno másico.

En la Figura 3.1 se presenta el difractograma de rayos X del fosfuro másico de molibdeno. La fase identificada para este material es hexagonal^[63] identificada con la tarjeta 24 – 771 del JCPDS – ICDD, con ángulos de difracción en 27.87, 32.09, 43.3, 57.28 y 74.29 grados en el ángulo de $2 - \Theta$, y similar a la reportada por Stinner y col ^[Error! Marcador no definido.22]. Los parámetros de la celda unitaria para esta estructura son: $a = 3.222 \text{ \AA}$, $c = 3.191 \text{ \AA}$ y con volumen de celda de 28.69 \AA^3 .

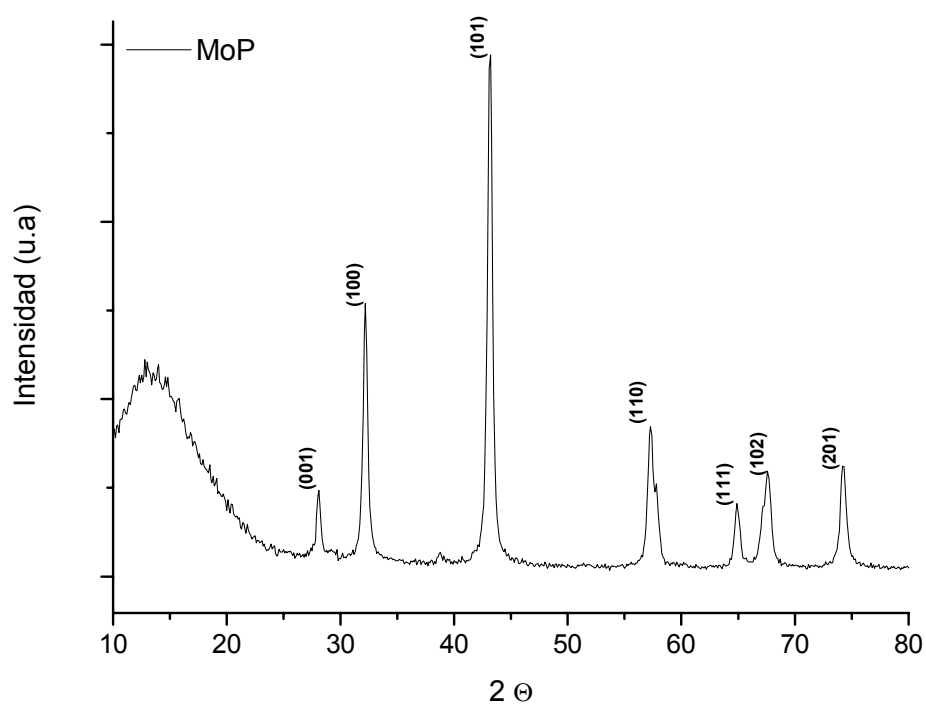


Figura 3.1. Difractograma de fosfuro de Mo másico.

En el difractograma se aprecia una señal en forma de montaña que aparece de 10 a 25° en escala de 2θ , atribuible al material del portamuestra utilizado, esto es, una señal de cuarzo,

la cual se produce debido a la baja cantidad de muestra analizada, sin embargo se aprecia un material cristalino.

3.2.3. Patrón de difracción de fosfuros de Ni soportados.

En esta sección se reporta la serie de fosfuros de níquel. El soporte utilizado en la síntesis fue la SiO₂ (Tridymite-M, syn) monoclinica identificado con la tarjeta 18 – 1170 del JCPDS – ICDD ^[64]. Con parámetros de celda de $a = 18.504 \text{ \AA}$, $b = 5.0064 \text{ \AA}$, $c = 23.845 \text{ \AA}$, $\beta = 105.84^\circ$ y su volumen de celda de 2125.08 \AA^3 .

Los fosfuros de Ni se sintetizaron utilizando el mismo método de RTP empleado para la síntesis del catalizador másico. Se prepararon tres catalizadores a las mismas condiciones, variando el contenido del fósforo en las relaciones molares Ni/P = 1.0, 1.5 y 2.

En la Figura 3.2 se presentan el patrón de difracción de rayos X del catalizador con menor contenido de P, el NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 1.0, antes y después de reacción. En el análisis se identificó que la fase activa presente antes y después de reacción es la fase hexagonal, Ni₂P, reportada recientemente en materiales similares por Oyama y col. ^[Error! Marcador no definido.]

La tarjeta que identifica esta fase es la 3 – 953 del JCPDS, ^[65] que presenta señales características a los 40.79, 44.6, 47.30, 54.23, 66.22 y 74.67 grados en la escala de 2Θ . Los parámetros de la celda que corresponden a esta fase son: $a = 5.86 \text{ \AA}$, $c = 3.37 \text{ \AA}$, y el volumen de celda es 100.22 \AA^3 . En el diagrama de difracción del catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 1.0, se observa que la fase activa mantiene la misma estructura después de la reacción de HDS de DBT, sin embargo en la determinación de tamaño de cristal podemos observar cambios, con una disminución de 37 a 28.4 nm, lo cual es consecuencia probablemente de las condiciones de operación que prevalecen en el medio de reacción.

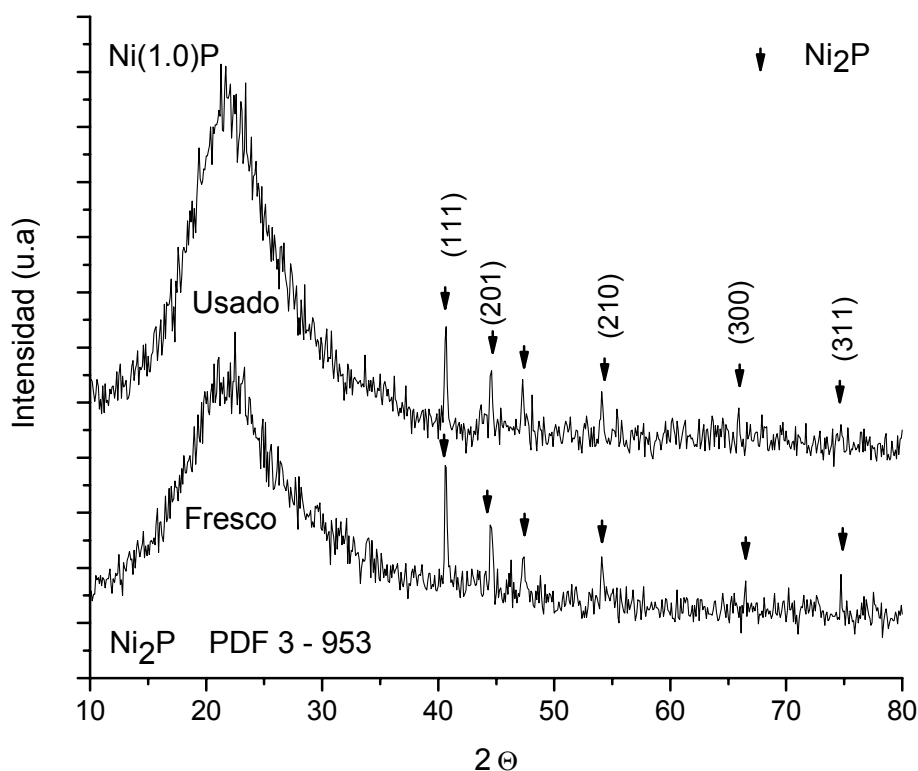


Figura 3.2 Difractogramas de NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 1.0 antes y después de reacción de HDS de DBT.

En la Figura 3.3 se presentan el difractograma de rayos X del catalizador NiP/SiO₂ con la relación Ni/P de 1.5 antes y después de la reacción de HDS de DBT. Los resultados indican que se formó el mismo tipo de fase hexagonal del Ni₂P que en el catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1.0. En este caso se determinó que el tamaño de cristal de la fase activa no presenta variación importante, ya que antes de la reacción el tamaño de la partícula se calculó

en 28 nm y después de reacción fue de 27 nm, lo cual se podría atribuir a una mejor dispersión del fósforo debido a un mayor contenido de fósforo en la solución precursora.

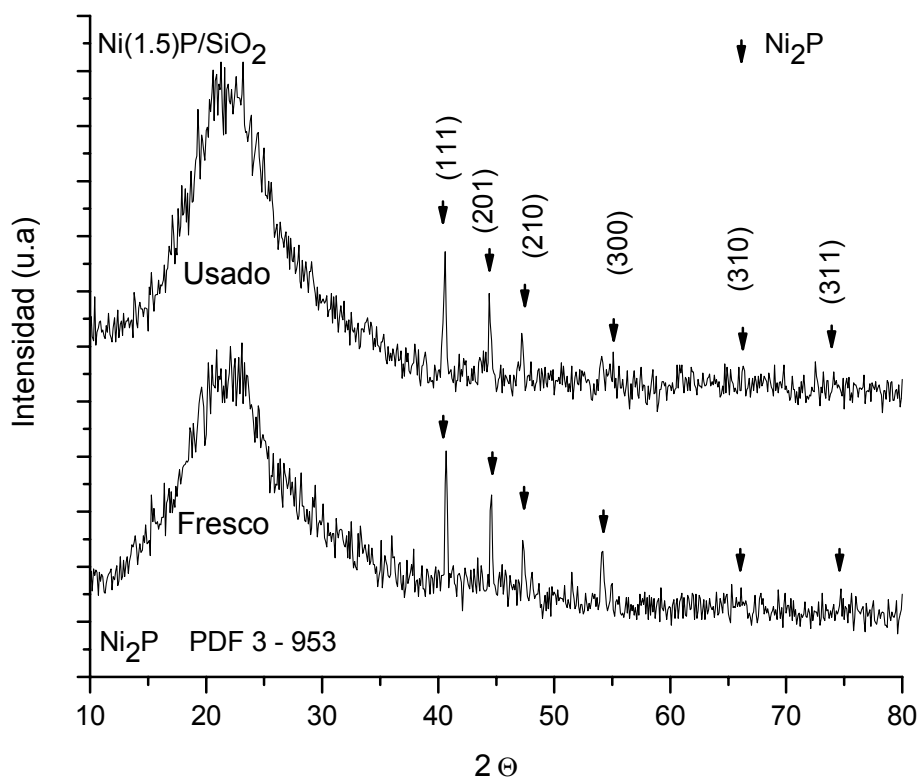


Figura 3.3 Difractogramas de NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 1.5 antes y después de reacción de HDS de DBT.

En la Figura 3.4 se presentan el difractograma de rayos X del catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 2 antes y después de la reacción de HDS de DBT. En el análisis se identificó que en este material también se formó la fase hexagonal Ni₂P variando el tamaño de cristal ligeramente, antes de reacción fue de 25 nm y después 20 nm.

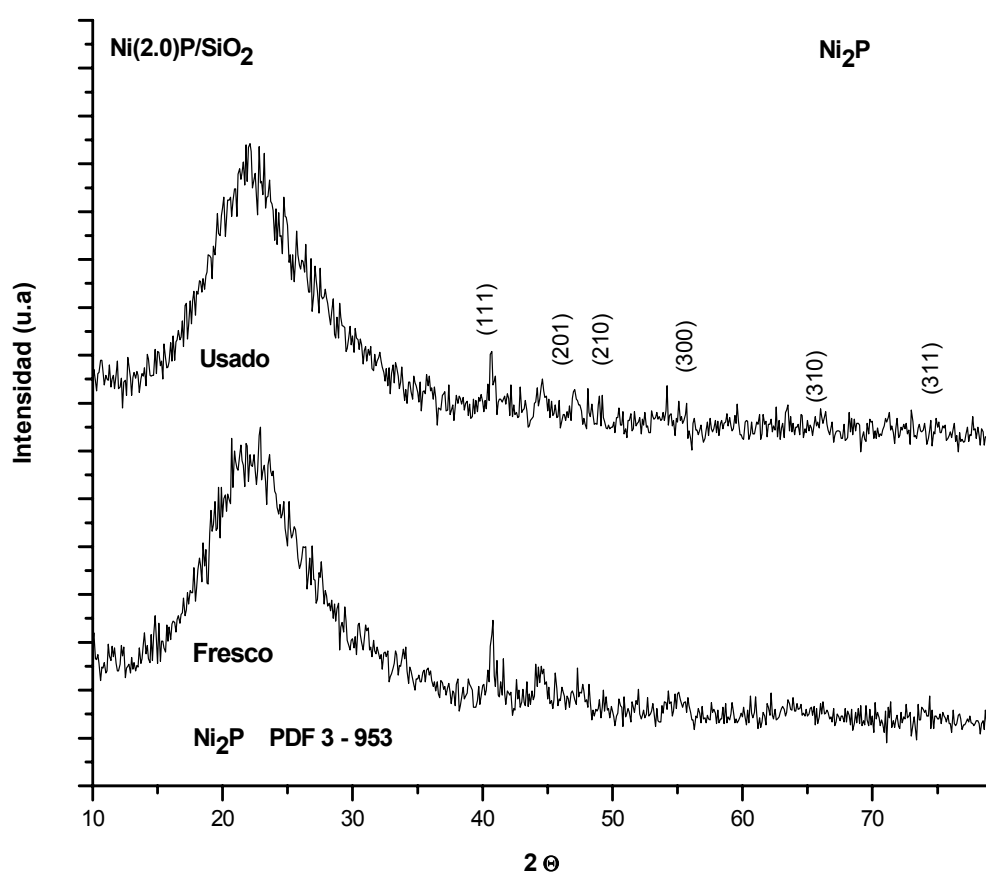


Figura 3.4 Difractogramas de NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 2.0 antes y después de reacción de HDS de DBT.

3.2.4. Patrón de difracción de fosfuros de Mo – Ni soportados.

Para los fosfuros ternarios, se utilizó diferente estequiometría para preparar la solución con las sales que contienen Mo, Ni y P, para obtener una relación molar entre los metales de Ni/Mo = 1.0 y con el fósforo se varió quedando: Mo:Ni:P = 1:1:0.5; 1:1:1 y 1:1:2. En la figura 3.5 se presenta el difractograma de MoNiP/SiO₂ con la relación 1:1:0.5^[64]. En este catalizador se obtuvo la fase hexagonal MoNiP identificada con la tarjeta 31 – 873 del JCPDS – ICDD.^[66]

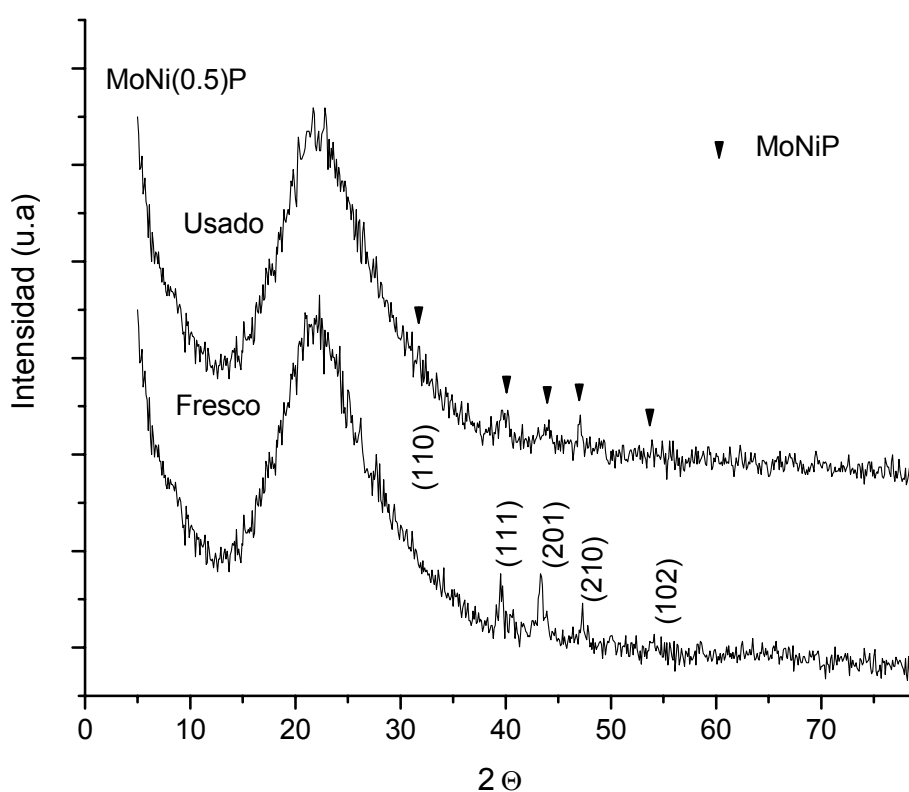


Figura 3.5. Difractogramas de MoNiP/SiO₂ con relación 1:1:0.5 antes y después de reacción de HDS de DBT.

En el difractograma de la figura 3.5, se observa las señales de difracción características a los 31.87, 39.34, 43.16, 47.25, 54.1 grados en el ángulo de $2-\Theta$. Los parámetros de la celda para esta fase son: $a = 5.861 \text{ \AA}$, $c = 3.704 \text{ \AA}$, y el volumen de celda es 110.19 \AA^3 . En este catalizador podemos observar que el tamaño de cristal presenta una disminución del 50%, antes de la reacción tiene 25 nm y después de la reacción decae hasta 11 nm, lo cual se podría atribuir a que es el material que se sintetizó con menor cantidad de fósforo, lo cual origina una estructura con baja estabilidad, que no resistió las severas condiciones de reacción.

La figura 3.6 presenta el difractograma del catalizador MoNiP/SiO_2 con la relación 1:1:1 en donde se identificó la misma fase que la obtenida con MoNiP/SiO_2 con la relación 1:1:0.5. En este caso el tamaño de cristal es más estable ya que varía únicamente en 3 nm, antes de la reacción el tamaño del cristal del fósforo fue de 22 nm y después de la reacción de 25 nm.

