



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

“EFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Al, Ti Y Zr AL
SOPORTE SBA-15 SOBRE EL DESEMPEÑO DE
CATALIZADORES DE NiW EN REACCIONES DE HDS
Y HDA”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA QUÍMICA

PRESENTA:

MARÍA ELENA LEAL GUTIÉRREZ



MÉXICO, D.F.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A la Dra. Tatiana Klimova por darme la oportunidad de realizar esta tesis en su grupo de trabajo; por brindarme su confianza, consejos, apoyo y sobre todo su paciencia. Gracias Dra.

A la M en C Lilia Y. Lizama Hoth por su valioso apoyo y consejos como supervisora técnica en la realización de este trabajo.

A los miembros del jurado por las observaciones y comentarios en la revisión de este trabajo.

Al M. en C. Manuel Aguilar Franco por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de ángulos bajos.

A la Q.I. María Cecilia Salcedo Luna por su colaboración en la realización de los análisis de DRX de polvos.

Al I.Q. Iván Puente Lee por su colaboración en la realización de los análisis de SEM-EDX y HRTEM.

Al Dr. Gustavo Fuentes Zurita por permitirme utilizar el equipo de DRS.

Al proyecto DGAPA IN-104106 por el apoyo financiero concedido para la realización de este trabajo.

A todos los compañeros del laboratorio, a Yair por su apoyo y amistad, a Diego, Fernando, Miguel, Oscar y Pedro por la convivencia en el laboratorio.

A mi madre y abuelo por ser
los pilares más importantes de mi vida

A mis queridas hermanas, Rosa y Alejandra por estar en todo momento a mi lado, por ser tan lindas conmigo pero también por llamarme la atención cuando es necesario y por compartir tantos momentos de felicidad.

A mi hermano Adrián, mis tíos Lourdes y Pablo, a mi abuela (†) que de alguna manera con sus consejos contribuyeron en mi formación.

A mi “hermanita” Yery con quien he compartido tantos momentos venturosos y de desdicha. Nunca olvidaré nuestra “locuras”. También al recién llegado, mi sobrino Said.

A todos mis amigos y especialmente a Javier Reyes, Humberto Benítez, Adriana Verónica, Gustavo Samuel, Sandra, Noemí, Dulce, Nancy, Paul, Macuil, Karina, Cristina, Verónica, Adriana.

A Paulina, Evelyn y Leticia que me han otorgado momentos inolvidables, gracias por su confianza y amistad.

A todos aquellos amigos que conocí en el transcurso de la carrera, pero en especial a Alejandro, Sergio, Gilberto, Jonathan y Sandra que me han brindado su amistad y apoyo, gracias por darme tantos momentos de alegría y alentarme en los momentos difíciles.

A todos los maestros que contribuyeron en la tarea de enseñanza, a ellos dedico el resultado.

	Página
Introducción	i
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Petróleo y su refinación	1
1.2 Hidrodesulfuración	5
1.2.1 Reactividad de los compuestos azufrados	7
1.2.2 Mecanismo de reacción	9
1.2.3 Catalizadores	13
1.3 Hidrogenación de aromáticos	17
1.4 Materiales mesoporosos	21
Capítulo 2. Objetivos	25
Capítulo 3. Desarrollo experimental	
3.1 Preparación de soportes	27
3.2 Preparación de catalizadores	29
3.3 Métodos de caracterización	30
3.3.1 Fisisorción de nitrógeno	30
3.3.2 Difracción de rayos X (DRX)	34
3.3.3 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	36
3.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	38
3.3.5 Punto isoeléctrico (PIE)	39
3.3.6 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)	42
3.3.7 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)	43
3.4 Evaluación de la actividad catalítica	44
3.4.1 Activación del catalizador	44

3.4.2 Reacción de HDS de DBT y de 4,6-DMDBT y de HDA de naftaleno	45
Capítulo 4. Resultados y discusión	
4.1 Soportes	47
4.1.1 Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)	47
4.1.2 Fisisorción de nitrógeno	48
4.1.3 Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos	53
4.1.4 Punto isoeléctrico (PIE)	55
4.1.5 Espectroscopia de infrarrojo (IR)	56
4.1.6 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	57
4.2 Catalizadores de W	59
4.2.1 Fisisorción de nitrógeno	59
4.2.2 Difracción de rayos X (DRX) de polvos	62
4.2.3 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	63
4.3 Catalizadores de NiW	65
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	65
4.3.2 Comparación de las propiedades textura- les de los soportes y catalizadores	68
4.3.3 Difracción de rayos X (DRX) de polvos	70
4.3.4 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)	71
4.3.5 Microscopia electrónica de transmisión de	

alta resolución (HRTEM)	73
4.4 Evaluación de la actividad catalítica	77
4.4.1 Reacción de HDS de 4,6-DMDBT	77
4.4.2 Reacción de HDS de DBT	81
4.4.3 Reacción de HDA de naftaleno	85
Capítulo 5. Conclusiones	89
Bibliografía	91
Apéndices	95

El entorno ambiental es destruido progresivamente por el hombre al querer mejorar su calidad de vida, para ello ha creado y desarrollado tecnología que trae, como una de sus consecuencias, problemas de contaminación ambiental. Las ciudades más pobladas, como la Ciudad de México, son las principales emisoras de contaminantes a la atmósfera, así como las más afectadas por los mismos. Sin embargo, el deterioro de la atmósfera debido a la actividad humana no deja de ser una preocupación global.

La contaminación atmosférica se ha agudizado con el aumento de la población y las actividades derivadas de la industrialización, además del uso masivo de vehículos automotrices. Estos vehículos al quemar el combustible (gasolina, diesel y queroseno) contaminado con compuestos que contienen azufre (S), emiten óxidos de azufre que traen como consecuencia la llamada “lluvia ácida”.

Con base en lo anterior, se han creado normas ambientales que establecen los contenidos de azufre permitidos en los combustibles y que pretenden ser más estrictas en un futuro cercano.

Para cumplir con la normatividad, en las refinerías de petróleo, se lleva a cabo un conjunto de procesos denominados hidrotratamiento (HDT). Éste se lleva a cabo a temperatura y presiones altas en presencia de hidrógeno y un catalizador heterogéneo. Dentro de los procesos de HDT se encuentran la hidrosulfuración (HDS) e hidrogenación de aromáticos (HDA).

Actualmente, los catalizadores convencionales utilizados en hidrodesulfuración, están compuestos por molibdeno o tungsteno, como fase activa, promovidos con cobalto o níquel y soportados en alúmina. Estos catalizadores reducen el contenido de azufre en el diesel a 300-500 ppm. Sin embargo, se busca reducir el contenido de azufre a <50 ppm y para lograrlo se necesitan catalizadores más activos que eliminen a los compuestos dibenzotiofénicos (DBT) y sus derivados alquilados, en especial el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) ya que presenta reactividad baja ante el proceso de HDS convencional. Además de las reacciones de HDS, los catalizadores utilizados generalmente promueven reacciones secundarias como la hidrogenación de compuestos aromáticos, lo cual representa un efecto positivo en el número de cetano.

Para lograr mayor actividad y selectividad, los catalizadores se pueden modificar en su composición. Entre las modificaciones al catalizador convencional se encuentra la utilización de nuevos soportes, incorporación de aditivos como fósforo, boro, entre otros, el uso de más de un promotor y nuevos métodos de preparación de catalizadores.

En el presente trabajo, con el propósito de ofrecer una alternativa viable a los catalizadores convencionales, se sintetizaron nuevos catalizadores soportados en materiales mesoporosos SBA-15 modificados con distintas especies metálicas (Al, Zr, Ti) utilizando WS_2 como la fase activa y Ni como promotor. Los catalizadores preparados fueron probados en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT, DBT e

hidrogenación de naftaleno para evaluar su actividad y selectividad en HDS e HID de aromáticos.

1.1 Petróleo y su refinación

El petróleo crudo es una mezcla de hidrocarburos, donde cada uno de éstos presenta propiedades físicas y químicas particulares. Para aprovechar al máximo todos los componentes que forman al petróleo, el hombre lo transforma por medio de procesos simples y complejos en una amplia gama de productos petrolíferos demandados por la sociedad. La calidad del petróleo crudo se mide por la cantidad y calidad de los petrolíferos extraíbles, así como por la cantidad de impurezas contenidas en él como azufre, nitrógeno, metales y aromáticos.

De acuerdo a su composición, en México existen los siguientes tipos de crudos [1]:

- OLMECA: petróleo crudo súper ligero, el cual tiene densidad de 39.3° API y 0.8% en peso de contenido máximo de azufre.
- ISTMO: petróleo crudo ligero, el cual tiene densidad de 33.6° API y 1.3% en peso de contenido máximo de azufre.
- MAYA: petróleo crudo pesado, el cual tiene densidad de 22° API y 3.3% en peso de contenido máximo de azufre.

El crudo tipo Maya (Pesado) (Figura 1.1) representa el mayor porcentaje de la producción total del país. Sin embargo, éste contiene más impurezas y un menor rendimiento en productos petrolíferos, por

lo tanto, requiere de un tratamiento más eficaz para eliminar el azufre contenido en sus productos y transformarlo en productos con mayor valor agregado.

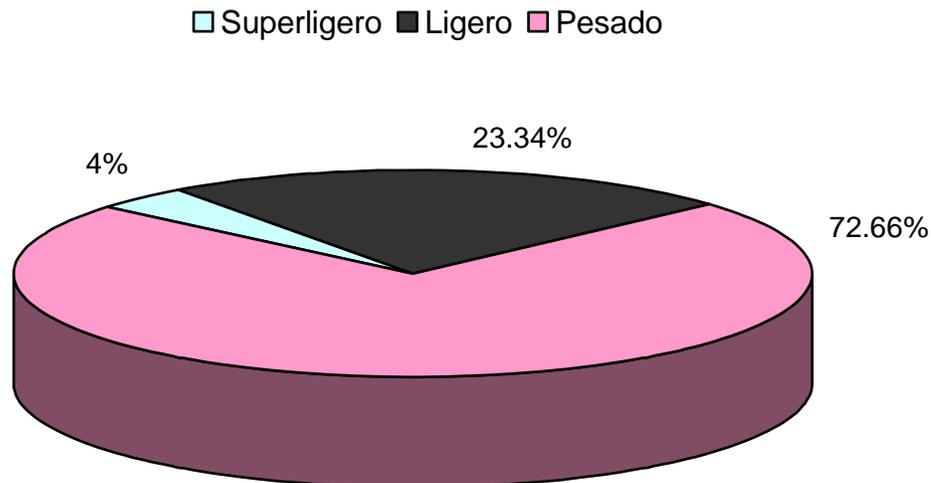


Figura 1.1. Producción de tipos de petróleo en México [2].

El petróleo crudo se somete a un conjunto de procesos llamado refinación. En estos procesos se llevan a cabo operaciones de separación física y transformaciones químicas con la finalidad de separar los componentes útiles y adecuar sus características a las necesidades de la sociedad. Los productos principales de la refinación del petróleo crudo son el gas LP, gasolina, queroseno, diesel, combustóleo, parafinas, grasas, lubricantes y asfaltos.

La estructura de una refinería depende del tipo de petróleo crudo a tratar, sin embargo, los procesos más utilizados son los siguientes [2]:

- Destilación atmosférica
- Destilación al vacío
- Desintegración térmica
- Desintegración catalítica
- Otros procesos de refinación
 - Hidrotratamiento
 - Reducción de viscosidad
 - Reformación de naftas
 - Polimerización
 - Alquilación
 - Isomerización, etc.

El combustible diesel es obtenido en el primer proceso del esquema de refinación denominado destilación atmosférica. Este proceso consiste en la separación sucesiva de los hidrocarburos como resultado de sus distintos puntos de ebullición a presión atmosférica. Diesel es la fracción con la temperatura de ebullición entre 200 - 380 °C y está formado por los hidrocarburos de 15 a 18 átomos de carbón, entre otros productos se encuentra el gas LP, gasolina, queroseno y combustóleo.

Es importante mencionar que durante el año 2004, la capacidad de refinación mundial fue de 84,592 miles de barriles diarios (mbd). De esta cantidad, México se ubicó en la onceava posición con una capacidad de refinación de 1,540 mbd [3].

En los productos obtenidos de la destilación atmosférica permanecen impurezas, tales como azufre, nitrógeno, entre otras, para su eliminación se utiliza el proceso llamado hidrotratamiento (HDT).

El HDT [4,5] se ha empleado en la industria de refinación del petróleo por más de 40 años con la finalidad de mejorar la calidad de los combustibles fósiles. Estos procesos se llevan a cabo a temperatura y presiones altas en presencia de hidrógeno y un catalizador sólido.

Durante el proceso de HDT se llevan a cabo reacciones de hidropurificación y de hidroconversión.

Mediante las reacciones de hidropurificación se realiza la remoción de heteroátomos como azufre (S), nitrógeno (N), oxígeno (O), vanadio (V), níquel (Ni), por medio de las siguientes reacciones:

- Hidrodesulfuración (HDS)
- Hidrodesnitrogenación (HDN)
- Hidrodesoxigenación (HDO)
- Hidrodesmetalización (HDM)

Las reacciones de hidroconversión modifican el peso molecular y la estructura de las moléculas orgánicas presentes en los combustibles. Estas reacciones son:

- Hidrogenación de aromáticos (HDA)
- Isomerización (ISM)
- Hidrocraqueo (HCG)

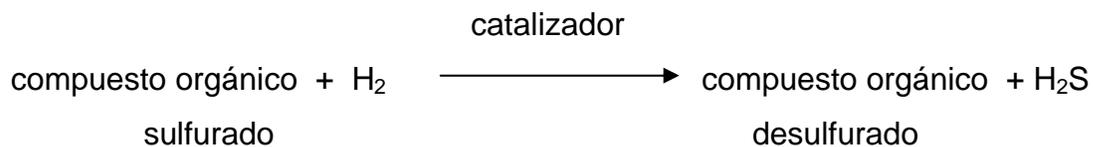
1.2 Hidrodesulfuración

El hidrotratamiento de los combustibles se requiere para mejorar su calidad y evitar la emisión de óxidos de azufre, monóxido de carbono y óxidos de nitrógeno por los vehículos automotrices.