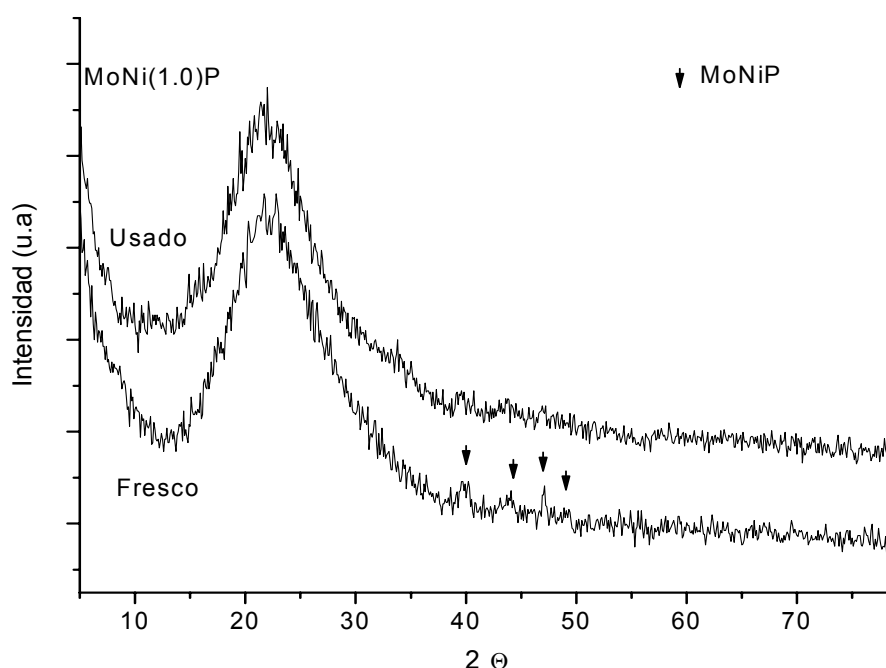


Figura 3.6. Difractogramas de MoNiP/SiO_2 con relación 1:1:1 antes y después de reacción de HDS de DBT.

En la figura 3.7 se presenta el difractograma del catalizador MoNiP/SiO₂ con la relación 1:1:2 antes y después de 5 y 10 h de la reacción de HDS de DBT. En este catalizador se observan 2 fases, la hexagonal del MoNiP que se presenta en los demás catalizadores sintetizados utilizando menor contenido inicial de P en el precursor y la fase hexagonal de MoP con ángulos de difracción en 27.87, 32.09, 43.3, 57.28 y 74.29 grados en el ángulo de 2 Θ .

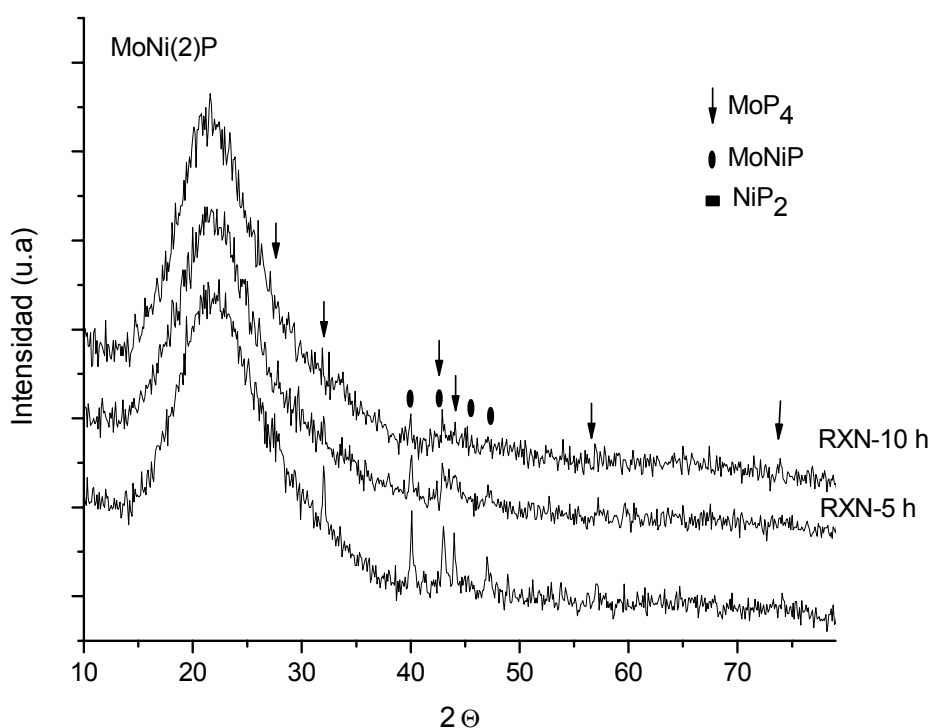


Figura 3.7 Difractogramas de MoNiP/SiO₂ con relación 1:1:2 antes y después de reacción de HDS de DBT a 5 y 10 h.

En estabilidad de las fases se puede observar variaciones para la fase MoNiP se disminuye el tamaño en relación al tiempo de reacción, para la fase MoP evaluado a 5 h presenta una disminución de 2 nm y para la reacción a 10 h el valor calculado es 2 nm más que antes de reacción. En la figura se observa que las intensidades correspondientes al MoP y MoNiP se reducen después de la reacción de HDS de DBT como consecuencia de las condiciones de reacción.

3.2.5. Cálculo de tamaño de cristal de catalizadores mediante DRX.

De las intensidades de los picos de difracción de los fosfuros antes y después de la reacción permitió determinar el tamaño de cristal con base en la ecuación 6, de Scherrer ^[53].

$$D_c = K \lambda / \beta \cos(\Theta) \quad \dots\dots\dots 6)$$

Donde K es una constante con valor de 0.9, λ es la radiación emitida por la longitud de onda de los rayos X, β es el ancho del pico de máxima intensidad calculado a la mitad del mismo y Θ se obtiene del ángulo de Bragg.

Tabla 3.1. Tamaño de cristal de fosfuros antes y después de la reacción de HDS de DBT.

Catalizador	Tamaño de cristal (nm).	
	Antes de reacción	Después de reacción
MoP	35	-----
Ni(1.0)P	37	29
Ni(1.5)P	28	27
Ni(2.0)P	25	20
MoNi(0.5)P	25	11
MoNi(1.0)P	22	25
MoNi(2.0)P. Fase: [MoNiP]	35	27 (5 h) 32 (10 h)
MoNi(2.0)P. Fase: [MoP]	24	22 (5 h) 27 (10 h)

De los resultados presentados en la tabla 3.1, podemos observar que en el MoP se tienen cristales de gran tamaño. En la serie de fosfuros de Ni soportados, se observa que al incrementar el contenido de fósforo en el precursor se disminuye el tamaño de cristal, presentando un valor mínimo de 25 nm, para el NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 2. Para esta serie de materiales se observó que el catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P = 1.0, presenta el valor máximo de tamaño de cristal y al evaluar después de reacción, se reduce hasta en un 20% de su tamaño, probablemente por inestabilidad en la estructura formada.

Los fosfuros de Mo–Ni soportados, presentan resultados irregulares, destacando la mala estabilidad del fosfuro con menor proporción de fósforo en precursor, ya que pasó de 25 nm antes de reacción a 11 nm después de reacción.

3.3. Fisisorción de nitrógeno (BET).

Para efectuar este análisis las muestras son sometidas a tratamiento de limpieza mediante temperatura (250°C) y vacío durante 3 h con lo cual se elimina cualquier contaminante o material extraño en el catalizador que interfiera en la obtención de resultados reales.

3.3.1 Propiedades texturales de fosforo de Mo másico.

La isoterma de adsorción – desorción del MoP no se obtuvo mediante esta técnica debido a que presenta una baja área específica de $4.5\text{ m}^2/\text{g}$ similar a la reportada por X. Wang y col.^[28] probablemente debido a sinterizado del material ocurrido en la etapa de reducción a temperaturas elevadas. En la figura 3.8 se presenta el gráfico de diámetro – volumen de poro del MoP.

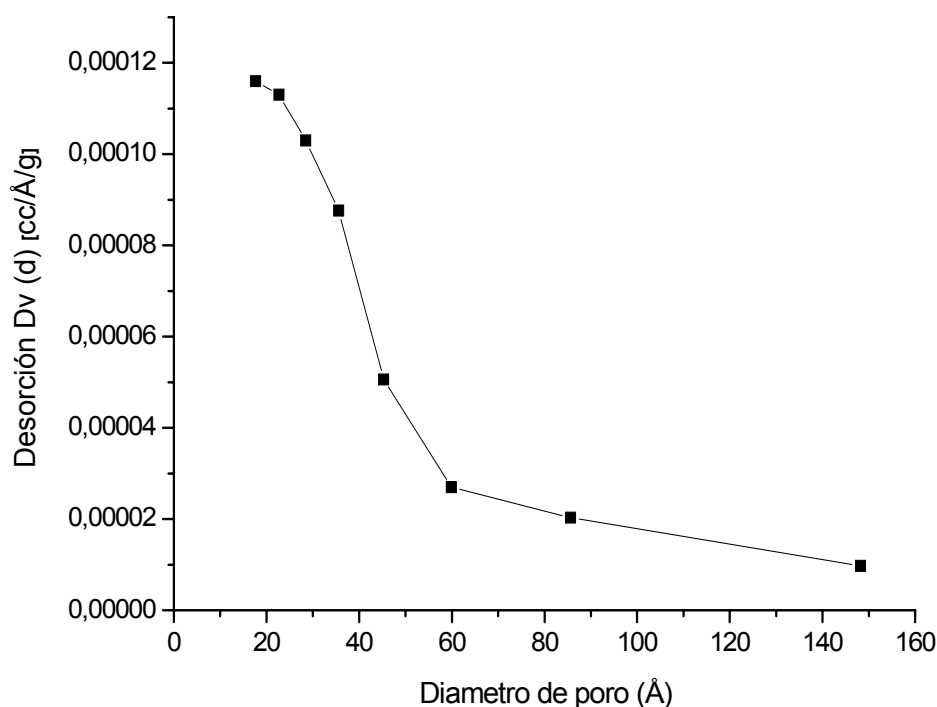


Figura 3.8. Distribución del tamaño de poro en el catalizador MoP másico.

El material presenta un amplio intervalo de tamaño de poro, conteniendo microporos y poros de hasta 60 Å, con un tamaños de poro promedio de 17 Å, y volumen de poro promedio de 1.16×10^{-4} cc/Å/g.

3.3.2 Propiedades texturales del Soporte (SiO₂).

Para la síntesis de los fosfuros soportados se decidió utilizar la SiO₂. El soporte más utilizado en los catalizadores industriales para hidrotratamiento, es la γ -alúmina, la cual no se consideró adecuada debido a la interacción que se presenta con los fosfatos, en donde las condiciones de reducción favorecen que se origine la formación de AlPO₄ [67,68], cambiando con esto las propiedades de la fase activa y del soporte, que influyen en el desempeño del catalizador. En la figura 3.9 se presenta la isoterma de adsorción – desorción de nitrógeno en la SiO₂.

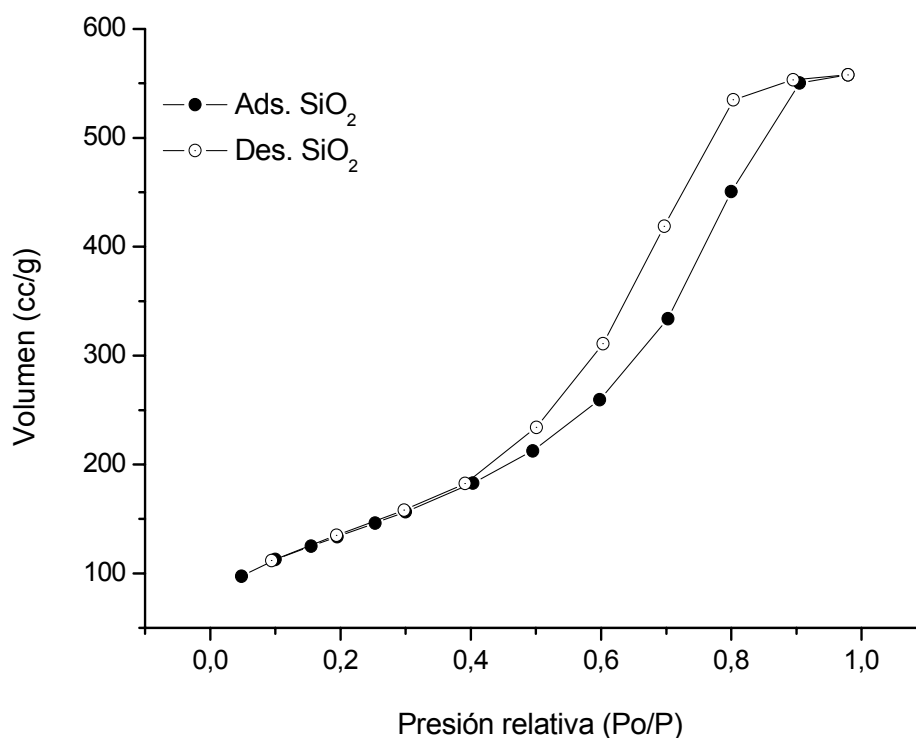


Figura 3.9. Isotherma adsorción – desorción del soporte SiO₂.

El soporte presenta una isoterma del tipo IV que es característica de sólidos mesoporosos (2–50 nm, IUPAC), con una loop de histéresis del tipo A que corresponde a capilares de forma tubular abiertos en ambos extremos. La SiO₂ presenta un área específica de 340 m²/g.

En la figura 3.10 se presenta la distribución de tamaño – volumen de poro de la SiO₂, en la cual se observa que el tamaño de diámetro de poro esta comprendido entre 22 y 150 Å, de donde el tamaño de poro promedio en el intervalo de 46 – 60 Å con un volumen de poro de 0.0153 cc/ Å/g . También es de destacar la presencia de poros con diámetro entre 36 y 88 Å, con volumen de poro de 0.0112 y 0.0073 cc/ Å/g respectivamente. Los cuales cobran importancia y son mencionados para ciertos catalizadores después de síntesis y/o reacción, probablemente debido a bloqueo de los poros que se encuentran en mayor proporción, cambiando la distribución del tamaño de poro promedio al catalizador referido.

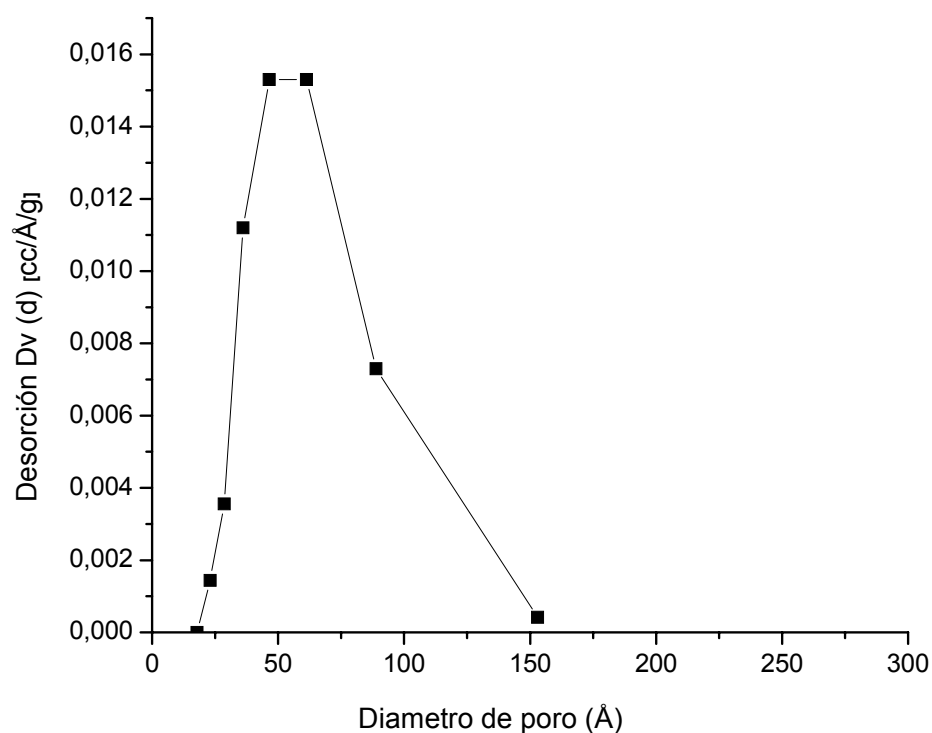


Figura 3.10. Gráfica de tamaño – volumen de poro de soporte SiO₂.

3.3.3 Propiedades texturales de fosfuros de Ni soportados.

En la figura 3.11 se presentan las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno de SiO_2 y los catalizadores frescos, la diferencia entre la SiO_2 los catalizadores, es debido a la perdida de área específica, por obstrucción de poros. En las isothermas de los catalizadores se puede observar una gran similitud, lo cual indica que las condiciones de síntesis y contenido de fósforo en precursor no tienen una influencia pronunciada sobre las propiedades texturales del soporte, sin embargo estos causaron obstrucción de poros. Para los tres catalizadores se observa que se obtiene una isoterma tipo IV similar a la del soporte.

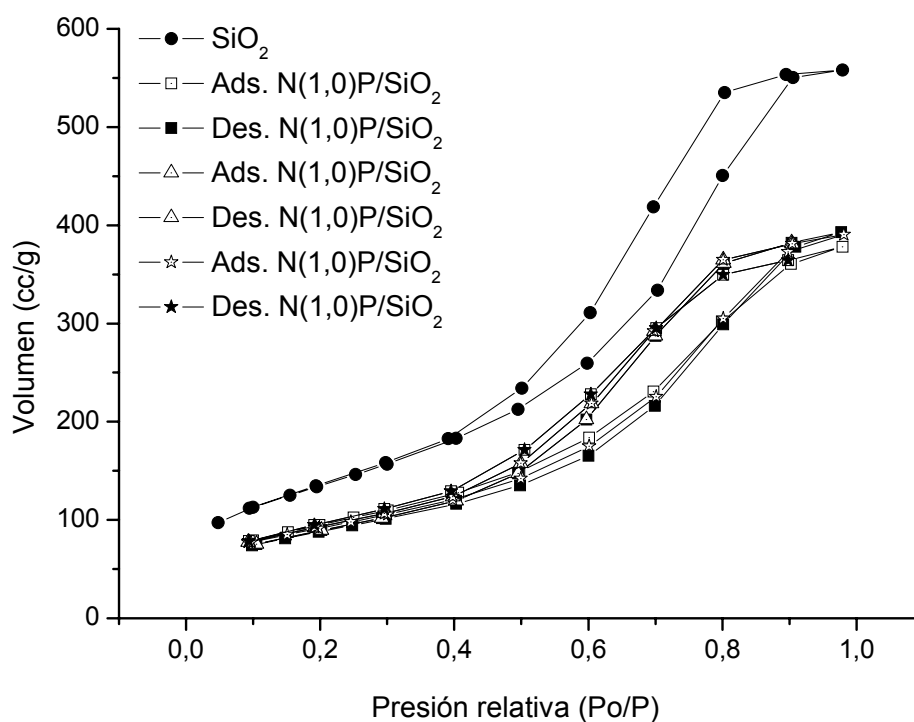


Figura 3.11. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para SiO_2 y fosfuros de níquel con diferente relación molar.

En la figura 3.12 se presenta la distribución del tamaño – volumen promedio de poro para los tres catalizadores. En el catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 2.0 se mantiene la distribución del diámetro promedio de poro, igual a la del soporte, pero disminuye el volumen de poro de 0.0153 a 0.012 cc/Å/g. Para los catalizadores con relación Ni/P de 1.0 y 1.5, se determino que los poros con diámetro de 60 Å se bloquean, cambiando la distribución del diámetro promedio de poro, con un máximo en 46 Å y 0.012 cc/Å/g de volumen de poro para ambos materiales.

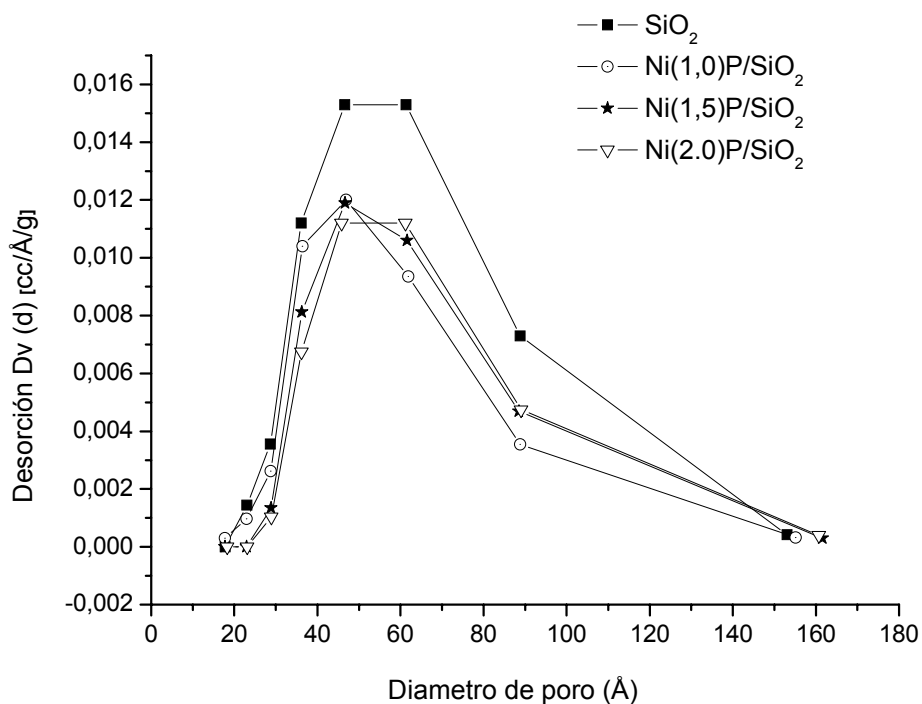


Figura 3.12. Distribución del Tamaño – volumen de poro de SiO₂ y NiP/SiO₂ a diferentes relaciones molar.

3.3.4 Propiedades texturales de fosfuros de Ni soportados antes y después de reacción.

A continuación se presentan las isothermas de adsorción – desorción de nitrógeno para cada material de la serie de fosfuros binarios antes y después de reacción. En donde se pueden observar las diferencias en el comportamiento de la isoterma provocados por las condiciones de reacción.

En la figura 3.13 se presentan la isoterma del NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1.0 antes y después de la reacción de HDS de DBT, prevaleciendo las propiedades del soporte para ambos materiales, para el catalizador después de reacción se obtuvo un área de 319 m²/g el cual es menor al obtenido para el catalizador fresco que fue de 346 m²/g. Lo cual indica una disminución de 26.5 m²/g, esta reducción en el área es debido probablemente a la formación de coque en la superficie del material.

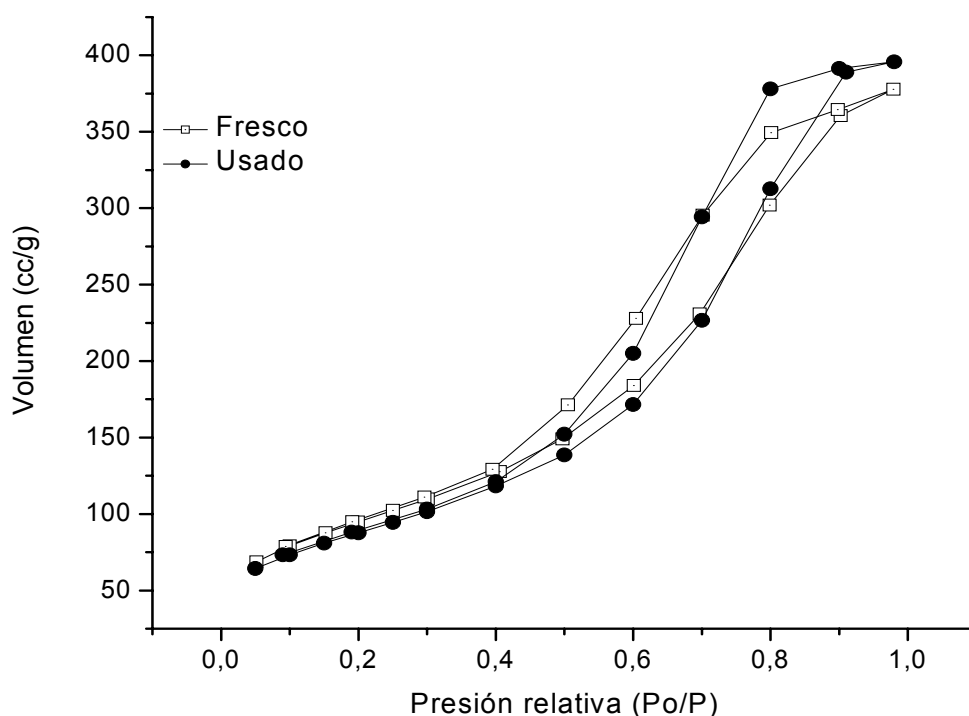


Figura 3.13. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ de NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.0) antes y después de reacción.

En la figura 3.14, se presenta el comportamiento en el diámetro – volumen de poro para el catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1.0, en donde se corrobora la existencia de un máximo en 46 Å, siendo este el diámetro de poro promedio para el material fresco, lo cual contrasta con los poros de 60 Å que baja de forma considerable. Después de reacción poros de 60 Å prevalecen en el material.

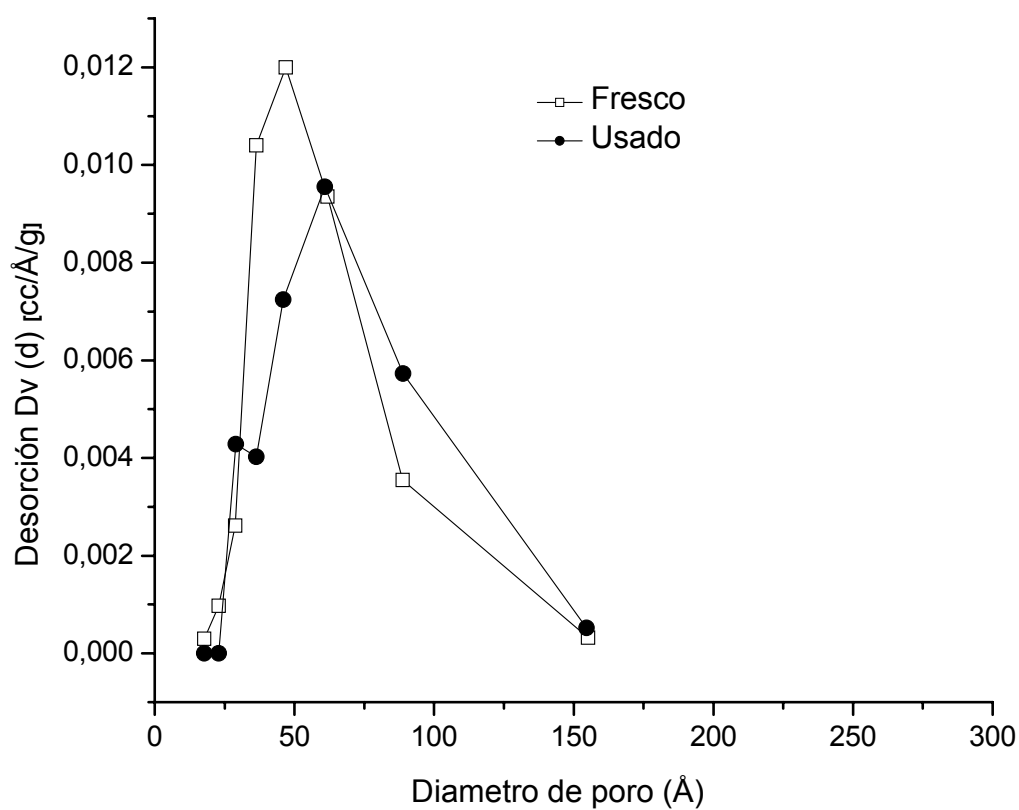


Figura 3.14. Tamaño y volumen de poro de NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.0) antes y después de reacción.

Los resultados de volumen promedio de poro obtenidos para el catalizador antes y después de reacción son 0.012 y 0.00724 cc/Å/g respectivamente. La diferencia en el volumen de poro es debido probablemente al taponamiento de éstos por deposición de coque en la superficie del catalizador.

En la figura 3.15, se presentan las isotermas de adsorción – desorción de nitrógeno del catalizador NiP/SiO₂ antes y después de reacción, en la cual el comportamiento observado es similar antes y después de la evaluación del material en la reacción de HDS de DBT, lo cual indica buena estabilidad del soporte bajo las condiciones de reacción.

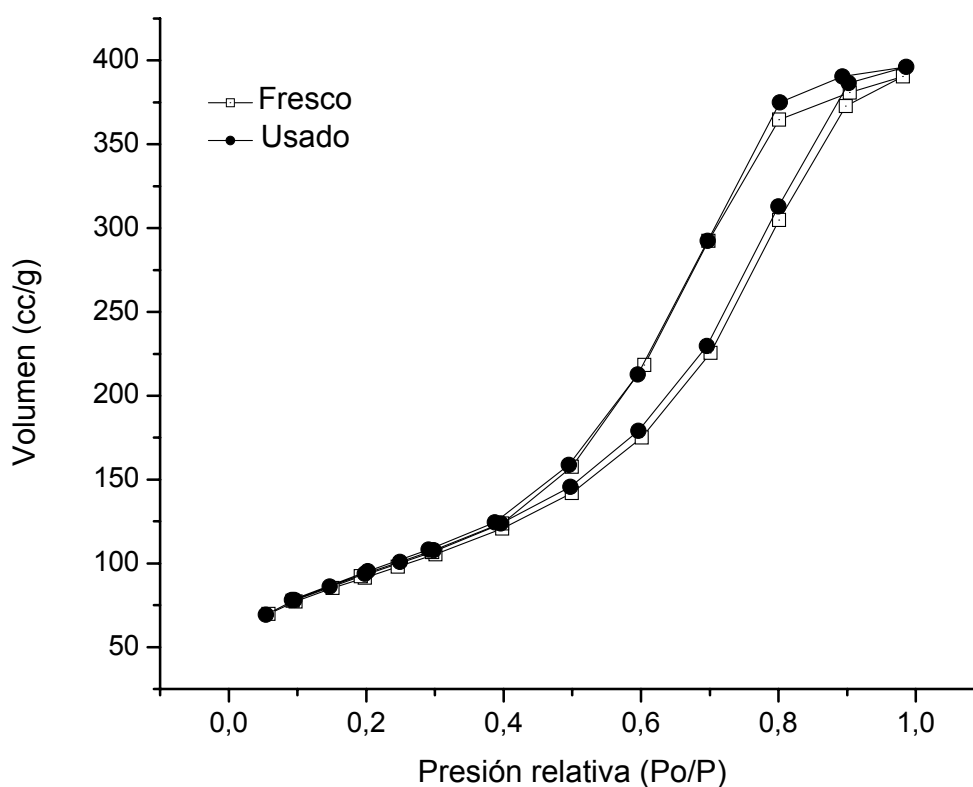


Figura 3.15. Isotermas de NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.5) antes y después de reacción.

Los resultados de área obtenidos fueron 331 y 341 m²/g para el catalizador antes y después de reacción respectivamente, el incremento en el área específica se podría deber al cambio en la distribución de los tamaños de poro.

En la figura 3.16 se presenta la distribución del tamaño – volumen de poro para el catalizador NiP/SiO₂ antes y después de reacción donde se observa una mínima variación en volumen de poro del catalizador después de reacción.

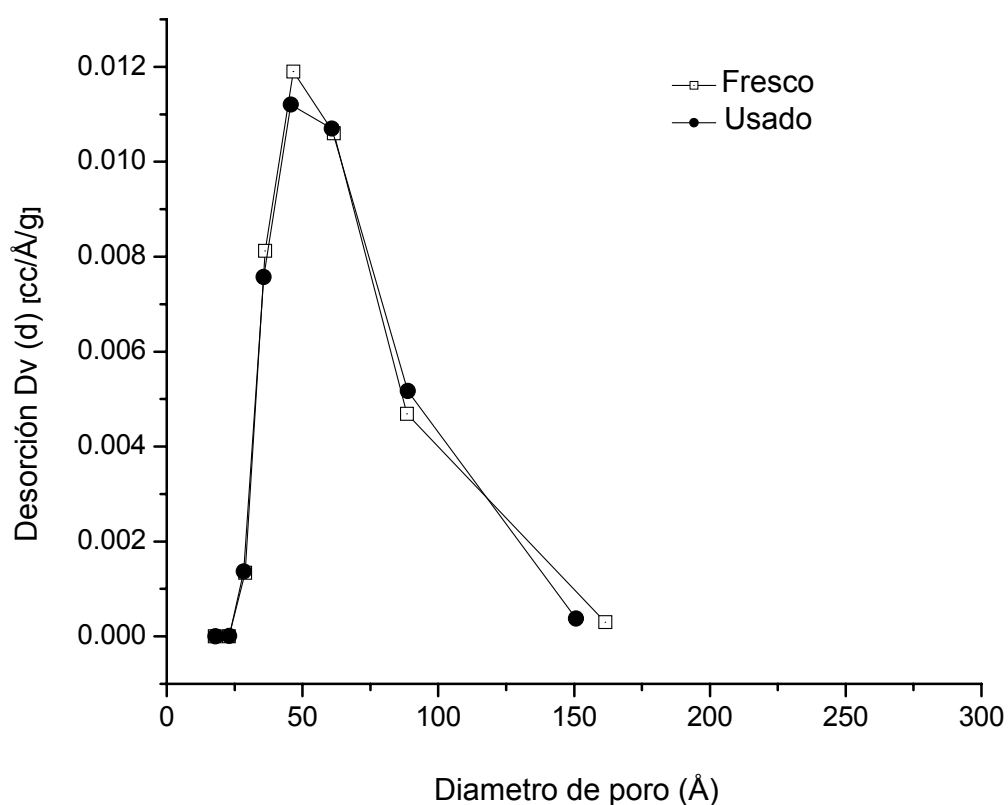


Figura 3.16. Distribución de tamaño y volumen de poro de NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.5) antes y después de reacción.

La distribución de tamaño de poro es de 46 a 61 Å, en donde el tamaño de poro promedio es de 46 Å para el catalizador fresco y usado con volumen de poro promedio de

0.0119 y 0.0112 cc/Å/g respectivamente. Esta diferencia en volumen de poro se originó probablemente por el bloqueo de poros y deposición de coque, originando la disminución de área para el material usado con respecto al catalizador fresco.

En la figura 3.17, se presentan las isotermas del catalizador NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 2.0 antes y después de la reacción, en la cual no se observan variaciones significativas en el comportamiento de la adsorción – desorción del nitrógeno.