Con la finalidad de reducir los efectos negativos causados por las emisiones de los vehículos automotrices se han creado normas ambientales donde se establecen límites máximos permisibles de contenido de azufre en los combustibles. En los últimos años, estas normas se han hecho mucho más estrictas. Por ejemplo, en la Comunidad Europea se acordó limitar el contenido máximo de azufre en el diesel a 50 ppm a partir del 2005. Especificaciones similares también están aceptadas en Estados Unidos de América y Japón. Por otra parte, en la India también se implementaron medidas para reducir el contenido de azufre en el diesel a 350 ppm a partir del año 2005. Recientemente, la EPA (Environment Protection Agency) de Estados Unidos de América ha propuesto bajar el contenido de azufre en diesel a 15 ppm para el año 2010 [6-9]. En la actualidad en México se han establecido límites máximos de contenido de azufre en los combustibles fósiles los cuales deben cumplir las especificaciones que van desde 250 a 5000 ppm. En el caso del combustible diesel, empleado para motores destinados a uso automotriz, la cantidad

permitida es de 500 ppm de azufre como máximo. Asimismo se pretende disminuir el contenido de azufre a 15 ppm a partir del año 2008 en algunas regiones del país y para el 2009 en el resto del mismo [10].

Para eliminar los compuestos de S de diferentes fracciones del petróleo (gasolina, queroseno y diesel) a escala industrial se usa el proceso de hidrodesulfuración que consiste en la reacción de las moléculas azufradas con hidrógeno de la siguiente manera:



La HDS se realiza en presencia de catalizadores sólidos a alta temperatura y presión lo cual permite cumplir con las normas ambientales para evitar las emisiones de SO_x .

La reacción de HDS de diesel por lo general se lleva a cabo a temperatura de 340-400°C y presión de 25-150 atm [11]. El catalizador empleado generalmente en este proceso está compuesto por sulfuro de molibdeno o tungsteno, como fase activa, promovidos con cobalto o níquel y soportados en alúmina ($\text{Co-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-Mo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Co-W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Ni-W}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$).

El proceso de HDS (Figura 1.2) consiste en alimentar el reactor (que contiene el catalizador) con hidrógeno comprimido e hidrocarburos,

previamente calentados en el horno. La corriente que sale del reactor se divide en un separador de alta presión. La corriente con H_2S es tratada en un absorbedor con el fin de eliminar el S y recuperar el hidrógeno. El uso de hidrógeno recirculado minimiza los costos puesto que es materia prima en el proceso [11].

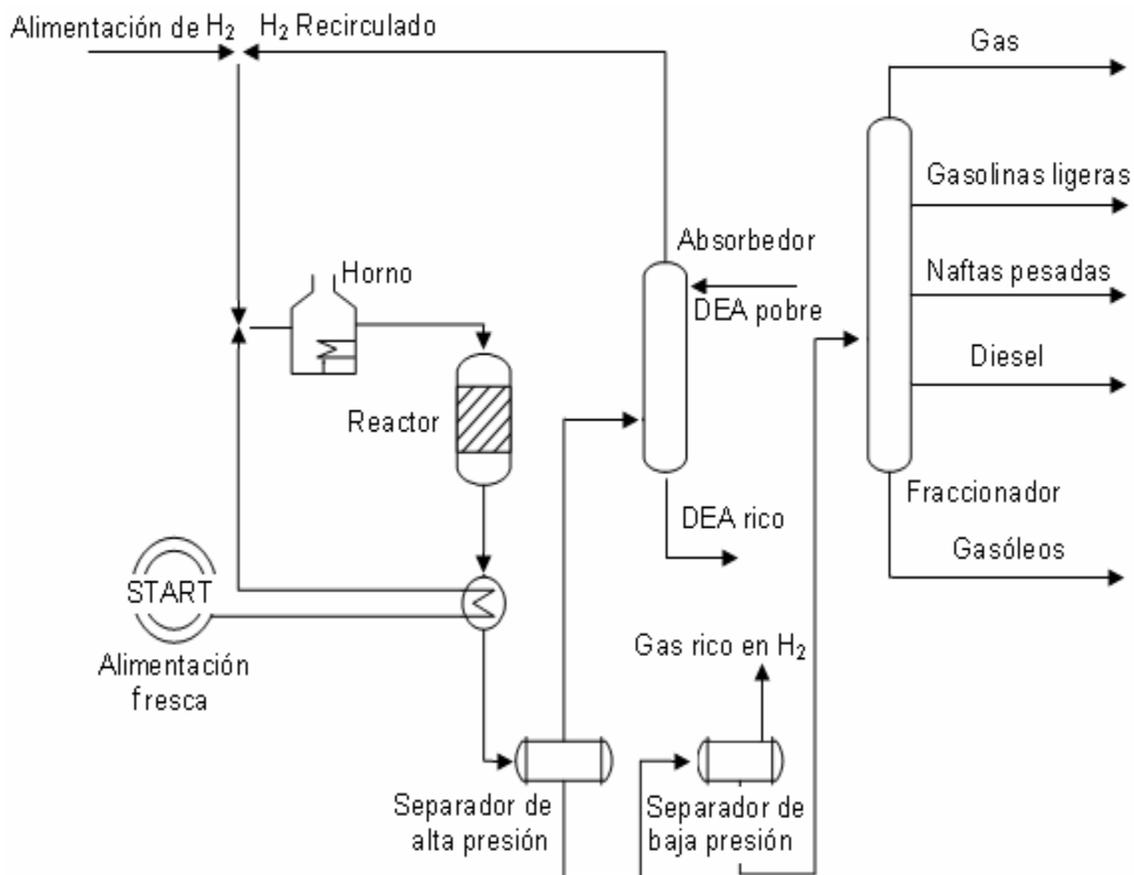


Figura 1.2. Esquema de proceso para HDS.

1.2.1 Reactividad de los compuestos azufrados

El azufre contenido en el petróleo forma parte de distintos compuestos que presentan diferente reactividad en HDS dependiendo de las propiedades químicas y estructurales de las moléculas. En la figura

1.3 se muestra la reactividad relativa de diferentes compuestos de azufre [6].

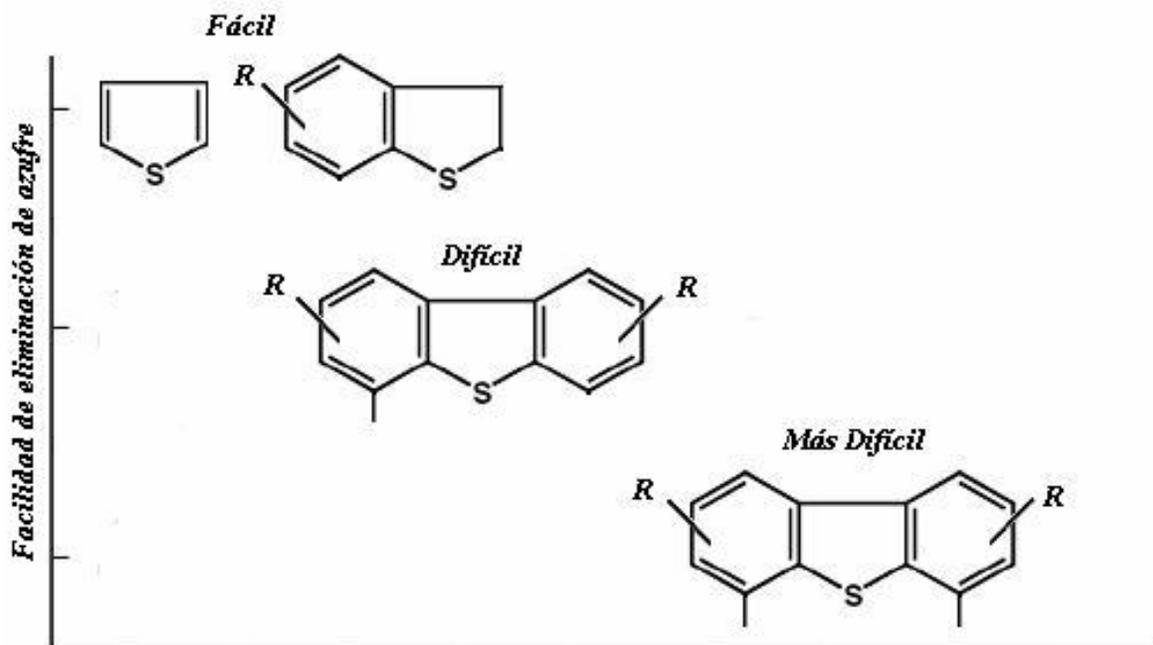


Figura 1.3. Reactividad de los compuestos de azufre en HDS [6].

Como se observa en la figura 1.3, la reactividad de los compuestos azufrados depende directamente del número de anillos que lo componen y de la posición de sus grupos alquilo. El tiofeno es el compuesto aromático más reactivo mientras que los alquil-dibenzotiofenos, en especial sustituidos en posiciones 4 y 6, presentan baja reactividad [12].

La eficiencia de la HDS profunda radica en la eliminación, principalmente, de los compuestos con menor reactividad puesto que los catalizadores convencionales de HDS por lo general reducen el

nivel de azufre a 300-500 ppm pero no son capaces de eliminar azufre de los compuestos refractarios, como 4,6-dimetildibenzotiofeno.

El contenido y tipo de compuestos azufrados en los combustibles depende de la fracción de petróleo. En la gasolina los compuestos predominantes son los tioles, sulfuros fáciles de eliminar. El benzotiofeno y sus derivados alquilados se encuentran presentes en la turbosina, mientras que los compuestos refractarios, dibenzotiofeno y sus derivados alquilados, predominan en el diesel [13].

En relación con lo anterior, cuando se realizan investigaciones sobre nuevos catalizadores de HDS de diesel a nivel laboratorio, frecuentemente, se utilizan como moléculas modelo el dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) porque estos compuestos son los que presentan mayor resistencia a la eliminación del azufre. El 4,6-DMDBT es conocido como el compuesto de más difícil remoción de azufre debido a su baja reactividad frente a los catalizadores convencionales de HDS. La baja reactividad es consecuencia del efecto estérico de los grupos metilo en posiciones 4 y 6 que dificultan el acceso del átomo de azufre a los sitios activos del catalizador [4,8].

1.2.2 Mecanismo de reacción

Existen dos rutas por las cuales se lleva a cabo la HDS (Figura 1.4) que son:

- Desulfuración directa o hidrogenólisis (DSD)
- Desulfuración después de hidrogenación previa (HID)

Una de estas rutas puede ser favorecida dependiendo del tipo de molécula azufrada, la fase activa, la presencia de promotores, la naturaleza del soporte, etcétera. El catalizador basado en Co-Mo promueve la ruta de desulfuración directa mientras que el basado en Ni-Mo tiene mayor actividad hacia la ruta de hidrogenación [6].

En caso de tener un catalizador con funcionalidad ácida, se producen cambios en el mecanismo de la reacción ya que se pueden presentar otras rutas como son isomerización, eliminación de un grupo metilo y rompimiento del enlace C-C [8].

La reacción de HDS para 4,6-DMDBT se lleva a cabo predominantemente por la ruta de HID. Esto se debe a que los sustituyentes alquilo, que actúan como escudo evitando la interacción del azufre con los sitios activos de DSD, no intervienen en HID puesto que la molécula se adsorbe de forma plana. Al contrario, la ruta principal de HDS de DBT es la ruta de DSD. Los catalizadores convencionales al parecer tienen un gran número de sitios activos para la DSD y fácilmente eliminan S del DBT. Sin embargo, no tienen suficientes sitios para la HID, por lo que no pueden eliminar eficientemente el átomo de S de 4,6-DMDBT.

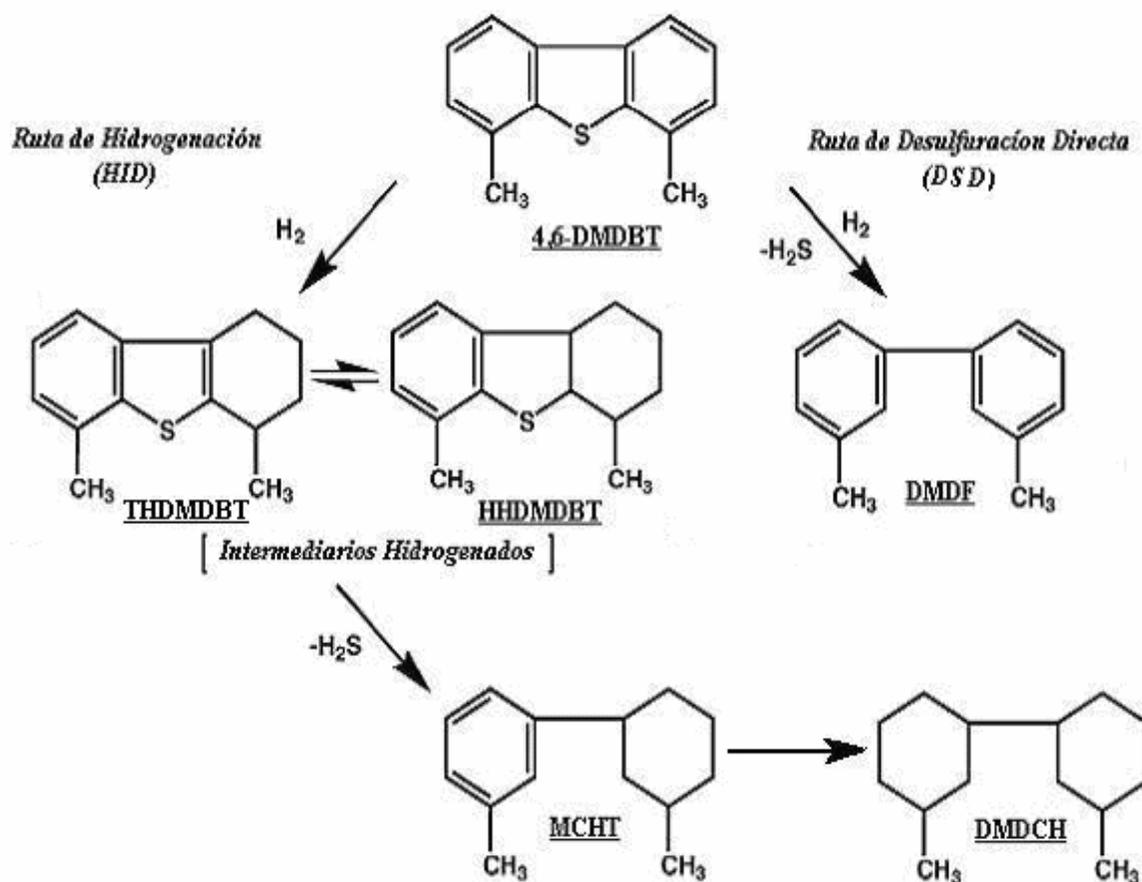


Figura 1.4. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT [14].