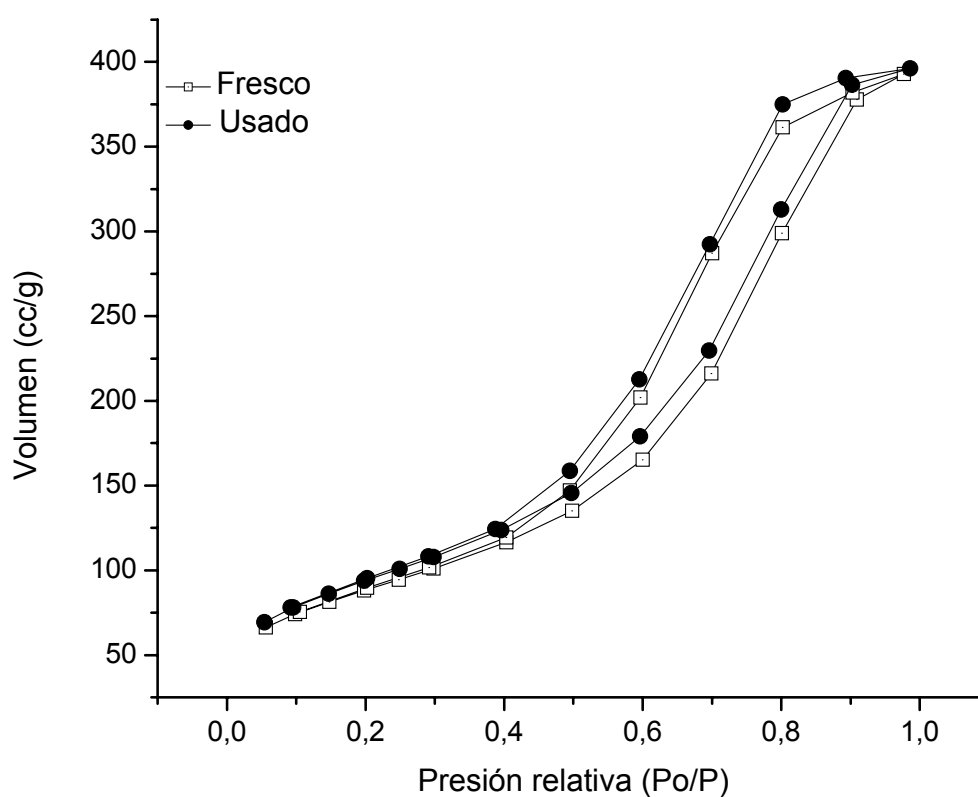


Figura 3.17. Isotermas de adsorción-desorción de N₂ de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0) antes y después de reacción.

Para el catalizador fresco y usado se obtuvieron 319 y 297 m²/g respectivamente, una diferencia de 22 m²/g lo cual se puede atribuir a deposición de coque en superficie del

material. Para la síntesis de este catalizador se preparó una solución para impregnar con una relación Ni:P de 1:2, obteniendo al final una fase Ni₂P. El área obtenida para este material es alrededor de 10 m²/g menor a la que presenta el soporte (SiO₂) lo que indica que el fósforo que no quedó en la fase activa no obstruyó los poros y probablemente se difundió en forma de PH₃^[51] hasta salir del soporte.

En la figura 3.18, se presenta la distribución del tamaño de poro – volumen de poro para el catalizador NiP/SiO₂ antes y después de reacción.

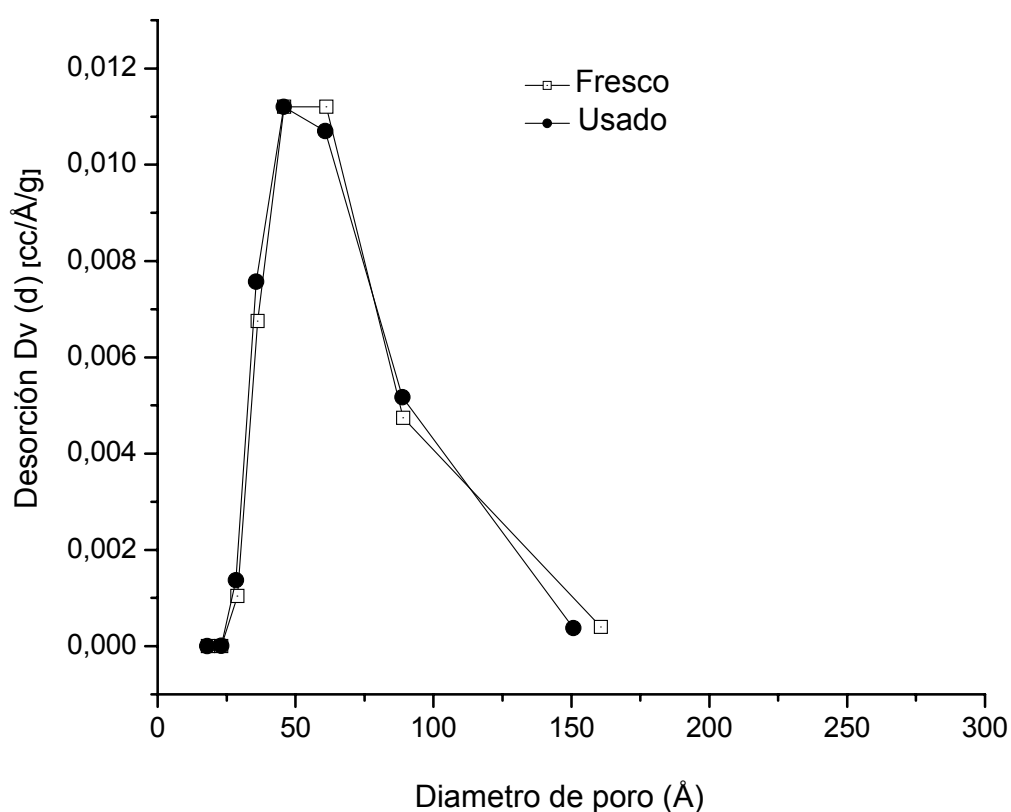


Figura 3.18. Distribución de tamaño y volumen de poro de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0) antes y después de reacción.

Los resultados obtenidos de tamaño de poro promedio para el catalizador fresco y usado son de 46 a 60 Å con volumen de poro promedio de 0.0112 y 0.0089 cc/Å/g, respectivamente. Se observa una mínima variación en volumen y tamaño de poro del catalizador usado con respecto al catalizador fresco.

3.3.5. Propiedades texturales de fosfuros de Mo – Ni soportados.

En la figura 3.19 se presentan las isoterms de adsorción – desorción de nitrógeno para los fosfuros de Mo – Ni soportados.

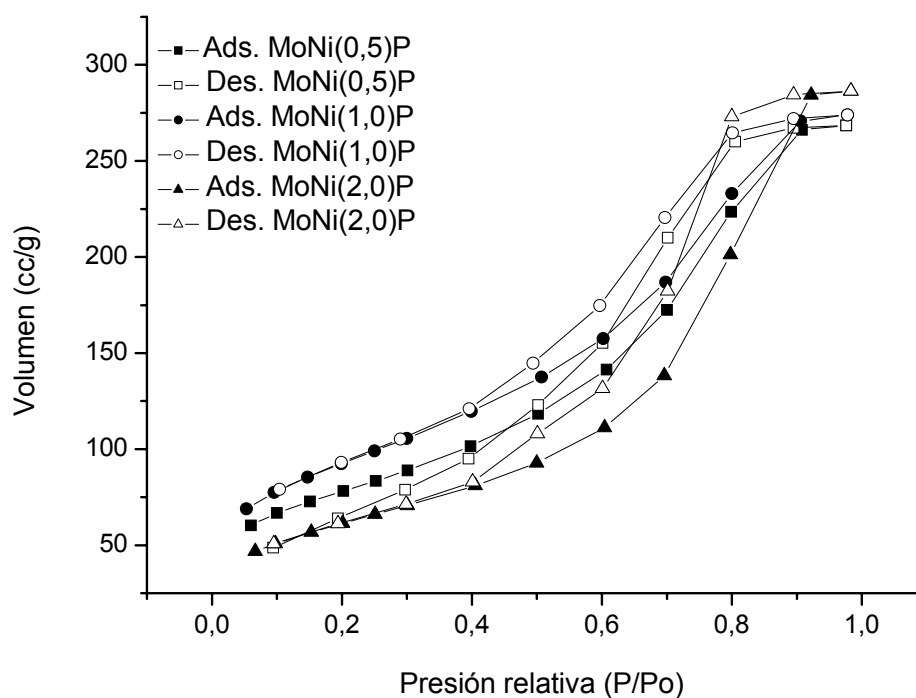


Figura 3.19. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ para fosfuros de molibdeno – níquel con diferente relación molar.

En las isotermas podemos observar el comportamiento de la adsorción para los tres catalizadores antes de la reacción. Considerando que la RTP se realizó a 165° C por arriba de temperatura final que los fosfuros de Ni soportados, podemos observar que el contenido de fósforo en el precursor que no forma parte de la fase activa, probablemente se depositó en el soporte, obstruyendo poros, efecto que se observa debido a que los poros con diámetro de 46 Å, cambia su volumen de poro del soporte 0.0153 hasta un valor mínimo de 0.0037 cc/Å/g para el MoNi(2.0)P.

Los catalizadores MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:0.5 y 1:1:1 tienen un comportamiento similar, el catalizador MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:2 presenta un comportamiento diferente a los otros materiales principalmente en la pendiente de adsorción (*ABC*), para los tres catalizadores se observa un comportamiento similar en volumen y diámetro de poro, únicamente el catalizador con relación 1:1:2 presenta mayor amplitud en el intervalo de diámetro de poro desde 36 hasta 100 Å.

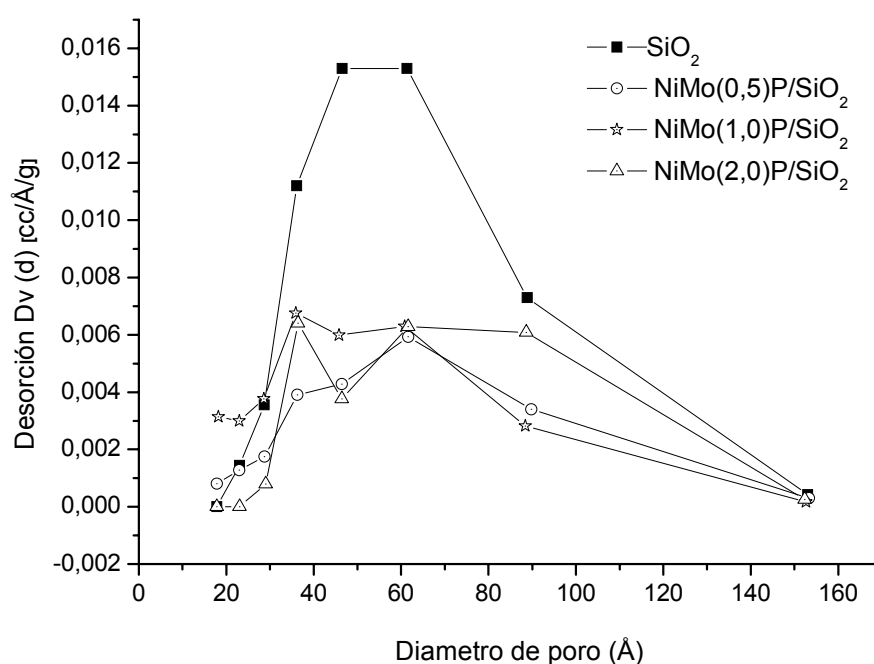


Figura 3.20. Distribución de Tamaño – volumen de poro de SiO₂ y MoNiP/SiO₂ a diferentes relaciones molares.

3.3.6 Propiedades texturales de fosfuros de Mo – Ni soportados, antes y después de reacción.

En la figura 3.21 se presentan las isothermas del catalizador MoNiP/SiO₂ con la relación M:M:P de 1:1:0.5 antes y después de reacción, donde se observa que las propiedades texturales del soporte se modifican al adicionar la fase activa, pero después de reacción los cambios son mínimos. El catalizador antes de reacción tiene un área específica de 305 m²/g y después de reacción es de 298 m²/g .

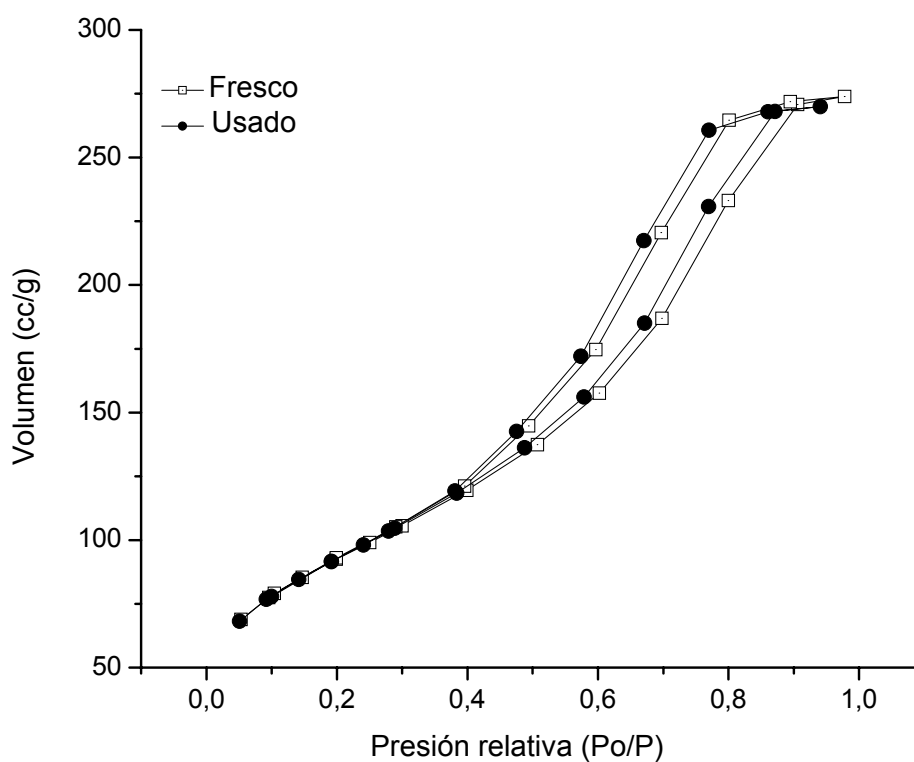


Figura 3.21. Isothermas adsorción-desorción de N₂ de MoNiP/SiO₂ (Rel. 1:1:0.5) antes y después de reacción.

En la figura 3.22 se presenta el gráfico de distribución de tamaño – volumen de poro del catalizador MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:0.5 antes y después de la reacción de HDS de DBT, en donde las principales diferencias se observan en volumen de poro promovidas por las condiciones de síntesis.

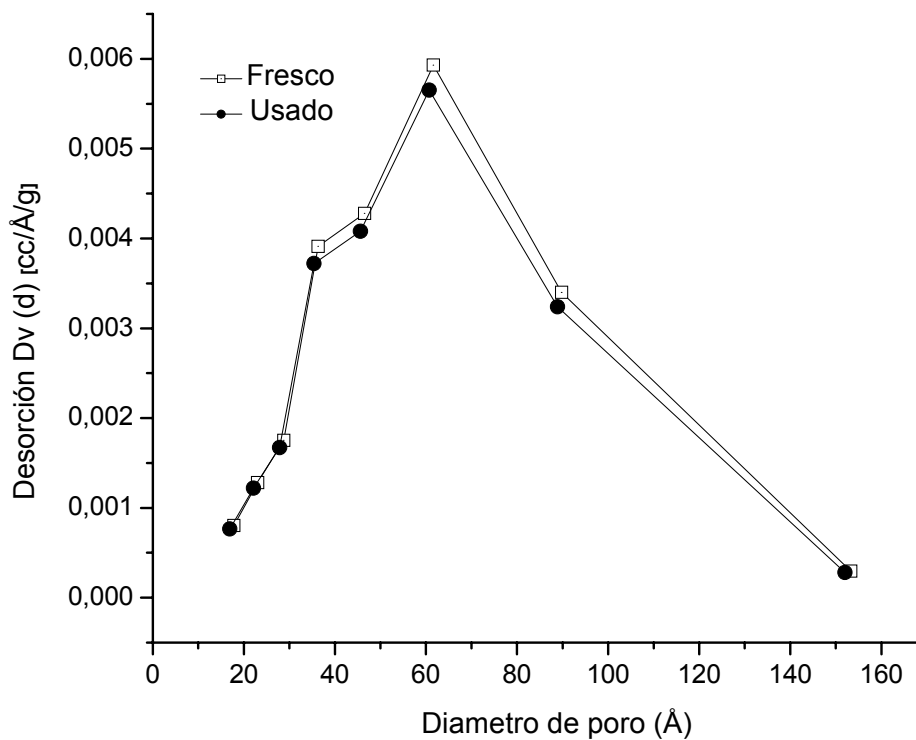


Figura 3.22. Tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO₂ (1:1:0.5) antes y después de reacción.

En la figura 3.23 se presentan las isothermas del catalizador MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:1 antes y después de reacción, donde se observa que las propiedades texturales del soporte se modifican al adicionar la fase activa, pero después de reacción los cambios son mínimos. El catalizador antes de reacción tiene un área específica de 299 m²/g y después de reacción es de 276 m²/g .

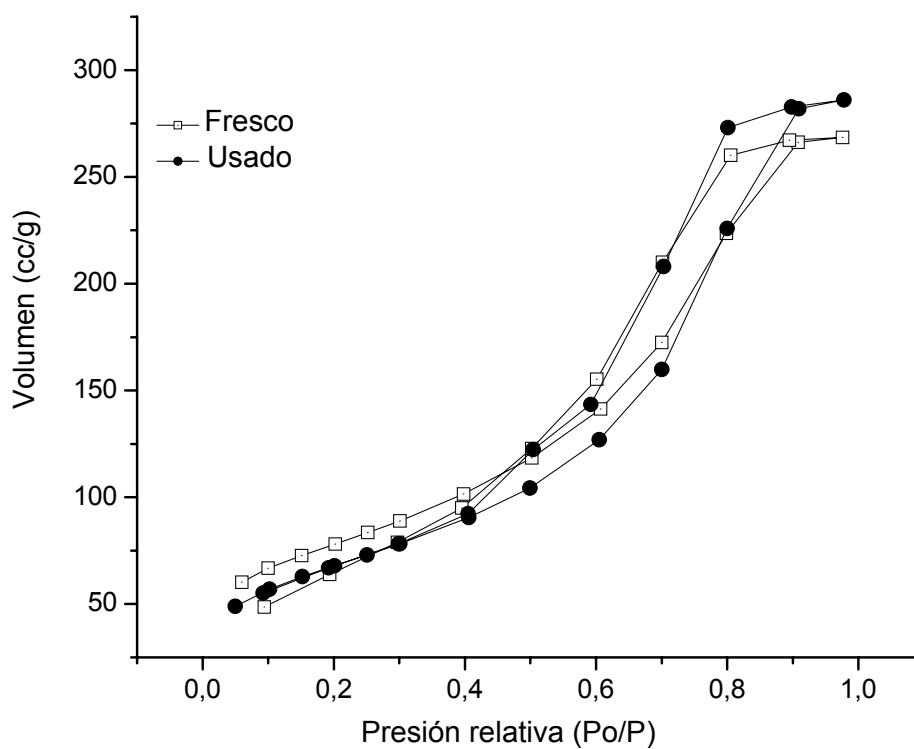


Figura 3.23. Isothermas de adsorción-desorción del catalizador MoNiP/SiO₂ (Rel. 1:1:1.0) antes y después de reacción.

En la figura 3.24 se presenta un gráfico de tamaño – volumen de poro para el catalizador MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:1 antes y después de reacción, donde se observa que el volumen de poro disminuye ligeramente de 0.00606 hasta 0.0058 (cc/Å/g) y no se observa un cambio importante en el diámetro de poro, observándose que está desde 20 hasta 150 Å, con diámetro promedio de poro en 40 y 80 Å.

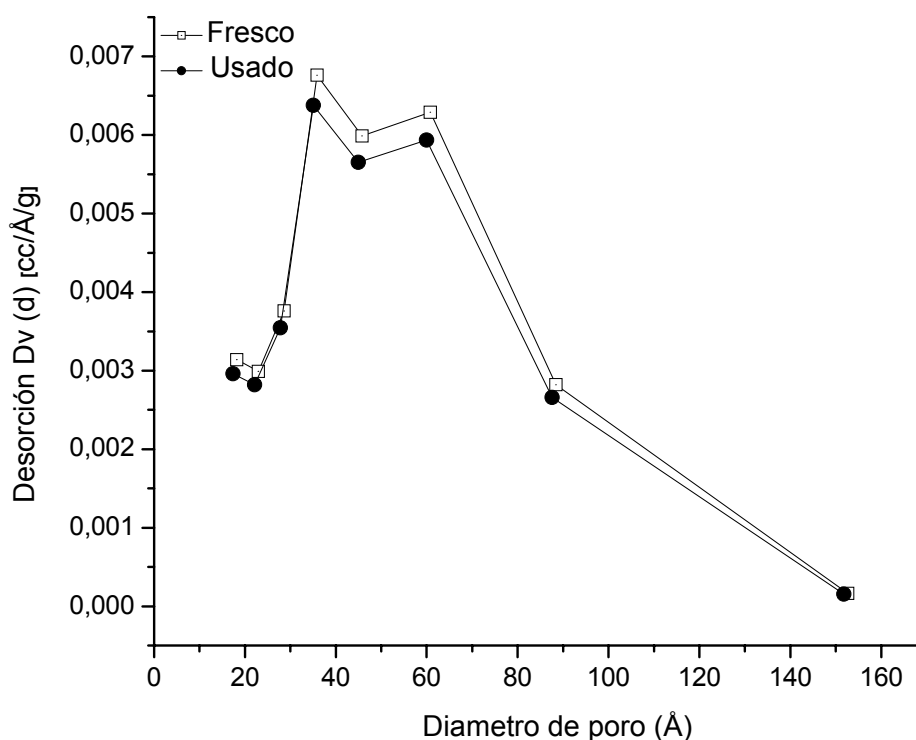


Figura 3.24. Distribución de tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO₂ (1:1:1.0) antes y después de reacción.

En la figura 3.25, se presentan las isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno del catalizador MoNiP/SiO₂ con la relación M:M:P de 1:1:2 antes y después de 10 h de reacción, donde se observa que las propiedades texturales del catalizador no se ven afectadas por las

condiciones de reacción. El catalizador antes de reacción tiene un área de $223 \text{ m}^2/\text{g}$ y después de la reacción el área fue $236 \text{ m}^2/\text{g}$. El comportamiento observado en la adsorción de nitrógeno puede estar relacionado con una posible remoción de fósforo de la superficie del catalizador usado ocasionado por las condiciones de reacción.

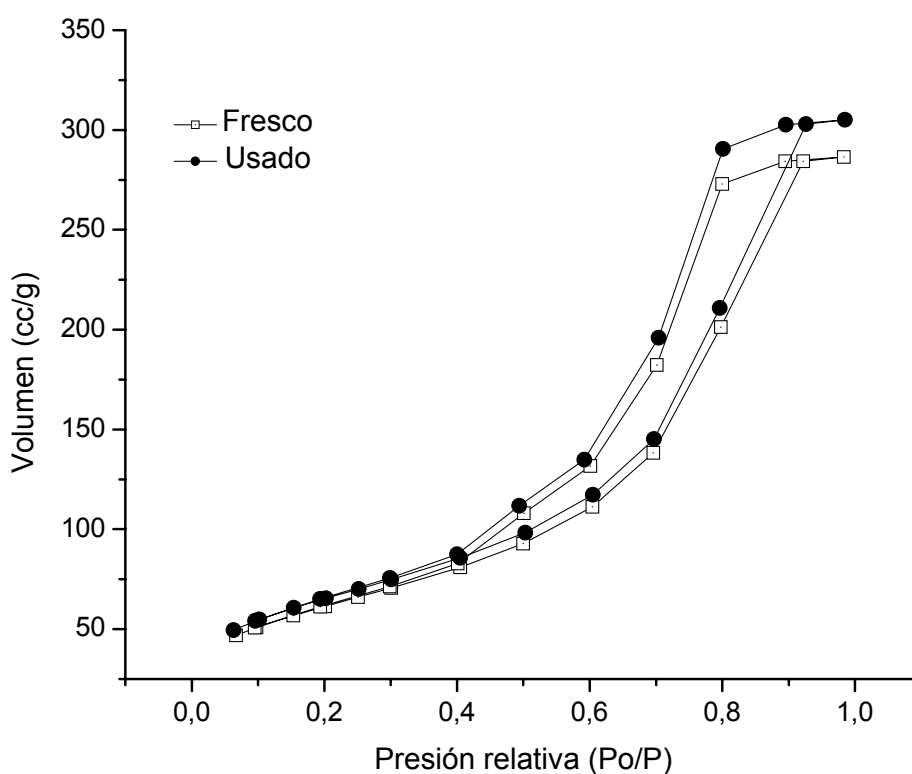


Figura 3.25. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 del catalizador $\text{MoNiP}/\text{SiO}_2$ (Rel. 1:1:2.0) antes y después de 10 h de reacción.

En la figura 3.26 se presenta el gráfico de distribución del tamaño – volumen de poro para el catalizador $\text{MoNiP}/\text{SiO}_2$ con relación M:M:P de 1:1:2 antes y después de reacción,

donde se observa que el volumen de poro disminuye de 0.00685 hasta 0.00642 (cc/Å/g) y el intervalo del tamaño de poro es de 36 – 89 Å en ambos análisis.

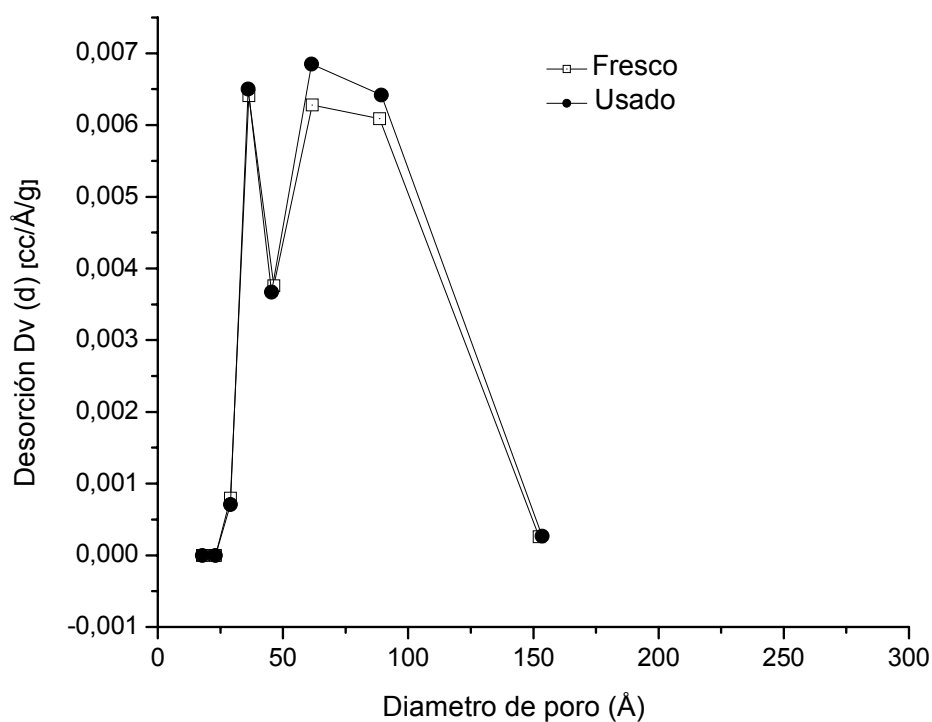


Figura 3.26. Distribución de tamaño - volumen de poro de MoNiP/SiO₂ (1:1:2.0) antes y después de reacción.

En la tabla 3.2 se reportan los resultados de propiedades texturales del soporte y catalizadores sintetizados para el desarrollo de este trabajo de tesis, reportando el área específica (m²/g), tamaño promedio de poro (Å) y volumen promedio de poro (cc/Å/g). Para

los resultados de tamaño promedio de poro se reportan dos valores, esto es debido a las características de la SiO₂ utilizada como soporte, la cual presenta una distribución de poro del tipo bimodal.

Tabla 3.2. Resultados de área específica y tamaño – volumen de poro de catalizadores antes y después de reacción.

Material	Área específica (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	Volumen de poro (cc/Å/g)
SiO ₂	340	46 – 60	0.0153
MoP	4.5	17.63	1.16 x 10 ⁻⁴
Ni(1.0)P	346.2	46	1.2 x 10 ⁻²
*Ni(1.0)P	319.7	46	7.24 x 10 ⁻²
Ni(1.5)P	331.3	46	1.19 x 10 ⁻²
*Ni(1.5)P	341.0	46	1.12 x 10 ⁻²
Ni(2.0)P	319.5	46 – 60	1.12 x 10 ⁻²
*Ni(2.0)P	297.4	46 – 60	8.9 x 10 ⁻³
MoNi(0.5)P	305.4	60	8 x 10 ⁻³
*MoNi(0.5)P	298	60	6.9 x 10 ⁻³
MoNi(1.0)P	299.4	36	6.06 x 10 ⁻³
*MoNi(1.0)P	276.65	36	5.8 x 10 ⁻³
MoNi(2.0)P	171.83	46 – 60	6.85 x 10 ⁻³
*MoNi(2.0)P	165.7	60	6.42 x 10 ⁻³

* Catalizador analizado después de reacción.

3.4 Microscopia electrónica de barrido.

A continuación se presentan las imágenes de los fosfuros de MoP, NiP/SiO₂ y MoNiP/SiO₂ aplicando la técnica de microscopia electrónica de barrido. Para todos los materiales se presentan imágenes a 500, 3000 y 5000x indicadas como *a*, *b* y *c* respectivamente.

3.4.1 Micrografía de fosfuros de Molibdeno.

En las figuras 3.27 *a*, *b* y *c* se muestran las micrografías de barrido del catalizador MoP, en las imágenes se aprecian estructuras irregulares con forma no definida, más bien son cúmulos de material con tamaños de partícula de 5–10 μm, en la micrografía *c* se aprecian cavidades en la mayor parte del material.

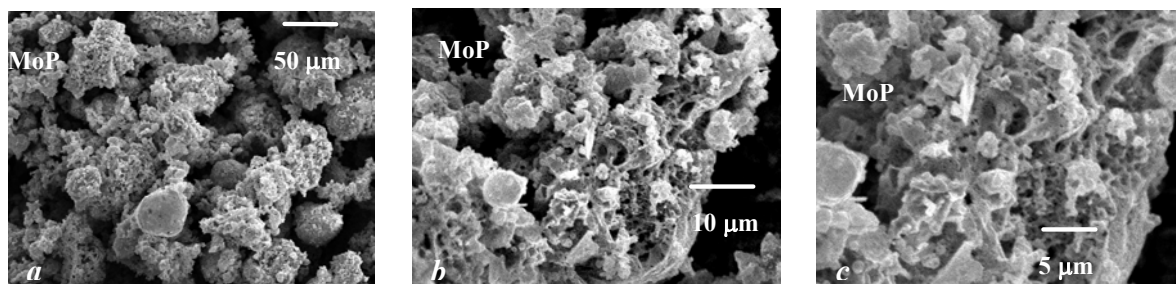


Figura 3.27 *a*, *b* y *c*. Imágenes SEM de MoP tomadas a distintas magnificaciones.

3.4.2 Micrografía de fosfuros de Ni soportados.

En las figuras 3.28 *a*, *b* y *c* se reporta la morfología del fosfuro binario NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1.0. En las imágenes se puede observar partículas de forma semiesférica con tamaños que va de 10 a 60 nm, y partículas pequeñas de forma irregular.

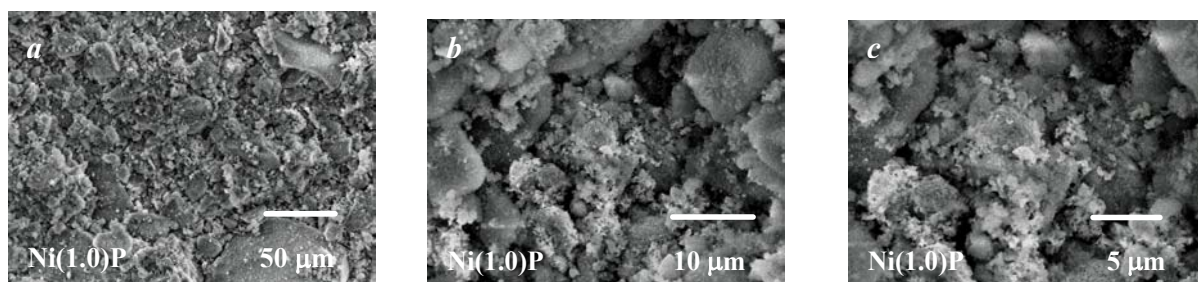


Figura 3.28. Imágenes SEM del catalizador NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.0). Tomadas a distintas magnificaciones

En las figuras 3.29 *a*, *b* y *c* se presenta la morfología del fosfuro binario NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1.5. En las imágenes se observan partículas de formas angulares y aplanadas de tamaños diversos y menores a las 50 μm, al igual que el catalizador con relación Ni/P de 1.0 presenta partículas de forma irregular.

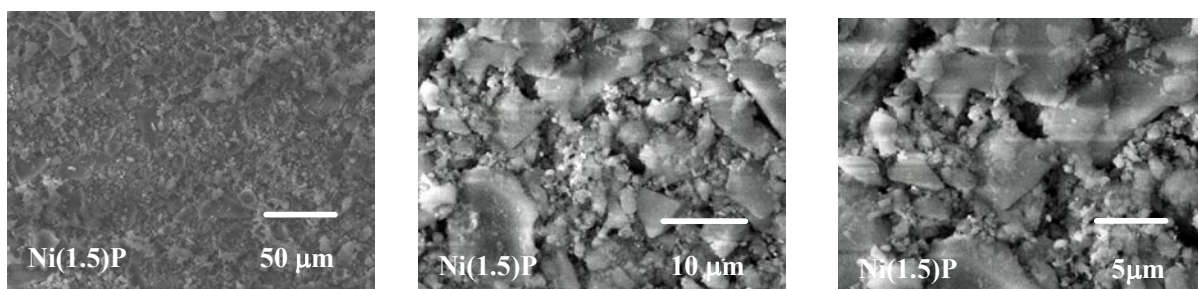


Figura 3.29 Imágenes SEM de NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.5). Tomadas a distintas magnificaciones

En las figuras 3.30 *a*, *b* y *c* se presenta la morfología del fosforo binario NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 2.0. En las imágenes se puede observar partículas en forma de hojuelas y esféricas – alargadas con tamaños diversos, menores a las 50 μm, misma morfología que los catalizadores con relación Ni/P de 1 y 1.5.

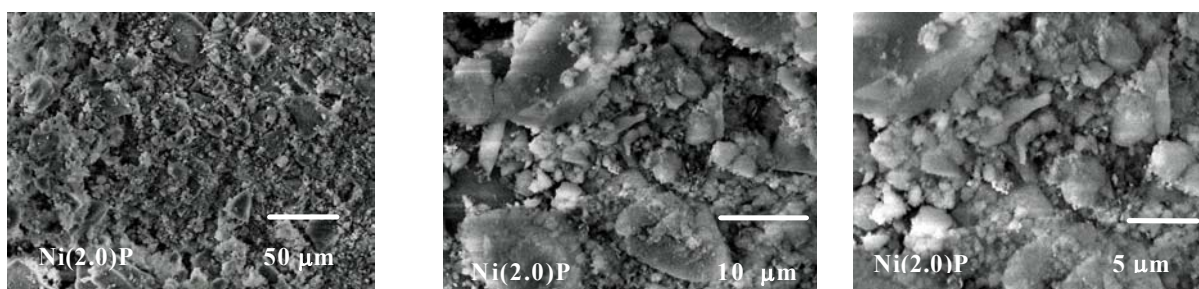


Figura 3.30 *a*, *b* y *c*. Imágenes SEM de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0). Tomadas a distintas magnificaciones

3.4.2 Micrografía de fosfuros de Mo – Ni soportados.

En las figuras 3.31 *a*, *b* y *c* se presenta el estudio de morfología del fosfuro MoNiP/SiO₂ con una relación M:M:P de 1:1:0.5. En las imágenes se puede destacar la existencia de partículas de forma semiesférica con tamaños entre 10 a 60 nm y partículas de menor tamaño con forma irregular.