Donde:

- 4,6-DMDBT ➤ 4,6-dimetildibenzotiofeno
- THDMDBT ➤ tetrahidrodimetildibenzotiofeno
- HHDMDBT ➤ hexahidrodimetildibenzotiofeno
- DMDF ➤ dimetildifenilo
- MCHT ➤ metilciclohexiltolueno
- DMDCH ➤ dimetildiciclohexilo

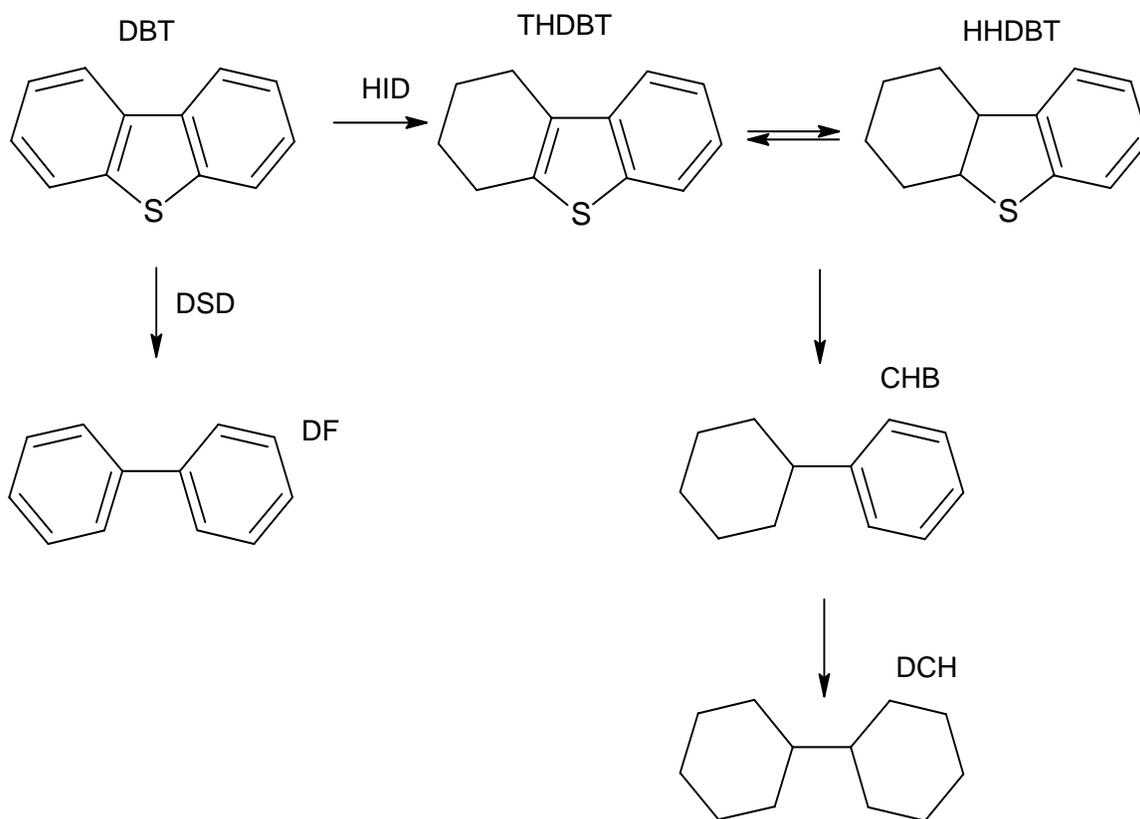


Figura 1.5. Reacción de HDS de DBT [15].

Donde:

- DBT ➤ dibenzotiofeno
- THDBT ➤ tetrahidrodibenzotiofeno
- HHDBT ➤ hexahidrodibenzotiofeno
- DF ➤ difenilo
- CHB ➤ ciclohexilbenceno
- DCH ➤ dicitclohexilo

1.2.3 Catalizadores

Un catalizador se define como una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción química, participa en ella pero no se consume ni se altera químicamente. En la HDS se utiliza un catalizador sólido y los reactivos se encuentran en fase gas y líquida [1].

El catalizador para la HDS esta constituido de tres componentes:

❖ *Soporte*

El soporte es un material altamente poroso que provee la superficie donde se dispersa la fase activa y determina la morfología del catalizador.

Los materiales porosos se clasifican por su tamaño de poro en [16]:

Microporosos: con diámetro de poro menor a 20 Å.

Mesoporosos: con diámetro de poro entre 20 y 500 Å.

Macroporosos: con diámetro de poro mayor a 500 Å.

El soporte debe tener las siguientes características: área específica grande, tamaño de poros suficientemente grande para llevar a cabo la reacción, buena resistencia mecánica, además de una distribución uniforme de los poros.

❖ Promotor

El promotor es la sustancia que se agrega al catalizador en pequeñas cantidades para lograr que éste tenga mejor actividad, selectividad, estabilidad o dispersión. El promotor no tiene actividad por si mismo pero adicionado a una fase activa permite que ésta aumente su eficiencia.

❖ Fase activa

Es la sustancia que permite aumentar la rapidez de la reacción. Este aumento se debe a que el catalizador participa en la reacción dando lugar a un mecanismo alterno que conduce a los productos de la reacción de una forma más rápida.

Los cristales de MoS_2 o WS_2 son la fase activa en los catalizadores de HDS. Estos cristales se encuentran en la superficie del soporte, mientras que el promotor ocupa las esquinas de éstos. La naturaleza del soporte es un factor determinante en la dispersión de los cristales de la fase activa (MoS_2 , WS_2) ya que ésta puede formar aglomerados de diversos tamaños [17].

Debido a que no se conoce la naturaleza exacta de los sitios activos, existen diversos modelos que tienen como objetivo relacionar la composición y morfología de la fase activa con la actividad y selectividad del catalizador.

Los cristales de WS_2 se encuentran en la superficie del soporte, el Ni se enlaza a la superficie de la fase activa a través de puentes de azufre como se muestra en la figura 1.6.

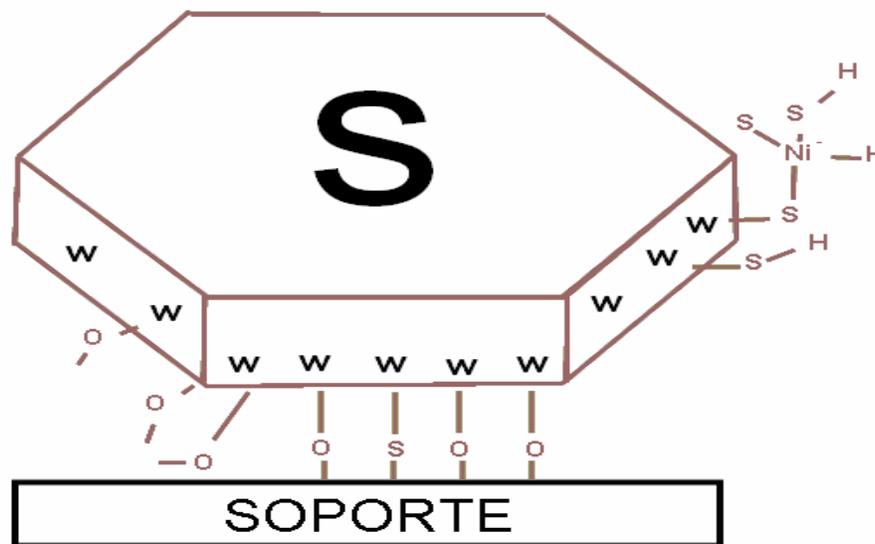


Figura 1.6. Estructura del catalizador [11].

El modelo “Rim-Edge” (borde-orilla) de Daage y Chianelli [18] relaciona la morfología de los cristales de MoS_2 no promovidos con la reacción de HDS. Este modelo sugiere la existencia de distintos sitios. Los sitios “Rim” (borde) se asocian a las capas superiores e inferiores de los cristales y los sitios “Edge” (orilla) a las capas internas. Los sitios en la base se consideran inertes (Figura 1.7). Daage y Chianelli; suponen que la reacción de hidrogenólisis (rompimiento de enlaces C-S) se

lleva a cabo tanto en los sitios borde como en los sitios orilla y la reacción de hidrogenación ocurre exclusivamente en los sitios borde.

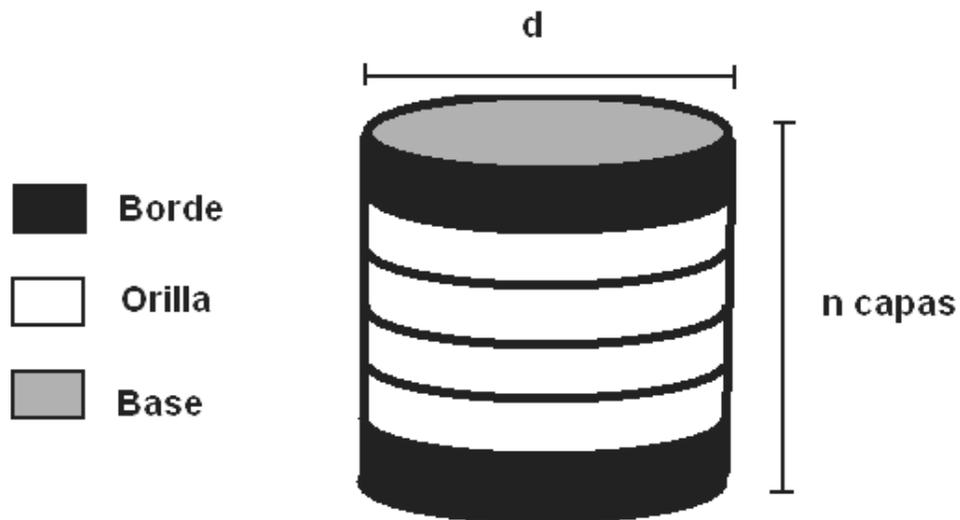


Figura 1.7. Modelo "Rim-Edge" de una partícula de MoS₂ [18].

Por otra parte, Shimada [19] propone que la actividad catalítica de la estructura Co-Mo-S no depende solamente de la morfología de los agregados sino también de la orientación de los cristales de MoS₂ sobre el soporte. Los cristales enlazados por el borde al soporte tienen una actividad catalítica mayor en las reacciones de hidrogenación que los cristales enlazados por la base (Figura 1.8). De esta forma la actividad de los catalizadores se presenta de la siguiente manera:

Aglomerados de MoS₂ enlazados por el cuerpo > multicapas de aglomerados de MoS₂ enlazados por el cuerpo > monocapas de aglomerados de MoS₂ enlazados por la base.

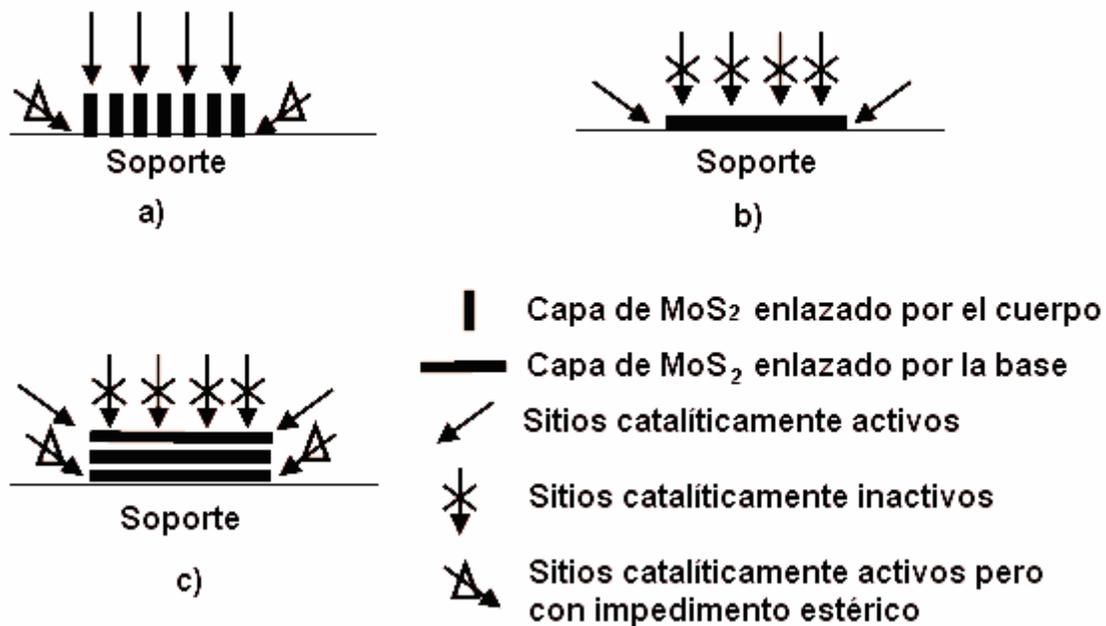


Figura 1.8. Morfología y orientación de los MoS₂ en los soportes de HDS.
 a) Cristales enlazados por el cuerpo, b) cristales enlazados por la base y c) cristales en multicapas enlazados por la base [19].