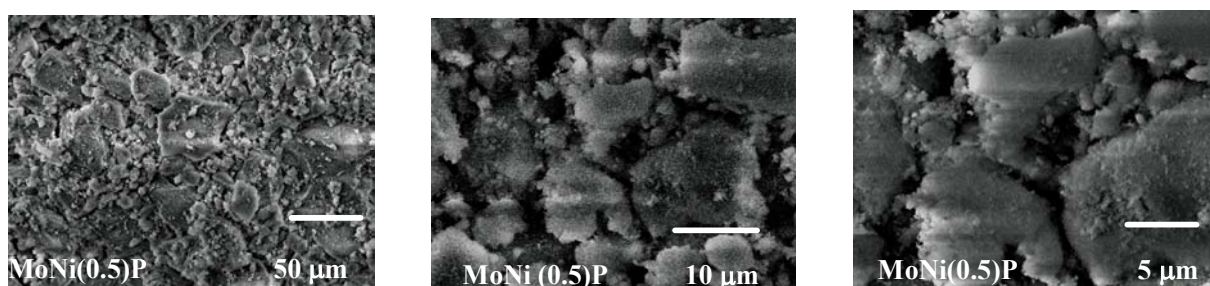


Figura 3.31 *a*, *b* y *c*. Imágenes SEM del catalizador MoNiP/SiO₂ (1:1:0.5).

En las figuras 3.32 *a*, *b* y *c* el estudio de la morfología del fosfuro ternario MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:1. Las imágenes muestran partículas de forma de hojuelas con tamaños de 10 a 60 nm y partículas de menor tamaño con forma irregular.

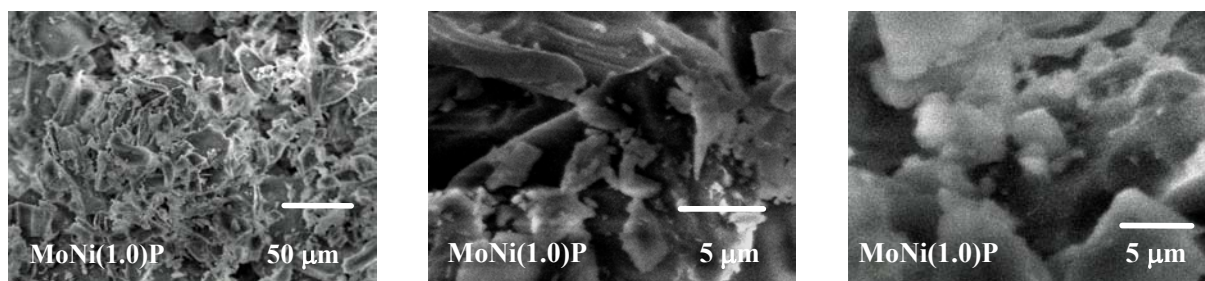


Figura 3.32 *a*, *b* y *c*. Imagen SEM del catalizador MoNiP/SiO₂ (1:1:1).

Las figuras del 3.33 *a*, *b* y *c* muestran las imágenes de barrido del MoNiP/SiO₂ con relación M:M:P de 1:1:2.0. En las imágenes se observan partículas al igual que los fosfuros con relación M:M:P de 1:1:0.5 y 1:1:1 la forma semiesférica y tamaños de partícula de 10 a 60 nm, además de pequeñas partículas en forma de hojuelas e irregulares.

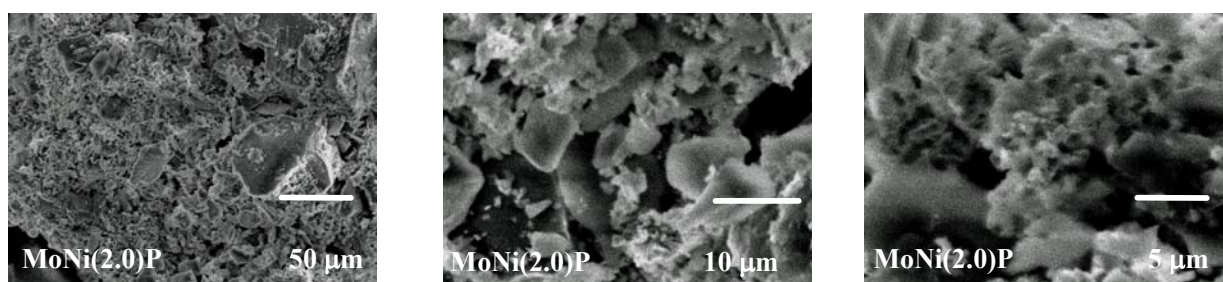


Figura 3.33. Imagenes SEM del catalizador MoNiP/SiO₂ (1:1:2).

La morfología de los materiales no se ve afectada por las diferentes relaciones de fase activa incorporadas al material, ya que en las micrografías presentan la misma apariencia, lo anterior indica que la metodología de síntesis no afecto las propiedades estructurales del material, principalmente del soporte utilizado.

3.5. Análisis elemental EDS.

A continuación se presentan los resultados del análisis elemental EDS de los catalizadores MoP, NiP/SiO₂ y MoNiP/SiO₂.

3.5.1 Análisis elemental (EDS) de fosfuros de molibdeno másico.

A continuación se presentan el espectro del fosfuro de Mo, figura 3.34, donde se observan los resultados del análisis elemental realizado mediante EDS acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB). En el fosfuro con la relación Mo/P = 1.0, se determinó la existencia de O₂ atribuible a la capa de pasivación.

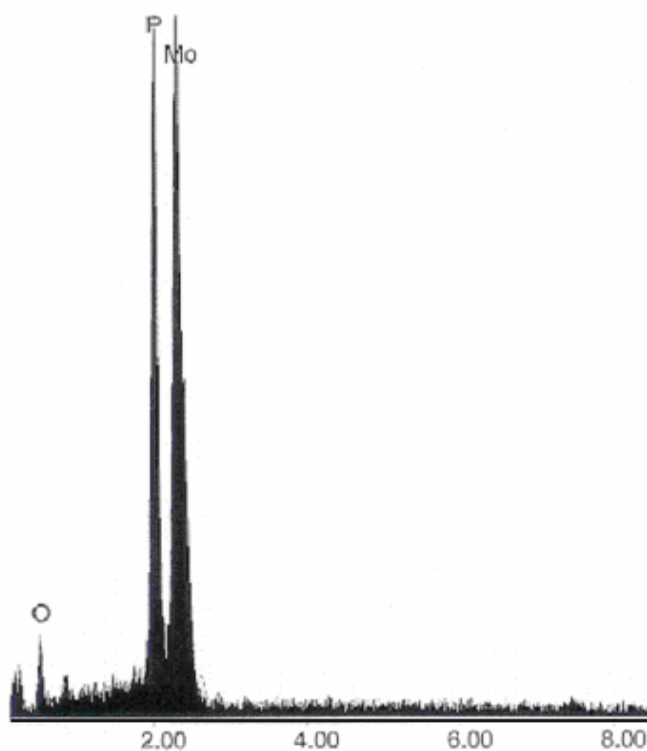


Figura 3.34. Espectro EDS acoplado a MEB del catalizador MoP.

Para efectuar el análisis de los fosfuros no fue posible evacuar la capa de oxígeno que se introduce al catalizador durante el proceso de pasivación, sin embargo en el diagrama se aprecia que el P y Mo se encuentran en mayor proporción.

3.5.2. Análisis elemental (EDS) de fosfuros de Ni soportados.

A continuación se presentan los espectros de los fosfuros de Níquel, en la figura 3.35 se observan los resultados del análisis elemental realizado mediante barrido de energía dispersiva (EDS) acoplado al microscopio electrónico de barrido (MEB) del NiP/SiO₂ con relación Ni/P de 1, en donde el 6.13 % en peso es de la fase activa y la relación de Ni-P encontrada por este análisis es:

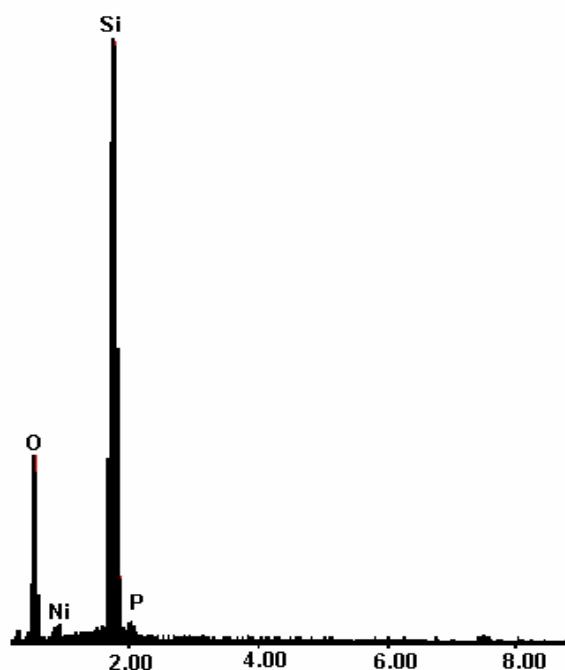


Figura 3.35. Espectro EDS del catalizador NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.0).

En la figura 3.36 se observan los resultados del análisis elemental del NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.5), en donde el 6.08% en peso es de la fase activa y la relación Ni – P, determinada por este análisis es:

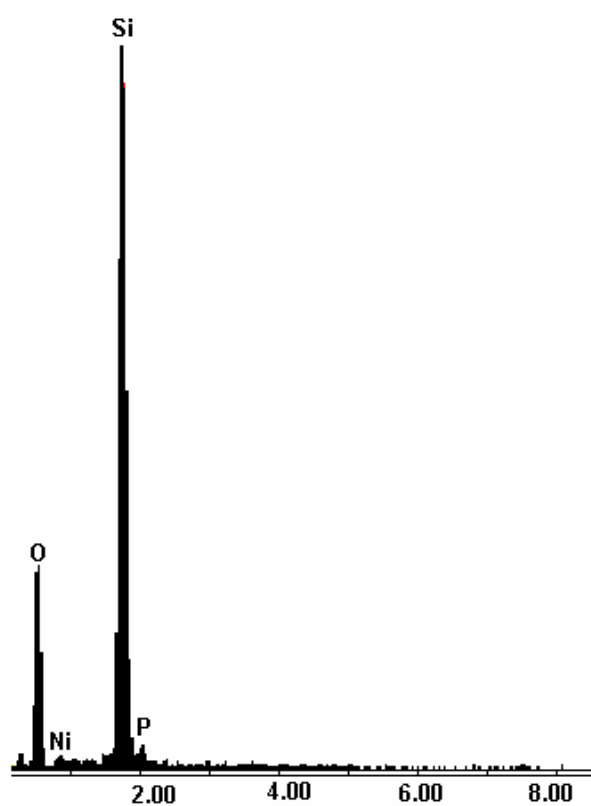
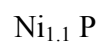


Figura 3.36. Espectro EDS del catalizador NiP/SiO₂ (Ni/P = 1.5).

En la figura 3.37 se observan los resultados del análisis elemental del NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0), en donde el 3.54 % en peso es de la fase activa y la relación Ni-P determinada mediante este análisis es:

Ni P_{1.1}

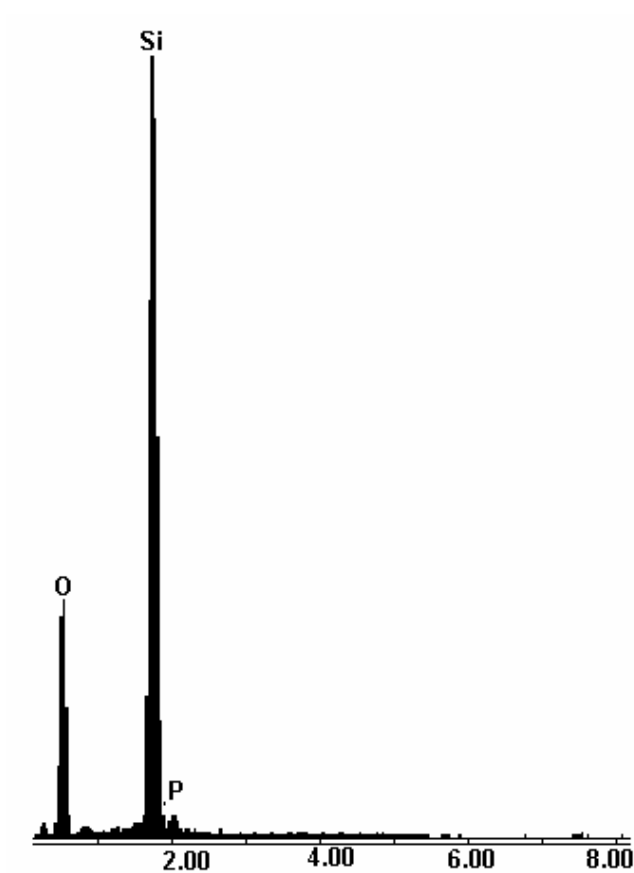


Figura 3.37. Espectro EDS del catalizador NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0).

3.5.3. Análisis elemental (EDS) de fosfuros de Mo – Ni soportados.

En la figura 3.38 se observan los resultados del análisis elemental de MoNiP/SiO₂ con relación molar M:M:P de 1:1:1, en donde el 8.9 % en peso es de la fase activa y la relación Mo– Ni–P determinada por este análisis es:

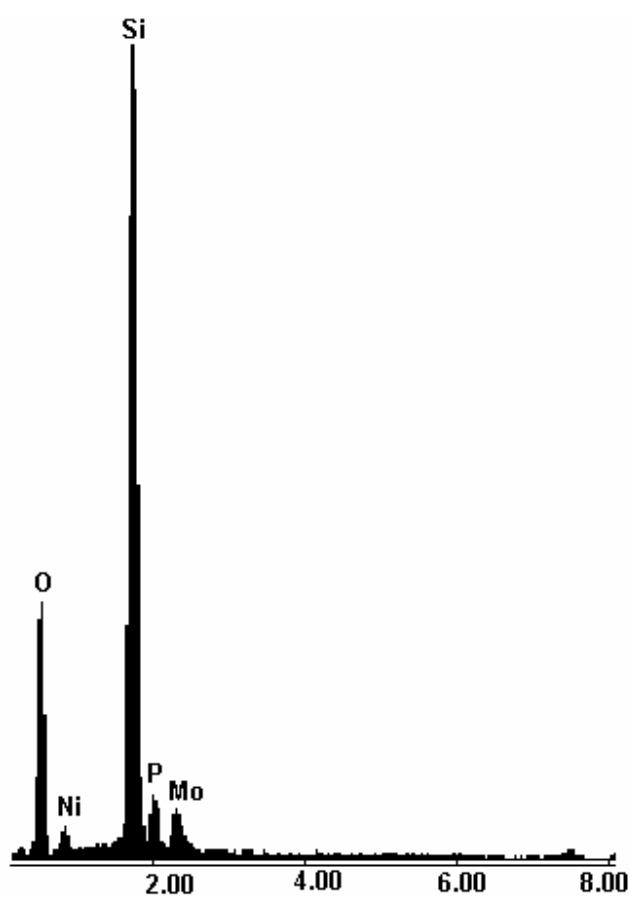
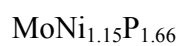


Figura 3.38. Espectro EDS del catalizador MoNiP/SiO₂ (1:1:1).

En la figura 3.39 se observan los resultados del análisis elemental de MoNiP/SiO₂ con relación molar M:M:P de 1:1:2, en donde el 12.2 % en peso es de la fase activa y la relación de Ni-P es:

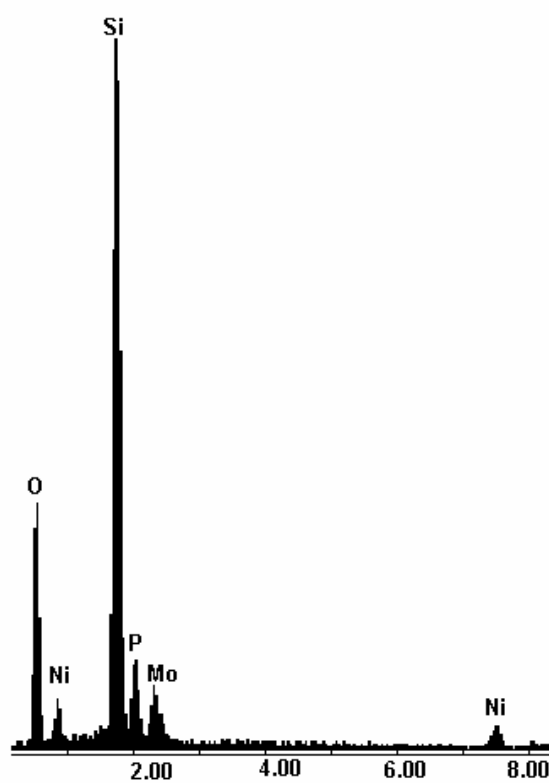
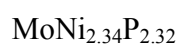


Figura 3.39. Espectro EDS del catalizador MoNiP/SiO₂ (1:1:2).

En la tabla 3.3 se resumen los resultados obtenidos mediante EDS, de los fosfuros de MoP, NiP/SiO₂ y MoNiP/SiO₂. Para el fosfuro másico de Mo, se obtuvo de este análisis una

relación atómica Mo/P de 1.0 lo cual se corrobora con la estructura MoP identificada en el difractograma de rayos X (figura 3.1). Para la serie de fosfuros de Níquel soportados, el contenido de Níquel disminuyó, conforme se incremento la relación molar de fósforo. Para los tres materiales se obtuvo una estequiometría de la fase activa (NiP) alrededor de 1.0. Considerando los resultados obtenidos en difracción de rayos X (figuras 3.2 a 3.4), donde se identifico la fase Ni₂P, para los tres materiales, indica que parte del fósforo determinado en este análisis se encuentra depositado en el soporte probablemente obstruyendo poros, por lo cual en los resultados de área específica, presentados en la tabla 3.2, se muestra que con el incremento en el contenido de fósforo para esta serie de catalizadores, disminuye el área específica.

Tabla 3.3. Resultados de análisis cuantitativo EDS de fosfuros.

Elemento >	Mo % Átomo	Ni % Átomo	P % Átomo	Si % Átomo	O % Átomo	Relación M/P
MoP	42	-----	46	-----	12	-----
Ni(1.0)P	-----	1.6	1.3	38.9	58.2	1.2
Ni(1.5)P	-----	1.5	1.4	39.2	57.9	1.0
Ni(2.0)P	-----	0.6	1.3	38.9	59.3	0.5
MoNi (0.5)P	1.5	1.9	2.3	44.2	61.1	1.47
MoNi(1.0)P	1.8	2.1	3	35.5	58.6	1.13
MoNi (2.0)P	1.93	4.3	4.5	32.0	57.0	1.4

M = Ni para fosfuros de Ni soportados y Mo + Ni para fosfuros de Mo – Ni soportados.

Para la serie de fosfuros de Mo – Ni soportados, se presentan excedentes de fósforo en el caso de los materiales MoNiP (1:1:0.5) y MoNi (1.0), si consideramos los resultados de difracción de rayos X (figura 3.5 y 3.6), donde se identifico la fase MoNiP. El material MoNiP (1:1:2) presenta un valor elevado de Níquel, considerando los resultados de difracción de rayos X (figura 3.7), en donde se identifican las fases de MoNiP y MoP.

3.6. Microscopia Electrónica de Transmisión.

Se realizó la caracterización mediante microscopia electrónica de transmisión del catalizador que dio los mejores resultados de actividad catalítica en la reacción de HDS de DBT, mediante la cual se determinó la composición elemental mediante un micro análisis por EDAX, mapeo elemental e imágenes para conocer morfología del material a grandes magnificaciones.

3.6.1. Micro análisis de fase activa Ni – P.

Los resultados del micro análisis se muestra en la figura 3.41, para fines prácticos se cuantifico únicamente la fase activa, obteniendo una relación estequiometrica de Ni_{2.5}P. Lo cual se corrobora con los resultados de difracción de rayos X (figura 3.4), en donde la fase identificada fue Ni₂P hexagonal. Este resultado es diferente al obtenido por EDS en MEB debido a que este es un análisis puntual y el realizado en MEB es a bajas magnificaciones y general de la cantidad de muestra depositada para análisis.

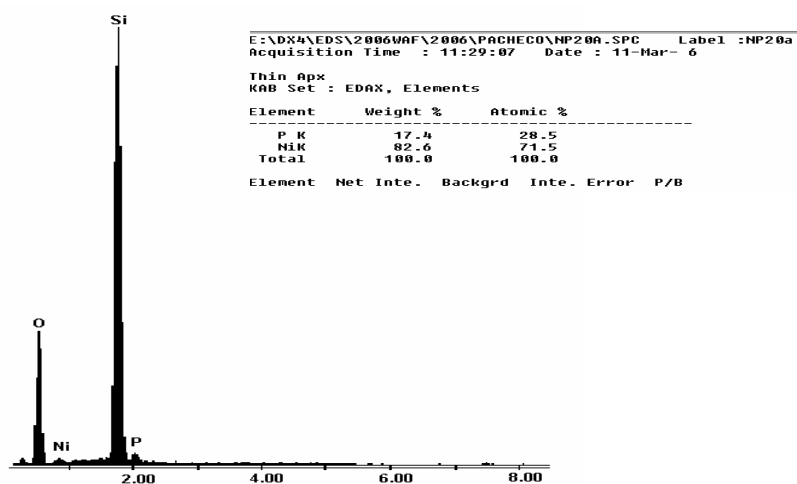


Figura 3.40. Microanálisis elemental EDAX acoplado a MET del catalizador NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0).

3.6.2. Imagen de campo claro, campo oscuro y mapeo elemental.

En la figura 3.41 se muestran las imágenes en campo claro y campo oscuro, obtenidas del mapeo elemental, en la sección *a* y *b* se presentan la imagen de la partícula analizada, la cual es de forma esférica e irregular. En la imagen *b* se aprecian dos zonas oscuras al centro de la partícula, las cuales se atribuyen a la presencia de conglomerados de fase activa, en el resto del material se observa una distribución homogénea

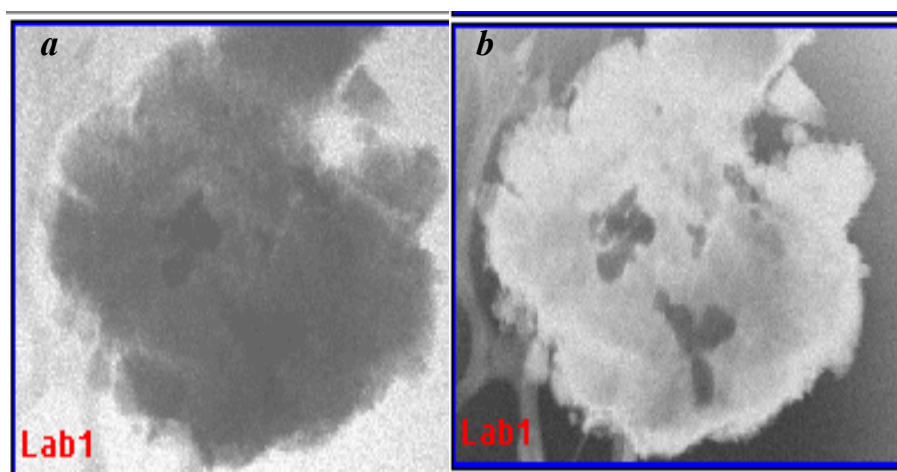


Figura 3.41. Campo claro y campo oscuro de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2).

En la figura 3.42, se presenta el mapeo elemental de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2).

En la sección *c* y *d*, se presenta la distribución del fósforo (P) y del níquel (Ni) las cuales coinciden con las dos zonas oscuras asignadas a la fase activa destacada en la figura 3.42, de esta forma, se corrobora que estas señales mostradas en la imagen en campo claro corresponden a fosfuros de níquel. En la muestra se aprecia la distribución de estos elementos

constituyentes de la fase activa, en amarillo el fósforo y en verde el níquel. Los elementos constituyentes del soporte se identifican en las imágenes *e* y *f*.

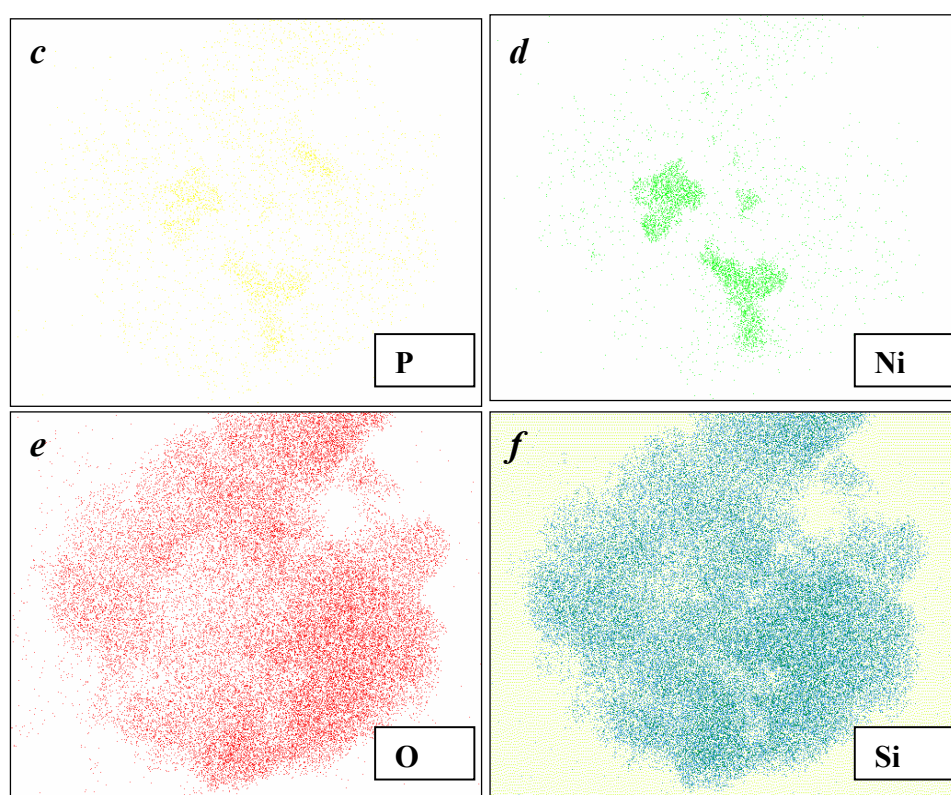


Figura 3.42. Mapeo elemental de NiP/SiO₂ (Ni/P = 2.0).

3.7 Actividad catalítica.

3.7.1 Hidrotratamiento de un gasóleo pesado de vacío (GPV) con el catalizador MoP.

Las especificaciones del GPV antes de la reacción se determinaron en un analizador CHONS,^[54] marca Perkin Elmer y los resultados se muestran en la tabla 3.4.

Tabla 3.4. Especificaciones del gasóleo pesado de vacío (GPV)

Compuesto (% peso)	Valor
Azufre	2.81
Nitrógeno	0.57
Carbón	73.64
Oxígeno	9.74

En la tabla 3.5 se reportan los resultados obtenidos en la evaluación de las propiedades catalíticas del fosforo monometálico de molibdeno másico. Los resultados obtenidos en reacción de hidrotratamiento de gasóleo pesado de vacío son alentadores debido a que las propiedades texturales del catalizador no son las adecuadas, en especial su baja área específica y un tamaño de poro promedio característicos de materiales microporosos lo cual no permite una eficiente difusión de las moléculas reactantes, por consecuencia la actividad de este material debe ser confinada básicamente al exterior del material, ya que las moléculas que comúnmente se encuentran contenidas un gasóleo pesado de vacío probablemente no acceden al interior de los poros del MoP.

Tabla 3.5. Resultados de hidrotratamiento de GPV
con el catalizador MoP

Catalizador	Remoción de S (% peso)
MoP-a	19.36
MoP-b	17.65
MoP-c	30.64

El más activo de los fosfuros máxicos de molibdeno mostrados en la en la tabla 3.5 fue el MoP-c obteniendo alrededor de 31 %, estos resultaron alentaron el desarrollo de materiales soportados para observar el comportamiento de la actividad.

3.7.2 Hidrodesulfuración de dibenzotiofeno mediante fosfuros soportados.

La reacción de HDS de DBT de acuerdo al mecanismo de reacción que se muestra en la figura 3.43, en la cual se destacan dos rutas de reacción, las cuales son la hidrogenación (HID) y desulfuración directa (DSD), estas reacciones se verifican en paralelo y son competitivas por lo cual su comportamiento es influenciada directamente por las propiedades del catalizador. Los productos de la reacción de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno son el tetrahidrodibenzotiofeno (THDBT), ciclohexilbenceno (CHB) y el bifenilo (BF). El mecanismo de reacción más aceptado para esta reacción se muestra en la figura 3.43

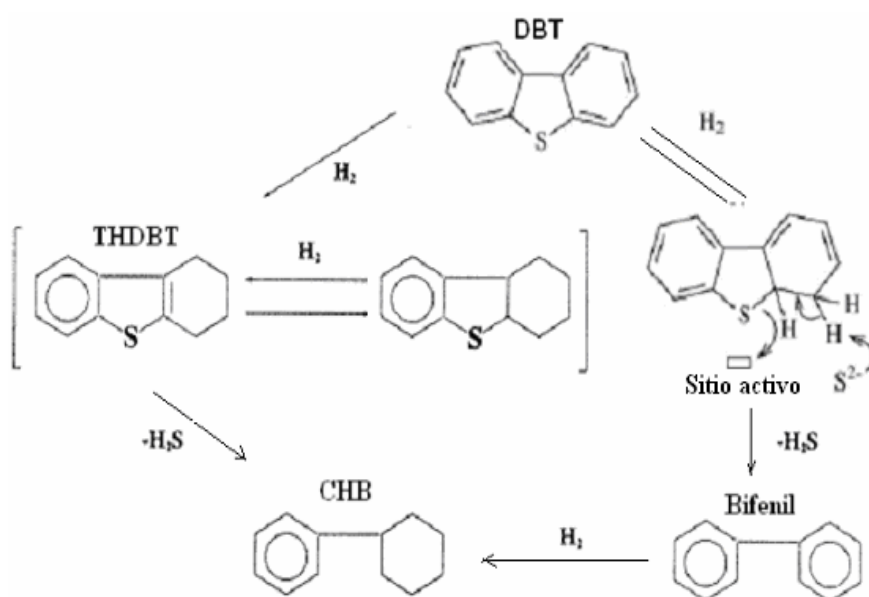


Figura 3.43. Mecanismo de reacción de HDS de DBT.

El índice de selectividad HID/DSD indica cual de las propiedades de los catalizadores son las predominantes en la reacción de hidrodesulfuración, si las propiedades hidrogenantes (HID) ó de desulfuración directa (DSD). La relación HID/DSD usada en este trabajo se determino de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\text{HID/DSD} = (\text{THDBT} + \text{CHB}) / \text{BF}$$

En la tabla 3.6 se resumen los resultados de actividad catalítica para los fosfuros de Ni soportados en SiO₂ en la reacción de HDS de DBT. Las reacciones se modifican en contenido de DBT y cantidad de catalizador de manera proporcional.

Tabla 3.6. Resultados de actividad catalítica y selectividad de fosfuros de Ni soportados.

Catalizador	Relación Ni:P	K x 10 ⁻⁷ (mol/s g)	Selectividad. (HID/DSD)	Observaciones.
NiP	1:1	1.6	0.55	0.5 g de catalizador, 2.5% en peso de DBT en 150 mL de decalina, 350° C, 3.1 MPa y 600 rpm. El tiempo de reacción es de 5 h, tomando muestras a la solución inicial, t = 0 y cada 30 min.
NiP	1:1.5	2.9	0.5	
NiP	1:2	3.83	0.67	

Los resultados obtenidos en la reacción de HDS de DBT con los fosfuros de Ni soportados en SiO₂, indican que el catalizador que se sintetizó con relación molar Ni/P = 2.0, fue el de mayor actividad, con una velocidad de reacción de $k = 3.83 \times 10^{-7}$ mol/ s g. La relación de selectividad (HID/DSD = 0.67), indica que la función predominante en el mecanismo de reacción con este el catalizador fue la de DSD, un comportamiento similar es obtenido con todos los fosfuros evaluados en el presente trabajo ya que los valores de la relación de selectividad HID/DSD < 1.

La fase Ni₂P presente en todos los fosfuros de níquel con un tamaño de cristal de aproximadamente 20 nm después de reacción, fue la fase más activa en el presente trabajo, se

obtuvo aun cuando en el proceso de síntesis se presentaron dificultades para depositar la fase activa, para el caso específico del fosforo de Ni con relación Ni/P = 1:2, en análisis elemental por EDS se determino que únicamente un 3.54% en peso de Ni-P, se encuentra presente contra un 7.9% en peso teórico impregnada de esta fase. Por difracción de rayos X se identifico únicamente la fase Ni₂P y en micro análisis realizado por EDAX en MET se cuantifico y obtuvo la estequiometría de la fase activa Ni_{2.5}P. Parte del fósforo puede encontrarse en forma libre y es el probable causante de la baja en el área especifica del soporte, por obstrucción de poros, por lo cual, se hace necesario estudiar a detalle la velocidad del flujo reductor para determinar su posible influencia sobre las propiedades texturales.

En la tabla 3.7 se presentan los resultados de velocidad de reacción, selectividad y las condiciones de reacción utilizadas para la evaluación de los fosfuros de Mo – Ni soportados. En esta serie de materiales se observa el mismo comportamiento reportado para los fosfuros de Ni soportados. El material preparado con la relación molar de mayor contenido de P [MoNiP 1:1:2], fue el catalizador más activo en la hidrosulfuración de tiofeno, con una velocidad intrínseca $k = 2.4 \times 10^{-7}$ mol/s g, y selectividad hacia la DSD.

Aun cuando el P causa una baja en área especifica, por bloqueo de poros, específicamente la grafica 3.26 que muestra la distribución de volumen de poro–diámetro de poro, para este catalizador se puede corroborar como disminuye en mayor proporción el volumen de los poros.

Tabla 3.7. Resultados de actividad catalítica y selectividad de fosfuros de Mo – Ni soportados.

Catalizador	Relación MoNiP	$K \times 10^{-7}$ (mol/s g)	Selectividad. (HID/DSD)	Observaciones.
MoNi(0.5)P	1:1:0.5	1.6	0.51	1 g de catalizador, 5% en peso de DBT en 150 mL de decalina, 350° C, 3.1 MPa y 600 rpm. El tiempo de reacción es de 5 h, tomando muestras a la solución inicial, t = 0 y cada 30 min.
MoNi(1.0)P	1:1:1	2.1	0.55	
MoNi(2.0)P	1:1:2	2.4	0.56	

El catalizador MoNiP con relación molar de 1:1:0.5, presenta la más baja velocidad de reacción, lo cual es atribuible a poca estabilidad de la fase activa, ya que en el cálculo del tamaño de cristal antes y después de reacción, a partir de los datos de los difractogramas de rayos X del catalizador, se determinó un cambio en el tamaño de cristal superior al 50% en el material después de reacción por las condiciones de reacción.