1.3 Hidrogenación de aromáticos (HDA)

La eliminación de compuestos azufrados y la reducción de compuestos aromáticos son de gran importancia para mejorar la calidad del diesel. La reducción de compuestos aromáticos repercute en el número de cetano (medida de la calidad del combustible diesel), es decir, la saturación de estos compuestos aumenta el número de cetano. Por ejemplo, el compuesto metil-naftaleno tiene un número de cetano igual a 0 y al hidrogenar un anillo aromático de este compuesto el número de cetano aumenta a 48 [20, 21, 22].

La HDA consiste en hidrogenar los compuestos aromáticos presentes en el diesel. Ésta se realiza en las mismas condiciones de reacción de HDS ya que se lleva a cabo como una reacción paralela.

La figura 1.9 muestra los compuestos aromáticos contenidos en el diesel. La reacción de hidrogenación de estos compuestos es exotérmica por lo que es favorecida a bajas temperatura, sin embargo, este proceso se lleva a cabo a altas temperaturas (>300 °C).

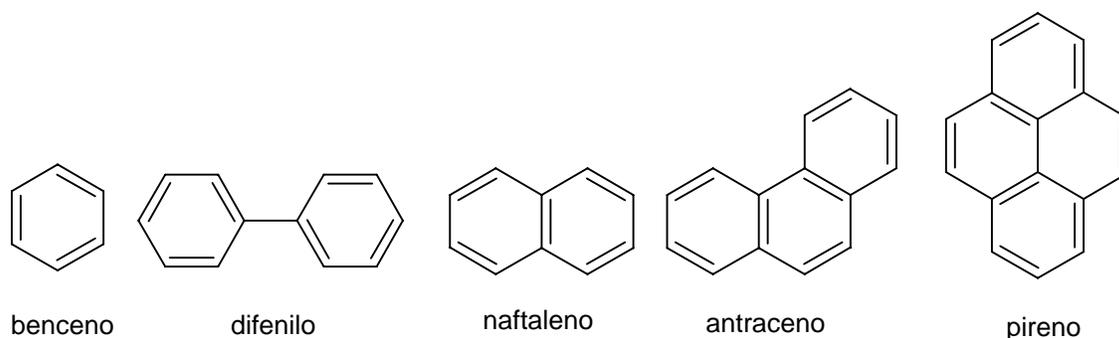


Figura 1.9. Compuestos aromáticos presentes en el diesel [13].

Diversos investigadores han realizado estudios de HDA con naftaleno como compuesto modelo. Este compuesto aromático tiene baja proporción de H:C (8:10, 6.3% de H₂) en comparación con benceno (6:6, 8.3% de H₂) [23].

Egorova y Prins [21] realizaron estudios sobre el efecto de naftaleno en HDS de DBT y 4,6-DMDBT en presencia de Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ como catalizador. En la mezcla con 1 kPa del compuesto aromático, la conversión de DBT disminuye ligeramente, mientras que a 10 kPa de naftaleno la conversión de DBT disminuye notoriamente. El efecto de inhibición de 10 kPa de naftaleno fue más fuerte en HDS de 4,6-

DMDBT que en HDS de DBT. También encontraron que las selectividades de 4,6-DMDBT no fueron influenciadas por la presencia del compuesto aromático.

De igual manera, la presencia de los compuestos azufrados presenta un efecto negativo en la hidrogenación de naftaleno. Lo anterior, se debe a la competencia de los compuestos aromáticos y azufrados por los mismos sitios activos del catalizador que favorecen la hidrogenación [15].

El mecanismo de hidrogenación consiste en romper los enlaces dobles del compuesto para introducir hidrógeno en la molécula del aromático. En los compuestos aromáticos, con más de un anillo, se favorece la hidrogenación del anillo con menor aromaticidad, es decir, el anillo que presenta menor número de enlaces dobles.

La hidrogenación de naftaleno presenta un mecanismo de reacción en serie (Figura 1.10). El primer producto de la hidrogenación es tetrahidronaftaleno (tetralina); el cual también puede ser hidrogenado con la formación de dos isómeros del decahidronaftaleno (*cis*-decalina, *trans*-decalina).

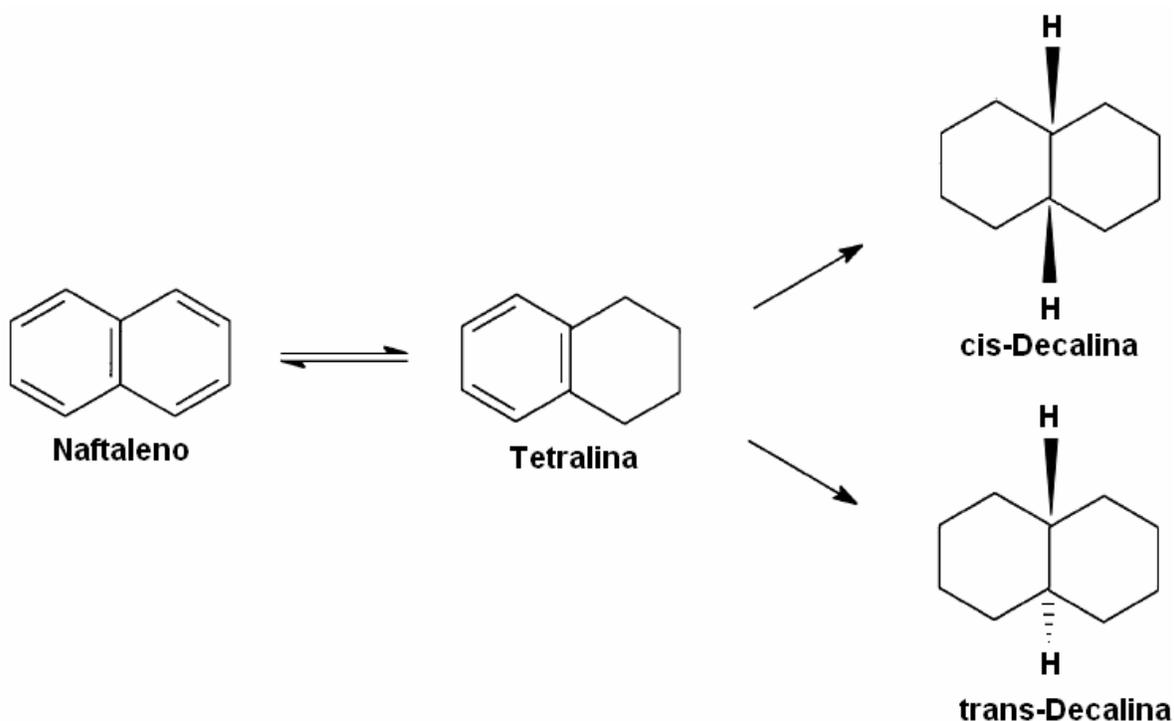


Figura 1.10. Reacción de HDA de naftaleno.

Los catalizadores usados en el presente trabajo para realizar HDA fueron los mismos que se prepararon para las reacciones de HDS lo cual es un reto para los investigadores ya que deben desarrollarse catalizadores más activos y selectivos no solamente enfocados a la eliminación de heteroátomos de azufre sino que presenten buena actividad en las distintas reacciones de HDT.

Con base en lo mencionado en el apartado 1.2.3 los catalizadores usados para HDT tienen como fase activa el Mo o W y Co o Ni como promotor. La combinación de estas fases presenta diferente actividad catalítica para HDA de la siguiente manera Ni-W > Ni-Mo > Co-Mo > CoW [5].

Halachev, Nava y Dimitrov [24] encontraron que los catalizadores de NiMo y NiW soportados en el material mesoporoso Ti-HMS presentan mayor actividad en la reacción de HID de naftaleno que el catalizador convencional soportado en alúmina. Además, observaron que el catalizador de tungsteno soportado en Ti-HMS presentó mejor actividad en hidrogenación en comparación con los demás catalizadores ya que favoreció significativamente la formación de los isómeros del decahidronaftaleno.

Por otra parte, Corma, Martínez y Martínez-Soria cambiaron el catalizador convencional usado en HDT por el catalizador de platino (Pt) soportado en el material mesoporoso MCM-41 el cual lo evaluaron en la reacción de HID de naftaleno en presencia de DBT. Este grupo de trabajo propone al material MCM-41 como soporte del catalizador de platino ya que promueve la dispersión de éste. Sin embargo, este catalizador baja su actividad en la presencia de compuestos de azufre y nitrógeno [20].

1.4 Materiales mesoporosos

La necesidad de desarrollar catalizadores más activos y selectivos ha llevado a diversos investigadores a desarrollar materiales con mejores propiedades para ser usados como soportes en los catalizadores de HDT.

En 1992, los investigadores de *Mobil Oil Corporation* sintetizaron los primeros materiales mesoporosos ordenados de sílice llamados MCM

(*Mobil Composite of Matter*) utilizando surfactantes iónicos como agentes directores de la estructura porosa. Los sólidos mesoestructurados de esta familia presentan distintos arreglos; el denominado MCM-41 tiene el arreglo hexagonal, MCM-48 arreglo cúbico y el MCM-50 estructura laminal [25, 26].

Los materiales MCM-41, más estables que MCM-48 y MCM-50, ya han sido probados como soportes para catalizadores de HDT. Estos materiales tienen áreas específicas de 700-1000 m²/g, diámetro de poro de 20-35 Å y acidez intermedia. Se han obtenido resultados interesantes a nivel laboratorio. Sin embargo, estos materiales no se han extendido a nivel industrial debido a su baja estabilidad hidrotérmica relacionada con el espesor de paredes de poros muy delgado (10-20 Å) [27, 28].

En 1998, Zhao y col. [29, 30] de la Universidad de California en Santa Bárbara sintetizaron una nueva familia de los materiales mesoporosos ordenados a la cual llamaron SBA (Santa Bárbara). El mecanismo de formación de estos materiales mesoporosos se muestra en la figura 1.11. La síntesis de estos materiales mesoporosos se realiza en medio ácido utilizando tensoactivos no-iónicos formados por copolímeros de tres bloques (óxido de etileno (EO) y óxido de propileno (PO) de tipo EO_nPO_mEO_n).

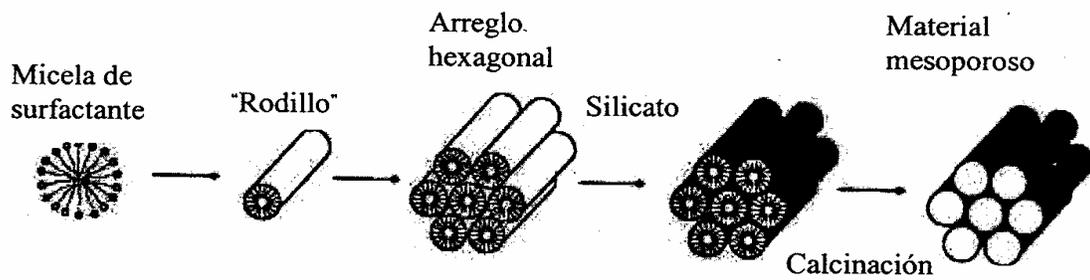


Figura 1.11. Síntesis de materiales mesoporosos con arreglo hexagonal [16].

Al variar las condiciones de síntesis y el tensoactivo, se puede obtener materiales de diferentes estructuras: hexagonal (SBA-15 y SBA-12) o cúbica (SBA-16 y SBA-11). En este proyecto se utilizó como soporte el SBA-15 con el arreglo hexagonal de mesoporos cilíndricos, cuyas características se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 1. Características de SBA-15

Área específica (m ² /g)	Tamaño de poro (Å)	Espesor de pared(Å)
700 a 1000	40 a 300	30 a 60

Las propiedades texturales del SBA-15 dependen de la temperatura y tiempo de la síntesis. El tamaño de poro y espesor de la pared se pueden variar modificando la temperatura de síntesis (35-140 °C), envejecimiento (35-140 °C) y periodo de maduración. Cuando la temperatura de reacción es mayor, se favorece el aumento del tamaño de poro y volumen de poro, pero disminuye el espesor de la pared [29, 30].

Los materiales SBA-15 han sido modificados por la incorporación de diversos heteroátomos como Al, Ti, Zr, Nb, V, etcétera con la finalidad de obtener una mejor dispersión de la fase activa y proporcionar a estos materiales propiedades ácidas o básicas. En el caso del Al, se ha observado un incremento en la acidez del soporte que puede dar origen a nuevas reacciones como isomerización o rompimiento de enlaces C-C (desintegración) [8].

La incorporación de óxidos de Ti, Al y Zr en la superficie de SBA-15 permite combinar las propiedades texturales del material mesoporoso SBA-15 con la química de superficie de estos óxidos.

En investigaciones realizadas en nuestro grupo de trabajo se ha encontrado que la incorporación de heteroátomos (Al, Ti y Zr) a materiales mesoporosos con base en sílice promueve la dispersión de las fases activas de Mo o W, lo cual se refleja en el aumento de la actividad del catalizador en reacciones de HDS, así como en la función hidrogenante del catalizador [16, 31, 32, 33].

El objetivo principal de este trabajo es examinar el efecto de la modificación del soporte mesoporoso SBA-15 con heteroátomos (Al, Zr, Ti) sobre la actividad y selectividad de catalizadores de W promovidos con Ni, en la reacción de hidrodesulfuración (HDS) de DBT y de 4,6-DMDBT, así como en la hidrogenación de naftaleno (HDA).

Para cumplir con el objetivo principal, se plantearon los siguientes objetivos particulares:

- Examinar el efecto de la incorporación de heteroátomos (Al, Ti y Zr) en las propiedades del material mesoporoso SBA-15.
- Evaluar el efecto del soporte modificado con Al, Ti y Zr en la dispersión de la fase activa.
- Examinar la actividad del catalizador en HDS (DBT y 4,6-DMDBT) y en HDA (Naftaleno).