En la tabla 3.8 se presentan los resultados obtenidos en la reacción de HDS de DBT variando las condiciones de reacción, usando un sistema semicontinuo y 370° C, 10 h de reacción. El catalizador fue reducido previamente mediante H₂ y 300° C de temperatura durante 2 h. En estos resultados se observa la influencia del sistema de reacción en el desempeño del catalizador, específicamente en el caso de los fosfuros, el catalizador MoNiP con relación molar Mo:Ni:P de 1:1:0.5, presenta un índice de selectividad de 0.02, atribuible a que en sistema semicontinuo se alimenta un flujo de H₂ y extrae parte de los gases generados en reacción, disminuyendo con esto la concentración del H₂S generado durante la reacción. Comparando la velocidad de reacción del MoNiP obtenida en el sistemas de reacción intermitente y en un sistema semicontinuo, se observa un incremento de 1.6 a 2.5 x 10⁻⁷ mol/s g, presentando mayor actividad en sistema semicontinuo, lo cual se puede atribuir a los 20°

C de diferencia en la temperatura de reacción. Los resultados indican que los fosfuros son selectivos a la DSD y que el H₂S que se genera durante la reacción en sistema intermitente inhibe la actividad de los sitios de DSD.^[52]

Tabla 3.8. Resultados de actividad catalítica y selectividad de fosfuros de Mo – Ni soportados, utilizando condiciones diferentes.

Catalizador	K x 10⁻⁷ (mol/s g)	Selectividad. (HID/DSD)	Observaciones.
MoNiP 1:1:0.5	2.5	0.02	1 g de catalizador, 5% en peso de DBT en 150 mL de decalina, 370° C, 3.1 MPa y 600 rpm. El tiempo de reacción es de 5 h, tomando muestras a la solución inicial, t = 0 y cada 1 h. Se realizo en reactor semicontinuo.
*MoNiP 1:1:2	2.1	0.64	Mismas condiciones que el MoNiP, con un tiempo de reacción de 10 h. Se toma muestra cada 1 h. Reactor intermitente
**MoNi P 1:1:2	1.4	0.63	Mismas condiciones que el MoNiP, con un pretratamiento de reducción con H ₂ a 300° C, durante 2 h. Reactor intermitente

Para los fosfuros Mo – Ni se realizaron diferentes procedimientos para la evaluación de los mismos, principalmente para el MoNiP 1:1:2, que se evaluó a condiciones normales, incrementando el tiempo de reacción a 10 h y con reducción previa a la reacción, obteniendo la menor actividad con el material que se sometió al tratamiento de reducción, esta tratamiento fue realizado para eliminar la capa de pasivación, utilizando una temperatura de 350° C y flujo

semicontinuo de hidrogeno al interior del reactor intermitente, en donde posteriormente se llevo a cabo la reacción de HDS de DBT, presentando una $k = 1.4 \times 10^{-7}$ mol/ s g, con un índice de selectividad de $HID/DSD = 0.63$. Este resultado sugiere un efecto negativo del tratamiento de reducción.

Los resultados obtenidos con este mismo catalizador a 5 y 10 h son muy similares evaluados a la misma temperatura, con una $k = 2.4$ y 2.08×10^{-7} mol/ s g respectivamente, el índice de selectividad también nos indica una disminución ligera en la actividad de los sitios de DSD con el transcurso del tiempo, ya que para la reacción a 5 y 10 h el $HID/DSD = 0.56$ y 0.64 respectivamente.

Comparando el desempeño de todos los catalizadores en la reacción modelo de HDS, se observo que el catalizador NiP 1:2 sintetizado a $585^{\circ}C$ es el mejor de los materiales evaluados. la reacción de HDS de DBT se ajusto a orden cero, debido a esto no tiene influencia significativa la concentración de DBT y cantidad de catalizador usado el cual se vario de forma proporcional, esto es, se utilizó para los fosfuros de Mo–Ni 1 g de catalizador y 5% en peso de DBT en 150 mL de decalina y para los fosfuros de Ni 0.5 g de catalizador y 2.5% en peso de DBT en 150 mL de decalina.

Con este material se obtiene una fase hexagonal Ni_2P ,^[Error! Marcador no definido.,50] y el tamaño de cristal de 25 nm el cual comparado con los 37 y 28 nm de los catalizadores NiP 1:1 y NiP 1:1.5 respectivamente, puede ser responsable de estabilizar al contenido de fósforo en el material lo que permite una mejor dispersión del fósforo y evita la aglomeración del metal el cual probablemente origine la formación de cristales de mayor tamaño en el catalizador NiP 1:1.5 es el material que presenta menor variación en el tamaño de cristal disminuyendo únicamente en 1 nm, le sigue el NiP 1:2 con 5 nm y con 8.6 nm esta el NiP 1:1.

En investigaciones recientes^[48,52] se indica que el tamaño ideal de los cristales de los fosfuros de níquel soportados en silica es de alrededor de 6 nm de la fase Ni_2P , por la alta actividad y estabilidad a las condiciones de reacción en un sistema continuo. Los catalizadores

sintetizados en el presente trabajo tienen cristales mucho mayores que los antes mencionados, aunado a esto el sistema cerrado de reacción que se utilizó para su evaluación, presenta el inconveniente de que en el transcurso de la misma y al suceder la transformación del DBT se genera H_2S como subproducto, el cual permanece en el sistema y compite por los sitios activos donde se efectúa la desulfuración directa, provocando el envenenamiento de estos y por tanto la disminución en actividad.

En la figura 4.44 se presenta un gráfico comparativo del comportamiento del catalizador MoNiP 1:1:0.5 en la reacción de HDS de DBT en reactor intermitente a $350^\circ C$, 3.1 MPa y 600 rpm y en semicontinuo a $370^\circ C$, 3.1 MPa y 600 rpm. En donde se observa la marcada selectividad hacia la desulfuración directa (DSD) en el sistema semicontinuo.

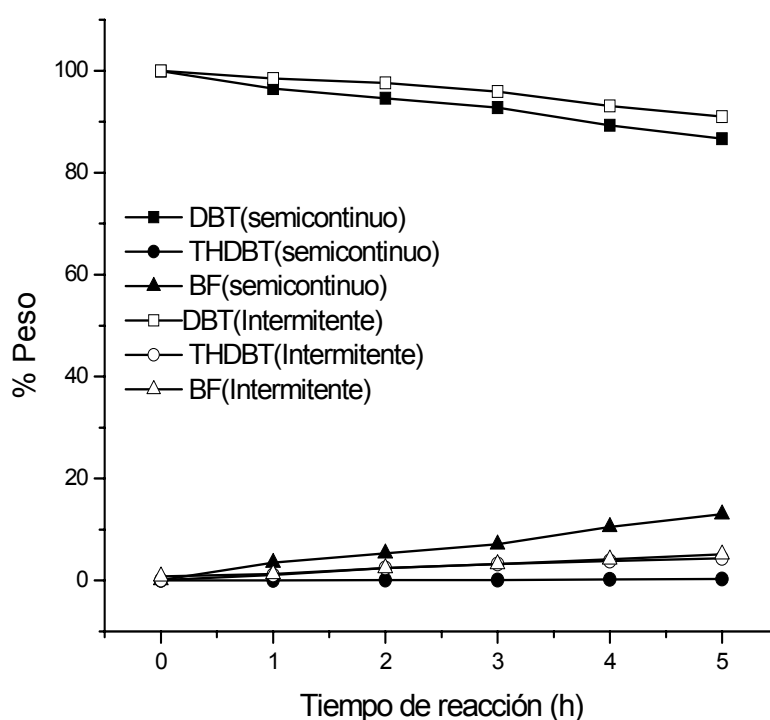


Figura 3.44. Resultados de la reacción de HDS de DBT con MoNiP/SiO₂ (1:1:0.5) en reactor intermitente a $350^\circ C$, 490 psi y 600 rpm; ● reactor semicontinuo a $370^\circ C$, 490 psi y 600 rpm.

-
- ⁵⁷. Iwamoto, R., and Grimblot, J., *Adv. Catal.* **44**, 417 (1999).
- ⁵⁸. Morales, A., Ramirez de Agudelo, M. M., and Hernandez, F., *Appl. Catal.* **41**, 261 (1988).
- ⁵⁹. Gishti, K., Iannibello, A., Marengo, S., Morelli, G., and Tittarelli, P., *Appl. Catal.* **12**, 381 (1984).
- ⁶⁰. Paolo Burattin,† Michel Che,† and Catherine Louis* “Metal Particle Size in Ni/SiO₂: Influence of the Nature of the Ni(II) Phase and of Its Interaction with the Support” *J. Phys. Chem. B*, **103** (30), 6171 -6178, 1999.
- ⁶¹. V. Zuzaniuk, R. Prins, *J. Catal.* 219 (2003) 85.
- ⁶². S.J. Sawhill, D. C. Phillips, M. E. Bussell, *J. Catal.* 215 (2003) 208.
- ⁶³. General Electric, Res. And Devel. Materials Charac. Operation, Schenectady, New York, USA, Private Communication, (1963).
- ⁶⁴. Sato., *Journal Mineral.* 4, 215 (1964).
- ⁶⁵. JCPDS Powder Diffraction File, International Centre for Diffraction Data, Swarthmore, PA, 2000.
- ⁶⁶. Calvert, L., Nacional Research Council of Canada, Ottawa, Canada, ICDD Grant-in-Aid, (1977).
- ⁶⁷. P.A. Clark, S.T. Oyama, *J. Catal.* 218 (2003) 78.
- ⁶⁸. P. Zeuthen, P. Blom, B. Muegee, F.E. Massoth, *Appl. Catal.* 68 (1991) 117.

CONCLUSIONES.

- ❖ Se logró sintetizar un fosforo másico de molibdeno, su área específica fue baja debido a las condiciones de reducción y generación de agua “*in situ*” que colapsa la estructura, obteniendo distribución de tamaño de poro extensa desde microporos hasta 148 Å.
- ❖ La actividad del fosforo de molibdeno en la reacción de HDT del GPV es baja debido a la baja área específica del material aunado a la presencia de microporosidad que para el tamaño de moléculas del reactivo, se puede afirmar que únicamente se utilizó la superficie externa del catalizador.
- ❖ Se desarrolló con éxito la metodología de síntesis de fosfuros soportados en silica de níquel y níquel - molibdeno, los cuales de acuerdo a las condiciones de síntesis y los resultados de caracterización presentaron mejores expectativas los fosfuros de níquel.
- ❖ Las propiedades texturales del soporte no se afectaron significativamente por las condiciones de síntesis y reacción, aun cuando fueron sometidos a temperaturas elevadas en presencia de un flujo reductor de hidrogeno y de esfuerzo por la agitación a presión elevada en presencia de hidrogeno en la reacción.
- ❖ Los catalizadores presentan regular estabilidad de la fase activa depositada en el soporte, lo cual se ratifica con los cambios que sufre en tamaño de cristal, que fueron determinados por ecuación de Scherrer utilizando los difractogramas de rayos X de los catalizadores antes y después de reacción.
- ❖ La actividad de los fosfuros binarios y ternarios soportados es muy baja en la reacción de HDS de DBT, en comparación con los sulfuros de metales de transición másicos que presentan resultados mejores que el catalizador comercial.

-
- ❖ Los fosfuros obtenidos para este trabajo presentan tamaño de cristal 3 ó 4 veces más grande que el reportado con mejor actividad que está en el orden de los 7 nm.
 - ❖ La temperatura de reducción final para los fosfuros de níquel (858 K) y la relación Ni/P de 2 son las mejores condiciones de síntesis en los materiales soportados de este trabajo.
 - ❖ Los fosfuros obtenidos de precursor con mayor contenido de fósforo presentan mejores propiedades catalíticas que los materiales obtenidos con menor contenido inicial de fósforo.
 - ❖ En la síntesis de fosfuros de níquel se obtuvo la fase Ni₂P para los 3 materiales preparados a partir de precursores con distinto contenido de fósforo, lo cual indica que el proceso de reducción se efectuó satisfactoriamente.
 - ❖ El sistema de evaluación de la actividad catalítica en la reacción modelo de hidrodesulfuración de dibenzotiofeno no es adecuado para los fosfuros, de acuerdo a los resultados obtenidos y lo reportado en bibliografía ya que el H₂S compite e inhibe a los sitios que realizan la desulfuración directa y como se muestra en la tabla de resultados los catalizadores evaluados presentan un índice de selectividad (HID/DSD) siempre por debajo de 1, lo cual indica que la desulfuración directa es la vía por la cual sucede la reacción.
 - ❖ En la evaluación del fosfuro ternario utilizando reactor semicontinuo y 370° C, se puede apreciar como varía el índice de selectividad de manera significativa, lo cual es indicativo de las propiedades desulfurantes de los fosfuros y la inhibición del H₂S a estos sitios activos.
 - ❖ Los fosfuros de Ni y MoNi tienen sitios de desulfuración directa (DSD) principalmente.

- ❖ El fosforo de Ni con relación $\text{Ni/P} = 2$ es el catalizador más activo de los materiales preparados para este trabajo de tesis.
- ❖ La cantidad de fósforo utilizada para preparar los catalizadores soportados, es determinante en las propiedades de la fase activa obtenida, obteniendo que la relación $\text{Ni/P} = 2$ y Mo:Ni:P de 1:1:2 son las mejores para su respectiva serie.

RESUMEN

HIDROTRATAMIENTO DE MOLÉCULAS MODELO Y GASÓLEO PESADO DE VACÍO UTILIZANDO FOSFUROS DE Ni – Mo, MONO Y BIMETÁLICOS.

En esta tesis se reporta la síntesis y caracterización de fosforo másico de molibdeno (MoP), fosfuros de níquel y níquel molibdeno soportados en silica, así como también la evaluación en la reacción de hidrodesulfuración (HDS). La síntesis de los materiales se realizó mediante el método de reducción a temperatura programada (RTP). Para la obtención del MoP, se utilizó como precursor el heptamolibdato de amonio e hidrogenofosfato de amonio, con los cuales se prepara una solución, la cual se secó, calcinó y redujo con hidrogeno ($744 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) a 1023 K durante 2 h. Los fosfuros soportados de Ni y Mo – Ni, se prepararon depositando el precursor de la fase activa por humedad incipiente simultanea, posteriormente el precursor del fosforo Ni y Mo – Ni soportado se secó, calcinó y redujo con hidrogeno ($744 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) a 858 y 1023 K respectivamente.

Los catalizadores se caracterizaron por Difracción de Rayos X (DRX), Fisisorción de nitrógeno (BET), Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), Análisis Elemental por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopia Electrónica de Transmisión (MET). Los catalizadores se evaluaron en la hidrodesulfuración (HDS) de un gasóleo pesado de vacío (GPV) utilizando el MoP y HDS de dibenzotiofeno (DBT) utilizando los fosfuros soportados de Ni y Ni – Mo.

El fosforo másico y los soportados obtenidos en este trabajo presentan fase hexagonal cristalina de MoP, Ni_2P y MoNiP. El MoP es un material microporoso de baja área especifica la cual es desfavorables para la reacción de HDS de GPV por lo cual manifestó en la baja remoción de azufre (20%). En el caso de los fosfuros soportados en SiO_2 conserva sus propiedades morfológicas, presenta el inconveniente de no permitir se deposite de manera adecuada una carga mayor a 8% en peso de los materiales que componen la fase activa, lo cual deriva en baja actividad de los catalizadores, aunado a la presencia del H_2S que inhibe los sitios activos de DSD.

ABSTRACT.**HYDRODESULPHURIZATION OF MODEL MOLECULES AND HEAVY GAS OIL USING NI-MO PHOSPHIDES MONO AND BIMETALLIC.**

In this thesis is reported the synthesis and characterization of unsupported molybdenum phosphides (MoP), Nickel phosphide and nickel-molybdenum phosphide supported in silica. The catalysts were evaluated in hydrodesulphuration of heavy gal oil and dibenzothiophene. The synthesis of catalysts was carried out by TPR method. The MoP catalyst was prepared from a dissolution of ammonium heptamolybdate and ammonium hydrogenphosphate, it was dried, calcined and reduced with hydrogen ($744 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) at 1023 K during 2 h.

Ni and Ni-Mo phosphides supported were prepared impregnating the active phase by incipient wetness in the silica. Finally the catalytic precursors were dried, calcined and reduced with hydrogen ($744 \mu\text{mol g}^{-1}\text{s}^{-1}$) at 858 and 1023 K respectively.

The catalysts were characterized by X-ray diffraction (DRX), nitrogen physisorption, scanning electronic microscopy, elemental analysis by energy dispersive scanning (EDS) and Transmission electronic microscopy. The catalysts were tested in the hydrodesulphuration of vacuum heavy gas oil with the MoP catalysts and hydrodesulphuration of dibenzothiophene with the NiP/SiO₂ and Ni-Mo/SiO₂.

Unsupported and supported materials obtained in this work present the hexagonal structure of MoP, Ni₂P and MoNiP. The MoP is a Microporous material with very low surface area unfavourable condition for vacuum heavy gas oil hydrodesulphuration reaction due to this situation was obtained a low sulphur remotion (20%). In the phosphides supported was observed that the SiO₂ retain their morphological properties, however was not possible to support more than 8% of active phase, this situation caused a low activity in the HDS of dibenzothiophene, on the other hand, the presence of H₂S in the reaction medium inhibits the active sites responsible for the DSD.