Para lograr lo anterior, se realizaron las siguientes actividades:

- I. Síntesis del soporte mesoporoso SBA –15 de sílice pura y de materiales modificados con Al, Ti, Zr por medio de injertado químico.
- II. Caracterización de los soportes mesoporosos SBA-15 de sílice pura y modificados con heteroátomos por los métodos de

fisisorción de nitrógeno, difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos, DRX de polvos, espectroscopia de infrarrojo (IR), espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS), determinación de punto isoelectrico (PIE), microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX).

- III. Incorporación de W a los soportes y caracterización de los catalizadores W/SBA-15, W/Al-SBA-15, W/Zr-SBA-15 y W/Ti-SBA-15 por medio de fisisorción de N₂, DRX de polvos y DRS.
- IV. Incorporación de Ni a los catalizadores de W y caracterización de los catalizadores promovidos (NiW/SBA-15, NiW/Al-SBA-15, NiW/Zr-SBA-15 y NiW/Ti-SBA-15) mediante fisisorción de N₂, DRX de polvos, DRS, microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
- V. Evaluación de la actividad catalítica de los catalizadores de W promovidos con Ni en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT y HDA de naftaleno.

3.1. Preparación de soportes

La preparación del soporte mesoporoso SBA-15 de sílice pura, modificado con TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 se llevo a cabo por el siguiente procedimiento.

Para la síntesis de SBA-15 de sílice pura (precursor), se pesaron 4.0 g de polímero Pluronic P-123 (Polioles) en un vaso de precipitados de 250 mL al cual se le agregó agua y HCl (2M). La mezcla se mantuvo con agitación magnética a temperatura ambiente hasta lograr la disolución total del tensoactivo. Esta solución se pasó a un autoclave, se estabilizó a temperatura de 35 °C con agitación magnética vigorosa. Se adicionó tetraetilortosilicato (TEOS, 99.9 %, Aldrich), una vez agregado todo el TEOS se disminuyó la agitación y se dejó por 20 h. Al término de este tiempo se dejó madurar a una temperatura de 80 °C por 48 h.

Transcurrido este tiempo el sólido se filtró y lavó con agua y se dejó secar en el matraz de Kitasato durante 24 h. Posteriormente, el sólido se calcinó a una temperatura de 550 °C, la tabla 3.1 muestra las rampas de calcinación.

Tabla 3.1. Rampas de calcinación para SBA-15

Rampa	Velocidad de incremento de temperatura(°C/min)	Tiempo (h)	Temperatura (°C)
1	0.8	1	100
2	0.8	0.5	300
3	0.8	6	550

Para la incorporación de los óxidos metálicos TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 se utilizó el método de injertado químico, el cual se describe a continuación.

En un vaso de precipitados se colocaron 400 mL de disolvente con agitación vigorosa, al cual se adicionó el precursor de TiO_2 , ZrO_2 o Al_2O_3 así como el SBA-15. La mezcla se dejó madurar por 8 horas. Posteriormente, se filtró y lavó con el disolvente usado. El sólido se secó por 24 horas a vacío y se calcinó durante 5 horas a 550°C con un incremento de temperatura de 1°C por minuto.

La tabla 3.2 muestra los datos generales del injertado:

Tabla 3.2. Generalidades de la modificación de SBA-15 con distintos óxidos.

Óxidos	% en peso depositado	Precursor	Pureza (%)	Designación
TiO_2	16	$\text{Ti}(\text{i-PrO})_4$	97	Ti-SBA-15
ZrO_2	22	$\text{Zr}(\text{n-PrO})_4$	99	Zr-SBA-15
Al_2O_3	10	$\text{Al}(\text{sec-BuO})_3$	97	Al-SBA-15

3.2. Preparación de catalizadores

La incorporación de la fase activa al soporte se realizó por el método de impregnación incipiente para todos los materiales.

Antes de impregnar el W, se determinó el volumen de impregnación de cada soporte con etanol, es decir, volumen de disolvente con el cual el soporte queda completamente mojado. Esto se realizó por goteo del disolvente al sólido.

Una vez determinado el volumen de impregnación, se realizó la síntesis usando un precursor de tungsteno disuelto. El catalizador no promovido se dejó tapado a temperatura ambiente por 20 horas aproximadamente. Luego, se dejó secar en la estufa a 100°C. Por último, se calcinó a 350°C durante 2 horas con un incremento de temperatura de 1°C/min.

Para la impregnación de Ni se determinó de nuevo el volumen de impregnación. La impregnación se realizó con una solución de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ disuelto en metanol. Posteriormente, el catalizador de NiW se dejó secar en la estufa a 100°C, transcurrido este tiempo, se calcinó durante 2 horas a 350°C con un incremento de temperatura de 1°C/min.

La composición nominal de todos los catalizadores preparados fue de 12% en peso de WO_3 y 3% en peso de NiO. Los nombres asignados a los catalizadores se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Nombres asignados a los distintos catalizadores.

Catalizadores no promovidos	Catalizadores promovidos con Ni
W/Ti-SBA-15	NiW/Ti-SBA-15
W/Zr-SBA-15	NiW/Zr-SBA-15
W/Al-SBA-15	NiW/Al-SBA-15
W/SBA-15	NiW/SBA-15

3.3. Métodos de caracterización

A continuación se describen los métodos empleados para caracterizar a los soportes y catalizadores.

3.3.1. Fisisorción de nitrógeno

Las propiedades texturales de los soportes y catalizadores se caracterizaron por el método de fisisorción de nitrógeno [34, 35]. Éste permite obtener datos como área superficial (S_{BET}), área de microporos (S_{μ}), diámetro de poro (D_p) y volumen total de poros (V_p).

El método consiste en concentrar un gas (adsorbato) en la superficie de un sólido (absorbente) por acción de las fuerzas de Van der Waals. La adsorción se favorece a bajas temperaturas (-196°C para N_2) y con el aumento de la presión relativa. Cuando se reduce la presión del gas se provoca su desorción [34].

Las pruebas de fisisorción de N₂ se realizaron en un equipo ASAP 2000 de Micromeritics de la siguiente manera:

- ❖ Desgasificación de la muestra. En esta etapa se limpia la superficie del sólido a caracterizar y se desorben agua y gases presentes en el sólido. La muestra se sometió a la temperatura de 270°C y a presión de vacío de 10⁻⁴ torr por 3 horas en un portamuestras.
- ❖ Determinación de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N₂. Se sumergió el portamuestras en un baño de nitrógeno líquido a una temperatura de -196 °C. Posteriormente se disminuyó la presión por debajo de la presión atmosférica (presión relativa igual a $P/P_0 = 0.01$). Después de disminuir la presión, se introdujo N₂ gaseoso. Cuando la presión se estabilizó dentro del portamuestras se tomaron los puntos de la isoterma de adsorción al ir aumentando la presión (hasta $P/P_0 = 0.998$). Después, se tomaron los puntos de la isoterma de desorción con la disminución de la presión.

El área específica de un sólido se determina en función de la cantidad adsorbida de nitrógeno que corresponde al volumen de la monocapa (V_m) [35].

El V_m se obtiene usando la ecuación de BET en su forma lineal:

$$\frac{P}{V_{ad}(P^0 - P)} = \frac{1}{V_m * C} + \frac{C - 1}{V_m * C} \frac{P}{P^0} \quad (1)$$

Donde:

P = Presión del gas que se encuentra en equilibrio con las capas adsorbidas (o presión de vapor de N_2 en equilibrio con N_2 líquido).

P° = Presión de saturación de N_2 a temperatura de N_2 líquido.

V_{ad} = Volumen de gas adsorbido (STP).

V_m = Volumen de la monocapa.

C = Es una constante = K_1/K , en la que:

K = Es la constante de equilibrio del sistema $N_{2(gas)} \leftrightarrow N_{2(líquido)}$

K_1 = Constante de equilibrio de la formación de la primera capa adsorbida.

La representación gráfica de la ecuación de BET en su forma lineal se muestra en la figura 3.1

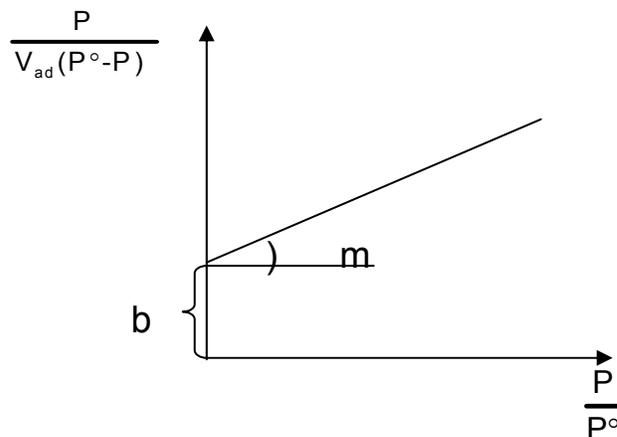


Figura 3.1. Representación gráfica de la ecuación de BET.

Donde:

$$m = \frac{C-1}{V_m * C} \quad (2) \quad \text{y} \quad b = \frac{1}{V_m * C} \quad (3)$$

La forma lineal de la isoterma de BET se gráfica normalmente para un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3, y utilizando las

ecuaciones anteriores se obtiene el volumen de gas que corresponde a la monocapa:

$$V_m = \frac{1}{b + m} \quad (4)$$

Para determinar el área específica de un sólido, se utiliza el valor del volumen de N_2 correspondiente a la monocapa completa (V_m) con la siguiente ecuación:

$$S_g = \frac{V_m * N_A * \alpha}{V} \quad (5)$$

Donde:

S_g = Área específica (m^2/g).

V_m = Volumen de una monocapa completa de N_2 a STP (mL/g).

V = Volumen molar de gas adsorbido a STP ($22414 mL/mol$).

N_A = Número de Avogadro ($6.022 * 10^{23}$ moléculas/ mol).

α = Área transversal de la molécula de nitrógeno ($16.2 * 10^{-20} m^2/molécula$).

El volumen de espacios vacíos (poros) de un sólido se define como el volumen de N_2 líquido que ocupa los poros del sólido a la presión cercana a la de saturación ($P/P_0=0.998$).

El área de microporos presentes en los materiales sólidos se determina con base en el volumen de gas adsorbido por unidad de área (o espesor de pared de la capa adsorbida) que está dado por una ecuación empírica de Harkins-Jura mostrada a continuación:

$$t = \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Con el valor de t y el valor del volumen adsorbido (V_{ad}) se construye una gráfica V_a vs t . Lo anterior y datos proporcionados por el equipo permiten calcular el área de mesoporos y superficie externa de las partículas por lo tanto el área de los microporos del material:

$$S_{\mu} = S_g - S_E$$

Donde:

S_{μ} = Área de microporos (m^2/g)

S_g = Área específica (m^2/g)

S_E = Área de mesoporos (m^2/g)

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

El método DRX [36] nos proporciona información acerca del ordenamiento de los poros (DRX de ángulos bajos) además de identificar las especies cristalinas en la muestra (DRX de polvos). En este método, un haz de rayos X, con longitud de onda $\lambda \approx 0.5 \text{ \AA}$ a 2 \AA , se hace incidir sobre la muestra. Los fotones del haz de rayos X son dispersados como consecuencia de su interacción con los electrones

del cristal. La intensidad de los rayos X difractados es medida como función del ángulo 2θ y de la orientación del espécimen.

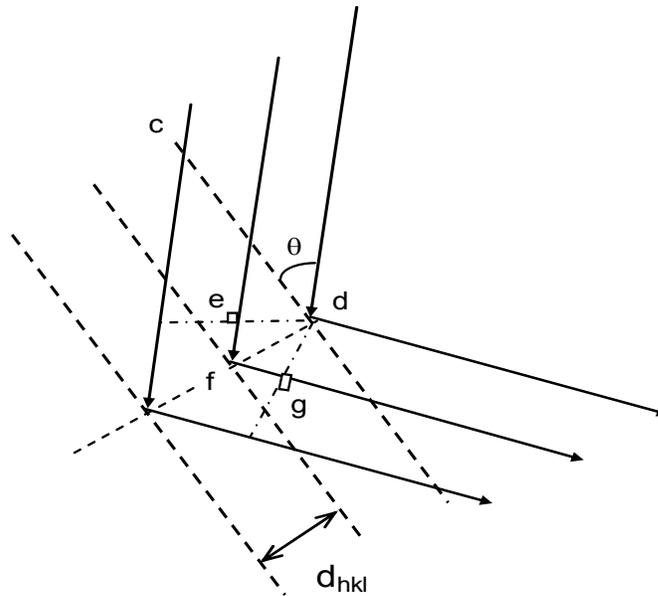


Figura 3.2. Representación de la ley de Bragg [37].

La ecuación de Bragg [37] es fundamental en la cristalografía de rayos X. La interferencia entre las ondas dispersadas por los puntos de la red da lugar a la aparición de haces de rayos X difractados sólo cuando la distancia $ef+fg=n\lambda$ (7), donde n es un número entero. Se observa que $ef=fg=d_{hkl}\text{sen}\theta$, donde d_{hkl} es la distancia interplanar del cristal.

Por lo anterior, la ecuación (7) se puede expresar como:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (8)$$

Donde:

θ = ángulo entre el plano y el haz incidente.

n = número entero (1, 2,3,...)

d_{hkl} = distancia interplanar definida con los índices de Miller h, k, l (Å).

λ = longitud de onda del haz.

En este método de caracterización, la muestra se pulverizó en un mortero de ágata. Posteriormente, la difracción de rayos X de polvos se llevó a cabo en un equipo SIEMENS D 5000 a 35 kV y 30 mA con una rejilla de 0.1 mm. La difracción de rayos X de ángulos bajos se realizó en un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA con una rejilla del detector de 0.002 mm. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° en DRX-polvos y de 0.5° a 10° para DRX-ab. En ambos casos la escala fue de 2θ , la radiación empleada de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5406$ Å) y la rejilla de divergencia y convergencia de 1 mm.

3.3.3. Espectroscopia de infrarrojo (IR)

La región espectral del infrarrojo, utilizada en este trabajo, fue infrarrojo lejano [36]. Esta región espectral nos permite determinar estructuras de especies inorgánicas y organometálicas por medio de las medidas de absorción. Los espectros de este método representan la coincidencia entre la frecuencia de la radiación absorbida con la frecuencia de vibración molecular.

Cuando una molécula absorbe radiación en el infrarrojo, significa que hubo un cambio en el momento dipolar, es decir, se presentó movimiento de vibración o rotación en la molécula. La vibración molecular se divide en dos categorías: de tensión y de flexión las cuales se muestran en la figura 3.3.

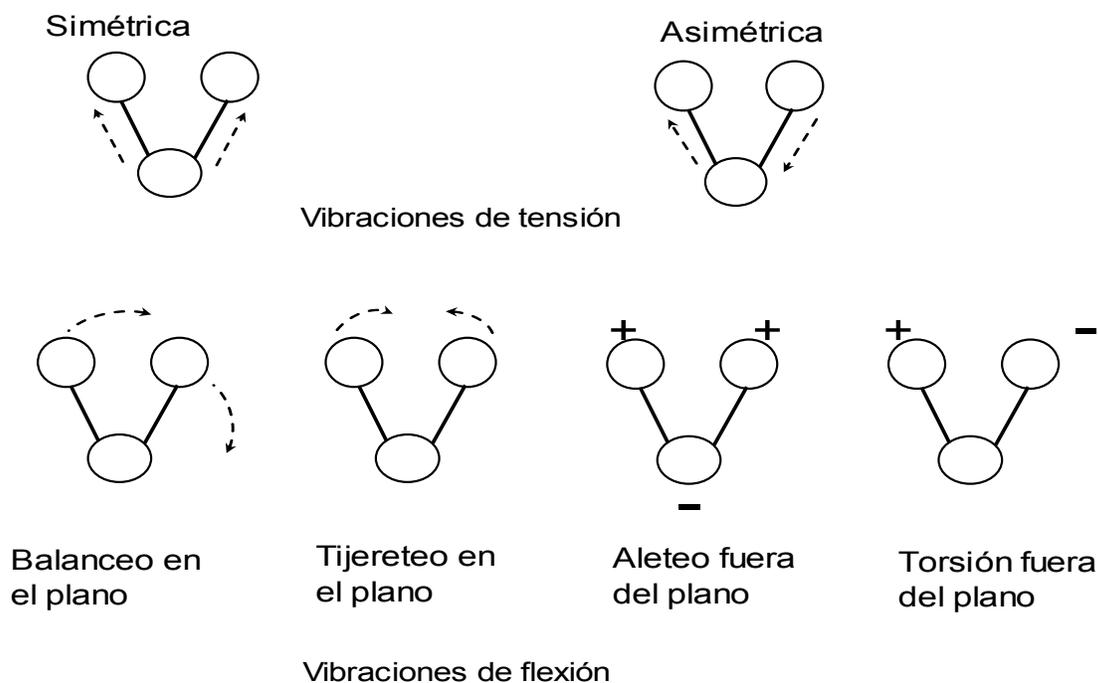


Figura 3.3. Tipos de vibraciones moleculares.

Para obtener los espectros, se utilizó un equipo FTIR 1605 Perkin-Elmer con intervalo de número de onda entre $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$. La muestra se manipuló por la técnica de pastilla de KBr de grado espectroscópico.

3.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa UV-Vis (DRS)

El método de reflectancia difusa UV-Vis permitió caracterizar los soportes y catalizadores con la finalidad de obtener información sobre la coordinación de las especies presentes en la superficie del sólido.

La reflexión difusa [36] ocurre cuando un haz de radiación choca con la superficie de un polvo finamente dividido. En este tipo de muestras tiene lugar una reflexión especular en cada superficie plana. Sin embargo, como hay muchas superficies de éstas y se encuentran orientadas de manera aleatoria, la radiación se refleja en todas las direcciones. Es característico que la intensidad de la radiación reflejada sea más o menos independiente del ángulo de visión.

Para demostrar la intensidad de la radiación reflejada difusa en términos cuantitativos, Fuller y Griffiths (basados en el modelo desarrollado por Kubelka y Munk) demostraron que la intensidad de la reflectancia difusa para una potencia de F (R'_∞) esta dada por:

$$F(R_\infty) = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{K}{S} \quad (9)$$

Donde:

$$R_\infty = \frac{\text{Intensidad de la luz reflejada de la muestra}}{\text{Intensidad de la luz reflejada de la referencia}}$$

R_∞ = Se obtiene directamente del espectrómetro

S = Constante de dispersión

K = Constante de absorción

Para encontrar la energía de borde, es necesario trazar una línea que se ajuste a la zona de baja energía de la grafica de $[f(R_{\infty}) * E]^2$ vs E (energía de fotón incidente).

Los catalizadores fueron secados y pulverizados en un mortero de ágata antes de realizar las mediciones. El equipo utilizado fue un espectrómetro Cary 5E UV-VIS-NIR, usando politetrafluoroetileno como referencia.

3.3.5. Punto isoeléctrico (PIE)

Este análisis permite caracterizar la carga eléctrica en la superficie de sólidos y determinar el porcentaje de área de los soportes SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr que corresponde al área de los óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2) depositados.

La partícula de un material oxidado en suspensión dentro de un medio acuoso tiende a polarizarse y ser cargado eléctricamente. Gran parte de los óxidos son anfóteros, es decir, que en disolución son capaces tanto de ceder como de aceptar un protón [38].

Cuando una partícula presenta tanto carga positiva como negativa, se denomina ión dipolar. El ión dipolar no tiene tendencia en el seno de un campo eléctrico, mientras que las especies catiónicas y aniónicas monocargadas son atraídas por los electrodos de carga opuesta. No se produce migración neta de un ión dipolar en el seno de un campo eléctrico si el pH del disolvente es tal que las concentraciones de las

formas aniónicas y catiónicas son idénticas. El pH al cual no se produce migración neta se denomina punto isoeléctrico [36].

Para realizar estas determinaciones se pesaron 50 mg de muestra y se introdujo en un matraz aforado de 500 mL. Posteriormente, se agregaron 5 mL de solución de cloruro de litio (LiCl 0.1M) y se aforó con H₂O destilada. En un vaso de precipitados se agregaron 80 mL de la solución preparada y se dejó en un baño de ultrasonido Branson 1510 con el fin de dispersar las partículas durante 20 min. Transcurrido este tiempo, se determinó el pH y más adelante se obtuvo el valor del potencial Z correspondiente en un equipo Zeta-Meter 3.0+, con un ánodo de platino y un cátodo de molibdeno (Figura 3.4). Después de realizar lo anterior, se prepararon más muestras a diferentes pH's utilizando HCl 0.02 M y LiOH 0.02M. Teniendo los valores de potencial Z a diferentes valores de pH de la solución, se procedió a determinar el Punto Isoeléctrico al cual corresponde el valor de pH cuando el potencial Z de la partícula es igual a cero (Figura 3.5).

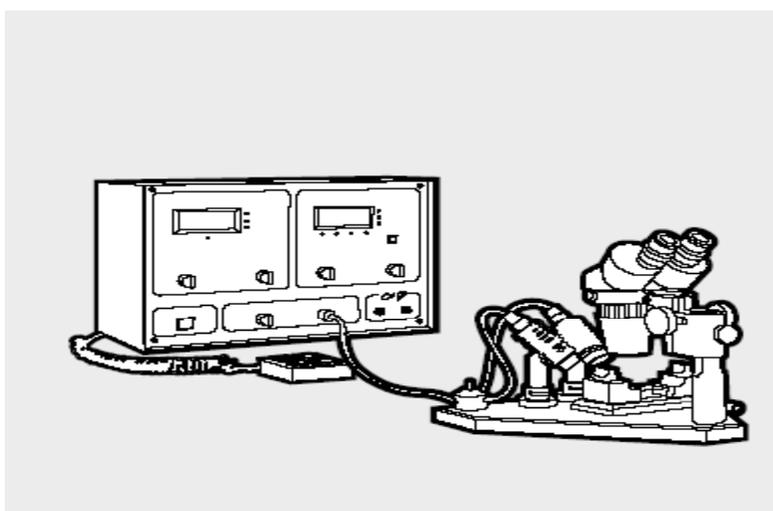


Figura 3.4. Esquema del Zeta-meter 3.0+

La figura 3.5 muestra la variación del potencial del soporte Zr-SBA-15 en función del pH. Los datos obtenidos corresponden a un material anfótero ya que existe un cambio en el potencial. Esto es por el cambio en las especies monocargadas, es decir, pasan de especies catiónicas a aniónicas.

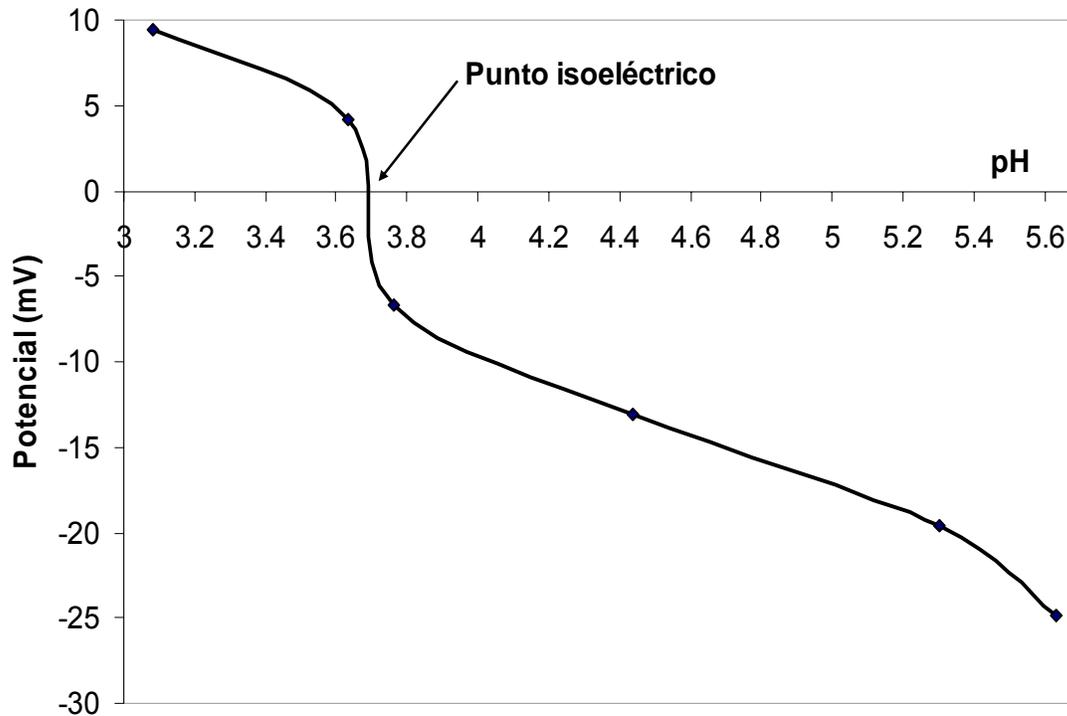


Figura 3.5. Variación del potencial del soporte Zr-SBA-15 vs. pH.

Los valores de PIE de los soportes SBA-15 modificados con Al, Ti, Zr fueron utilizados para estimar el porcentaje promedio de la cobertura de la superficie del material por óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2). La ecuación utilizada se presenta en el apéndice 2.

3.3.6. Microscopia electrónica de barrido con análisis químico (SEM-EDX)

Esta técnica de caracterización es utilizada para conocer la naturaleza de la superficie de los sólidos y observar su morfología [36].

El microscopio de barrido examina mediante un rastreo programado la superficie del sólido, con un haz de electrones de energía elevada, y como consecuencia de ello se producen en la superficie diversos tipos de señales.

En esta técnica, el haz de luz se enfoca en una muestra fina y posteriormente barre un área rectangular. La interacción del haz de luz con el sólido en estudio provoca varias señales características de las especies que se encuentran en él. Estas señales son detectadas y registradas a una fuente específica, ya sea de electrones secundarios, corrientes internas, emisión de fotones, entre otras, obteniendo un mapa de distribución de las especies o elementos químicos presentes, el cual equivale a obtener un perfil lineal de concentraciones.

El análisis de microscopia electrónica de barrido se llevó a cabo con un microscopio de barrido modelo JEOL 5900 LV con análisis químico (EDX) realizado con un equipo OXFORD ISIS.

3.3.7. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

La fase activa se caracteriza por medio de la HRTEM. Esta técnica permite conocer la morfología de la fase sulfurada, es decir, el tamaño y número de pilas de los cristales de WS_2 .

En esta técnica se utiliza un microscopio electrónico de transmisión con el cual se emite un haz de electrones sobre la muestra. Esto genera señales que son colectadas y analizadas por el microscopio electrónico para generar una imagen detallada de la muestra. Estas imágenes pueden ser desde 1×10^3 hasta 1×10^6 aumentos.

Para llevar a cabo esta caracterización se sulfuró el catalizador como se indica en la sección 3.3.1. Posteriormente, se dispersó la muestra en heptano (99.0% de pureza, Aldrich) utilizando ultrasonido. Se colocó una gota de esta suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para ser secada y analizada con el microscopio. El equipo utilizado fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

3.4. Evaluación de la actividad catalítica

3.4.1. Activación del catalizador

La activación del catalizador consiste en transformar las fases metálicas oxidadas a su estado sulfurado.

Se pesaron 0.15 g de catalizador previamente secado a 100°C por aproximadamente 24 horas con el fin de eliminar el agua. Los 0.15 g de catalizador se colocaron en un reactor tubular de vidrio en forma de “U”. Posteriormente, el reactor se montó en un horno, se revisó que el horno no tuviera fugas y se le colocó un termopar (ver apéndice 5).

Una vez realizado lo anterior, se dejó pasar una corriente de N₂ (20 mL/min) hasta la temperatura de 150°C. Posteriormente se sustituyó la corriente de N₂ por H₂S e H₂ (10 mL/min, 15% en volumen de H₂S) hasta 400°C para llevar a cabo la reacción durante 4 horas. Finalmente, se disminuyó la temperatura hasta 150°C, momento en el cual se cambió el flujo por N₂ hasta la temperatura ambiente.

Las reacciones que se llevan a cabo en la activación de los catalizadores son las siguientes:



3.4.2. Reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT y de HDA de naftaleno

Las pruebas de actividad de los catalizadores sulfurados se realizaron en un reactor tipo Batch de alta presión a condiciones de operación de 1000 psi y 300°C con agitación constante por 8 horas (ver apéndice 5).

En el reactor se colocaron 40 mL de la disolución a tratar (Tabla 3.4) y se adicionó el catalizador activado, se desplazó el aire contenido con una corriente de Ar (30 mL/seg) aproximadamente por 30 seg. Mas adelante, el reactor se cerró para presurizarlo con H₂ hasta 500 psi, una vez presurizado se purgó y se repitió esta operación para dejarlo finalmente con H₂ a 700 psi. El reactor se colocó en una base junto con la mantilla y agitación. Una vez realizado lo anterior, se dejó que la reacción llegara a la temperatura de 300°C y presión de 1000 psi. En este momento se tomó la primera muestra, transcurrida una hora a partir de este momento se tomó una muestra más y así sucesivamente hasta que transcurrieron las 8 horas de reacción.

Tabla 3.4 Disoluciones utilizadas en la evaluación de actividad de los catalizadores preparados.

Molécula	Disolvente	ppm de S	mol/L
DBT	n-hexadecano	1300	0.0320
4,6 DMDBT	n-hexadecano	500	0.0124
Naftaleno	n-hexadecano	-	0.1858

El análisis de los productos de la reacción de HDS y HDA se llevó a cabo en un cromatógrafo de gases Agilent 6890 GC con inyección automática y columna capilar HP-1.

Las condiciones de operación del cromatógrafo fueron las siguientes:

- Temperatura inicial del horno = 90 °C.
- Temperatura final del horno = 200 °C.
- Velocidad de calentamiento del horno = 20 °C/min.
- Temperatura del inyector = 180 °C
- Temperatura del detector = 225 °C
- Flujo de aire = 400 ml/min.
- Flujo de nitrógeno = 14 mL/min.
- Flujo de helio = 40 mL/min.
- Presión de la columna = 150 kPa.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos mediante los métodos de caracterización utilizados en el presente trabajo. Estos métodos nos proporcionaron información acerca de las propiedades morfológicas y químicas de los soportes (SBA-15 puro y modificado) y catalizadores (con base en W y NiW). Los resultados de las pruebas de actividad catalítica de los catalizadores, evaluada en la reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT y de HDA de naftaleno también se presentan en este capítulo.

4.1 Soportes

4.1.1 Microscopía electrónica de barrido con análisis químico

La técnica de microscopía electrónica de barrido con análisis químico fue utilizada para analizar el material mesoporoso SBA-15 modificado con distintos heteroátomos (Al, Ti, Zr) así como conocer la carga de alúmina, titania y zirconia depositada en el soporte SBA-15. Se realizaron 5 barridos en diferentes zonas de la superficie de los sólidos para determinar la composición química de cada uno de los soportes. Los resultados obtenidos son el promedio de estos barridos los cuales se muestran en la tabla 4.1. En ésta se puede observar que la carga de óxidos metálicos incorporados al SBA-15 varía en un intervalo amplio (entre 10 y 22 % en peso). Sin embargo, la cantidad de heteroátomos es similar si se expresa en átomos metálicos por nm².

El número de heteroátomos, depositados, se limita a la cantidad de los grupos OH⁻ superficiales del material mesoporoso. El Al, Ti y Zr se unen a estos grupos para formar una monocapa en la superficie.

Tabla 4.1. Composición del soportes SBA-15 modificado con distintos óxidos metálicos.

Muestra	Óxido metálico	% en peso	mol/g	átomos metálicos/nm ²
Al-SBA-15	Al ₂ O ₃	10	0.98*10 ⁻³	1.99
Ti-SBA-15	TiO ₂	16	2.0*10 ⁻³	2.15
Zr-SBA-15	ZrO ₂	22	1.8*10 ⁻³	1.85

4.1.2 Fisisorción de nitrógeno

Con esta técnica se determinó el área específica de soportes y catalizadores, se caracterizó su textura porosa y se obtuvieron las isothermas de adsorción y desorción. Las isothermas representan el volumen adsorbido de nitrógeno contra su presión relativa (P/P_0). Las propiedades texturales de los soportes obtenidas por medio de esta técnica (área específica (S_{BET}), área de microporos (S_{μ}), volumen total de poros (V_P), volumen de microporos (V_{μ}) y diámetro de poro de adsorción (D_{ads})) así como el área específica normalizada por 1 g de SBA-15 se presentan en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Propiedades texturales del SBA-15 y soportes modificados.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ}^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)	V_{μ}^c (cm^3/g)	D_{ads}^d (Å)	NS_{BET}^e
SBA-15	832	141	1.113	0.056	86	1.0
Al-SBA-15	592	86	0.839	0.033	80	0.79
Ti-SBA-15	560	77	0.785	0.029	75	0.80
Zr-SBA-15	585	97	0.771	0.039	75	0.90

^aárea de microporos (S_{μ}), ^bvolumen total de poros (V_p), ^cvolumen de microporos (V_{μ}), ^ddiámetro de poro de adsorción (D_{ads}) ^eárea específica normalizada: $NS_{\text{BET}} = S_{\text{BET, soporte modificado}} / S_{\text{BET, SBA-15}} ((1-y))$ donde y = fracción en peso de los óxidos incorporados.

La tabla 4.2 muestra que el soporte SBA-15 tiene un área específica (S_{BET}) mayor que de los soportes modificados con TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 . El área específica se calcula con base en el volumen de la monocapa de N_2 adsorbido por gramo de soporte, por lo tanto la disminución de S_{BET} se puede deber a que la incorporación de los óxidos metálicos aumenta la densidad del material. Con base en el soporte SBA-15, el volumen de poro y microporo del soporte Al-SBA-15 disminuyeron en 25% y 41%, respectivamente, para el soporte Ti-SBA-15 en 29 % y 48% mientras que para el soporte Zr-SBA-15 fue de 31% y 30%. De lo anterior se puede inferir que la titania tapó más los microporos que zirconia y alúmina. Sin embargo, al comparar con el área específica normalizada (NS_{BET}), todos los soportes modificados presentan disminución por taponamiento de poros en especial el material SBA-15 modificado con Al.

El soporte modificado con Al_2O_3 conservó mayor área, volumen y diámetro de poro lo cual se puede deber a que el material SBA-15 contiene menor cantidad de Al en % en peso comparado con los otros heteroátomos o las especies de Al^{3+} son más pequeñas que de Ti^{4+} y Zr^{4+} .

La incorporación de los óxidos metálicos TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 al material mesoestructurado SBA-15 no disminuye significativamente su área específica. El área específica grande de los soportes promueve una mejor dispersión de la fase activa y promotor [16].

En la figura 4.1 se presentan las isothermas de adsorción y desorción de N_2 en los soportes SBA-15 y los soportes modificados con los óxidos metálicos TiO_2 , ZrO_2 y Al_2O_3 .

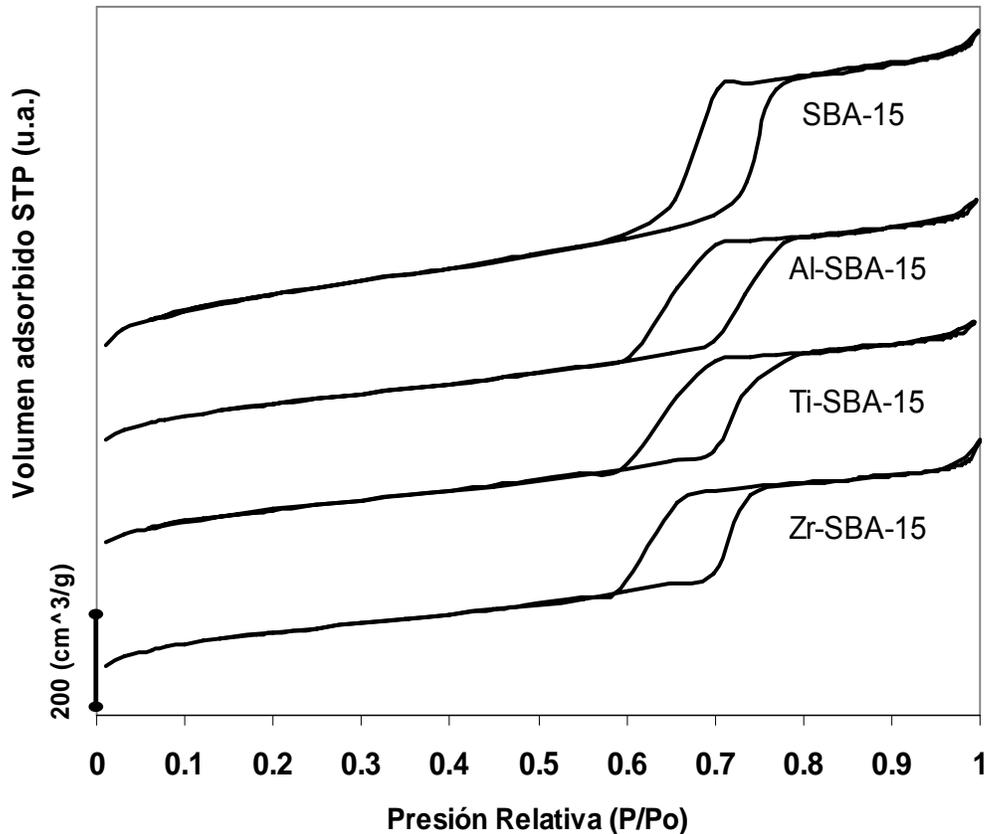


Figura 4.1. Isothermas de adsorción y desorción de N₂ en los soportes.

De acuerdo con la clasificación dada por la IUPAC [39], las isotermas de adsorción de N₂ en los soportes corresponden al tipo IV. Este tipo de isotermas se presentan en materiales mesoporosos. El llenado de microporos se lleva a cabo a presiones relativas muy bajas ($P/P_0 < 0.05$). Cuando la presión relativa aumenta se favorece la adsorción en los mesoporos hasta dar origen a la formación de multicapas para lograr la condensación capilar, donde se observa un incremento brusco en el volumen de adsorción. Una vez llenados los mesoporos, la adsorción continúa en la superficie externa de las partículas del soporte.

El proceso inverso a la adsorción se denomina desorción y se favorece al disminuir la presión relativa. La evaporación de N₂ de los mesoporos da como resultado, para todos los soportes, la histéresis de tipo H1 [39] que corresponde a poros cilíndricos de tamaño relativamente uniforme. La histéresis de tipo H1 se atribuye a la diferencia entre el tamaño de la boca del poro y el cuerpo de éste. Para todos los soportes SBA-15, Al-SBA-15, Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 se observa la de histéresis en la región de presión relativa 0.6-0.8.

Con base en lo anterior, la incorporación de los óxidos metálicos al material mesoporoso SBA-15 no modificó significativamente las propiedades texturales como área específica y tamaño de poro grande, así como el tipo de material mesoporoso y forma de los poros se conservaron.

4.1.3. Difracción de rayos X (DRX) de ángulos bajos

Esta técnica nos permite determinar el arreglo de poros en el material SBA-15 y los soportes modificados con TiO_2 , ZrO_2 Al_2O_3 , respectivamente. Los difractogramas se muestran en la figura 4.2.

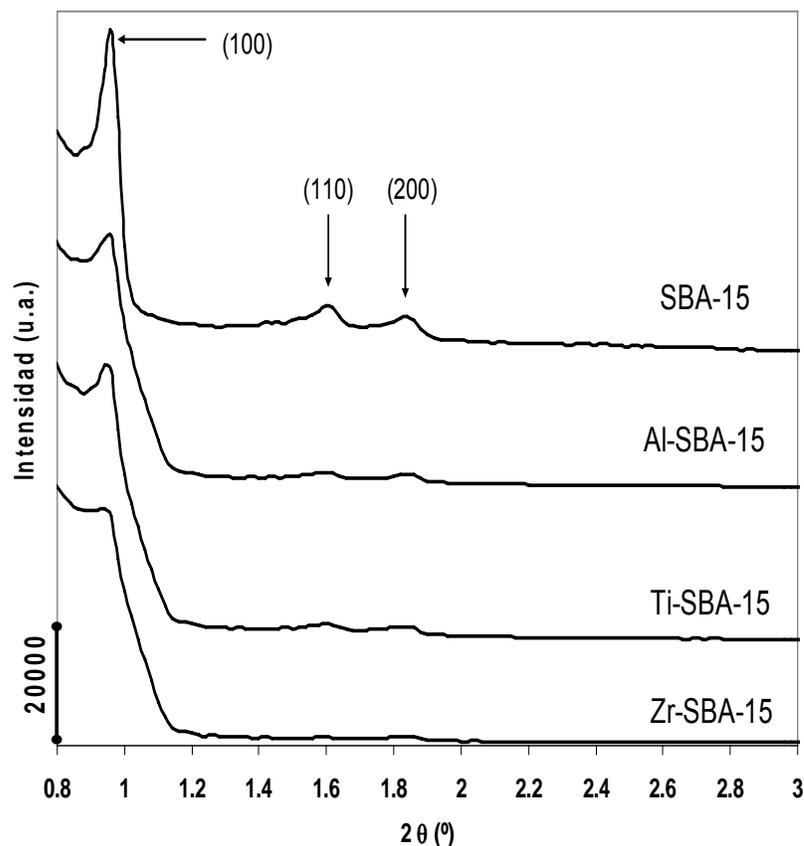


Figura 4.2. Difractogramas de rayos X de ángulos bajos para los soportes.

En la figura 4.2, se observan tres picos en 0.96, 1.6 y 1.84 ° de la escala 2θ que corresponden a las reflexiones de los planos (100), (110) y (200) del SBA-15. Las señales encontradas en el precursor SBA-15 son características de materiales con arreglo de poros hexagonal.

Al incorporar los óxidos (TiO_2 , ZrO_2 , Al_2O_3) al soporte mesoporoso SBA-15 las señales características de éste se mantienen por lo tanto la estructura hexagonal se conserva, es decir, los soportes modificados con los óxidos mantienen el ordenamiento de poros original del SBA-15.

Los parámetros de celda y espesores de pared de los soportes se muestran en la tabla 4.3 (ver apéndice 1). La incorporación de los heteroátomos Al, Ti y Zr dentro de los poros aumenta el espesor de pared.

Tabla 4.3 Parámetros de celda y espesor de pared (δ) de los soportes.

Soporte	d_{100} (Å)	a (Å)	D (Å)	δ (Å)
SBA-15	91.9	106	86	20
Al-SBA-15	92.9	107	80	27
Ti-SBA-15	92.9	107	75	32
Zr-SBA-15	93.9	108	75	33

4.1.4. Punto isoelectrico (PIE)

En la tabla 4.4 se presentan los datos obtenidos por medio de la caracterización del punto isoelectrico de los soportes.

Tabla 4.4. Resultados de la caracterización PIE de los soportes.

Muestra	Punto isoelectrico	% ASC ^a	S _{BET} (m ² /g)	Área de sup. de X ^b (m ² /g)
SBA-15	2.1	0	832	0
Ti-SBA-15	3.1	38	560	211
Zr-SBA-15	3.7	84	585	491
TiO ₂	5.4	-	-	-
ZrO ₂	4.3	-	-	-

^a %ASC=% de cobertura del área de superficie por óxido metálico.

^b X= TiO₂, ZrO₂

El porcentaje de cobertura de área de la superficie del soporte se determinó con los valores de PIE de los soportes modificados y su relación con el PIE de los óxidos SiO₂, TiO₂ y ZrO₂ puros (ver apéndice 2). El soporte que presenta mayor área de recubrimiento corresponde al SBA modificado con óxido de zirconio. El área recubierta del soporte SBA-15 depende del tamaño del elemento por lo tanto el zirconio, al ser el elemento de mayor tamaño, recubre mayor área superficial.

4.1.5. Espectroscopia de infrarrojo

Los espectros de infrarrojo para el material mesoporoso SBA-15 y los soportes modificados se muestran en la figura 4.3.

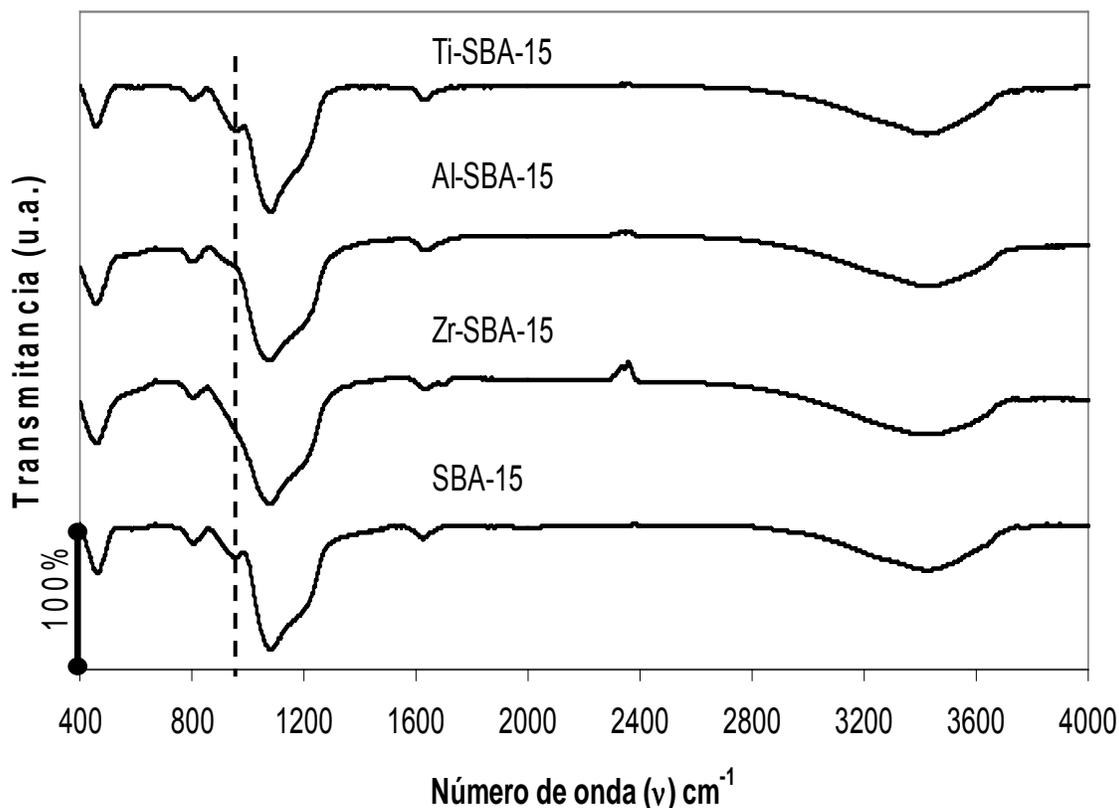


Figura 4.3. Espectros de infrarrojo para los soportes.

El espectro de infrarrojo para el soporte SBA-15 presenta distintas frecuencias características del soporte, entre ellas la que se encuentra alrededor de 800 cm^{-1} que corresponde a las vibraciones de tensión tipo simétrico asignadas al enlace Si-O. La estructura Si-O-Si se atribuye a la presencia de una señal ancha en 1100 cm^{-1} . Los grupos hidroxilo (OH^-) se manifiestan en las frecuencias vibracionales 3450 cm^{-1} y 1637 cm^{-1} . Finalmente, el enlace más importante para este

estudio es Si-OH (960 cm^{-1}) ya que los heteroátomos Al, Ti y Zr sustituyen al hidrógeno cuando se incorporan al soporte SBA-15 [40, 41].

Después de incorporar los heteroátomos al precursor SBA-15, la única señal modificada fue para el enlace Si-OH, lo cual es resultado del injertado de Al, Ti y Zr al soporte. La estructura Si-O-Ti presenta la misma frecuencia vibracional que su antecesor Si-OH por tal motivo solo se observa un aumento en la intensidad de esta señal. Sin embargo, las señales de Si-O-Al y Si-O-Zr, 1050 cm^{-1} y 945 cm^{-1} , respectivamente, se traslapan con las del precursor, entonces se presenta un ensanchamiento en la frecuencia vibracional del precursor [40, 41, 42].

4.1.6 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

La figura 4.4 muestra los espectros de DRS UV-Vis de los soportes. Los espectros de SBA-15 y Al-SBA-15 no muestran bandas de absorción puesto que son materiales aislantes.

Por medio de este método de caracterización se determinó la coordinación de las especies Ti^{4+} y Zr^{4+} presentes en la muestra, las cuales están relacionadas con la posición de los máximos de las señales. En el espectro del material Ti-SBA-15 se observa una banda de absorción en 250 nm, que corresponde a la presencia de especies de Ti^{4+} en coordinación tetraédrica, especies aisladas, o a las especies de Ti^{4+} en coordinación octaédrica, especies dispersas. El soporte Zr-

SBA-15 muestra una señal con el máximo en 200 nm, que también se atribuye a la presencia de especies de Zr^{4+} aisladas en coordinación tetraédrica.

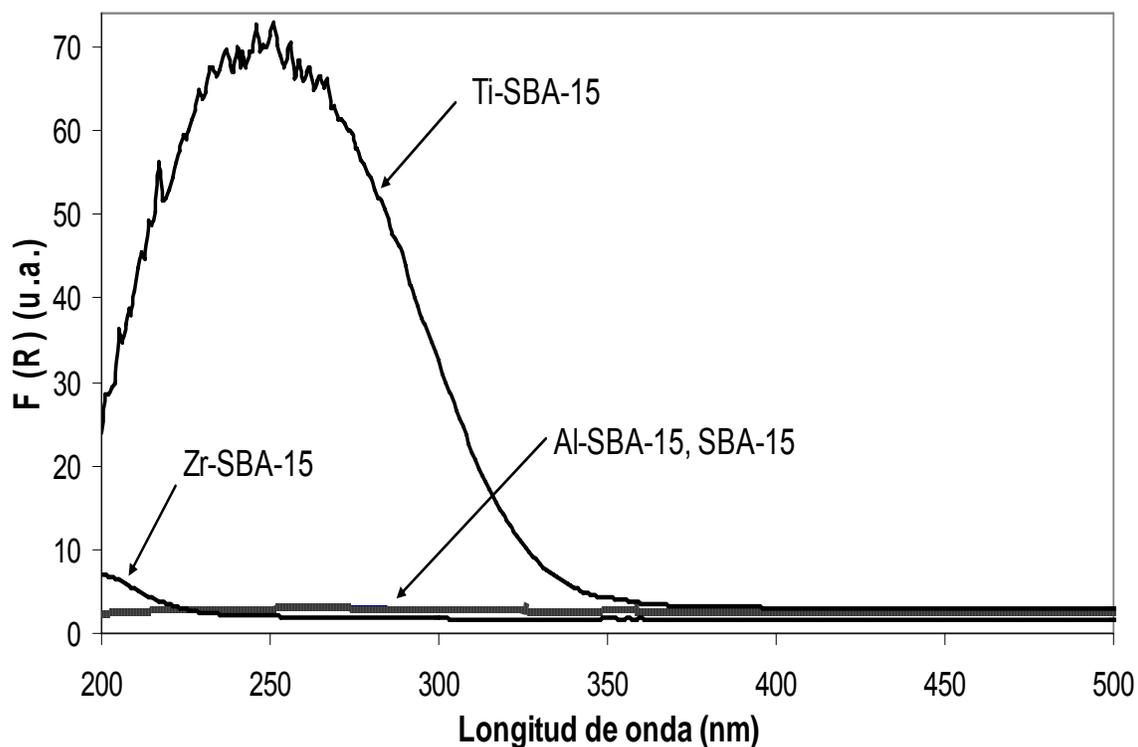


Figura 4.4. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los soportes.

En la tabla 4.5 se muestra la energía de borde calculada para los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15.

Tabla 4.5. Valores de energía de borde para los soportes Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15

Soporte	Energía de Borde (eV)
Ti-SBA-15	3.8
Zr-SBA-15	5.4

La energía de borde de absorción igual a 4.0 eV corresponde a la especies de Ti aisladas en coordinación tetraédrica, mientras para la

coordinación octaédrica (TiO_2 anatasa) la energía de borde es 3.3 eV [16]. La energía de borde para Ti presentada en la tabla 4.4 tiene un valor intermedio. Esto indica que la especie Ti tiene coordinación tetraédrica y especies en coordinación octaédrica. La energía de borde de absorción para ZrO_2 en su fase cristalina tetragonal es igual a 5.1 eV y la obtenida en este estudio fue de 5.4 eV, indicando que en nuestro soporte Zr-SBA-15 se encuentran presentes especies de Zr^{4+} aisladas en coordinación tetraédrica.

4.2 Catalizadores de W

4.2.1 Fisisorción de nitrógeno

En la tabla 4.6 se muestran las propiedades texturales de los catalizadores no promovidos.

Tabla 4.6. Propiedades texturales de los catalizadores de W.

Soporte	S_{BET} (m^2/g)	S_{μ}^a (m^2/g)	V_p^b (cm^3/g)	V_{μ}^c (cm^3/g)	D_{ads}^d (Å)	NS_{BET}^e
W/SBA-15	720	104	0.973	0.04	75	0.99
W/Al-SBA-15	511	72	0.765	0.029	78	0.99
W/Ti-SBA-15	433	74	0.616	0.03	75	0.88
W/Zr-SBA-15	456	94	0.601	0.039	75	0.89

^aárea de microporos (S_{μ}), ^bvolumen total de poros (V_p), ^cvolumen de microporos (V_{μ}), ^ddiámetro de poro de adsorción (D_{ads}) ^eárea específica normalizada: $NS_{\text{BET}} = S_{\text{BET, soporte modificado}} / S_{\text{BET, SBA-15}} ((1-y))$ donde y = fracción en peso del óxido de tungsteno.

En esta tabla se observa que al impregnar W en los soportes SBA-15 las propiedades texturales disminuyen. Sin embargo, los catalizadores aún mantienen área específica y diámetro de poro grandes. La incorporación de W aumenta la densidad del sólido por lo tanto disminuye el área específica y de microporos, así como el volumen de poro y microporo. La tabla 4.7 muestra el porcentaje de disminución del área de los catalizadores con respecto a sus soportes.

Tabla 4.7. Porcentaje de disminución de área de los catalizadores de W respecto a sus soportes.

Catalizador	% S_{BET}	%S_μ
W/SBA-15	13	26
W/Al-SBA-15	19	16
W/Ti-SBA-15	23	4
W/Zr-SBA-15	22	3

En la tabla 4.7 se observa que la fase de W incorporada en los catalizadores con base en Ti y Zr, respectivamente, se depositó preferentemente en los mesoporos, mientras que en sílice se observa un mayor impacto en las propiedades de los microporos.

Las isotermas de adsorción y desorción (Figura 4.5) conservan la misma forma, después de la incorporación de W, que los soportes. Las isotermas de adsorción corresponden al tipo IV lo cual indica la presencia de mesoporos. El volumen de N₂ adsorbido en todos los catalizadores, respecto a los soportes, se redujo debido a la incorporación de W. Esto se debe a que aumenta la densidad del

material y como consecuencia el volumen adsorbido por 1 g de sólido disminuye. La histéresis corresponde al tipo H1 lo cual indica que la evaporación de N_2 se lleva a cabo dentro de canales cilíndricos con cierta uniformidad.

De acuerdo con lo anterior, la incorporación de W en los soportes no modifica de manera importante la estructura porosa del SBA-15 original.

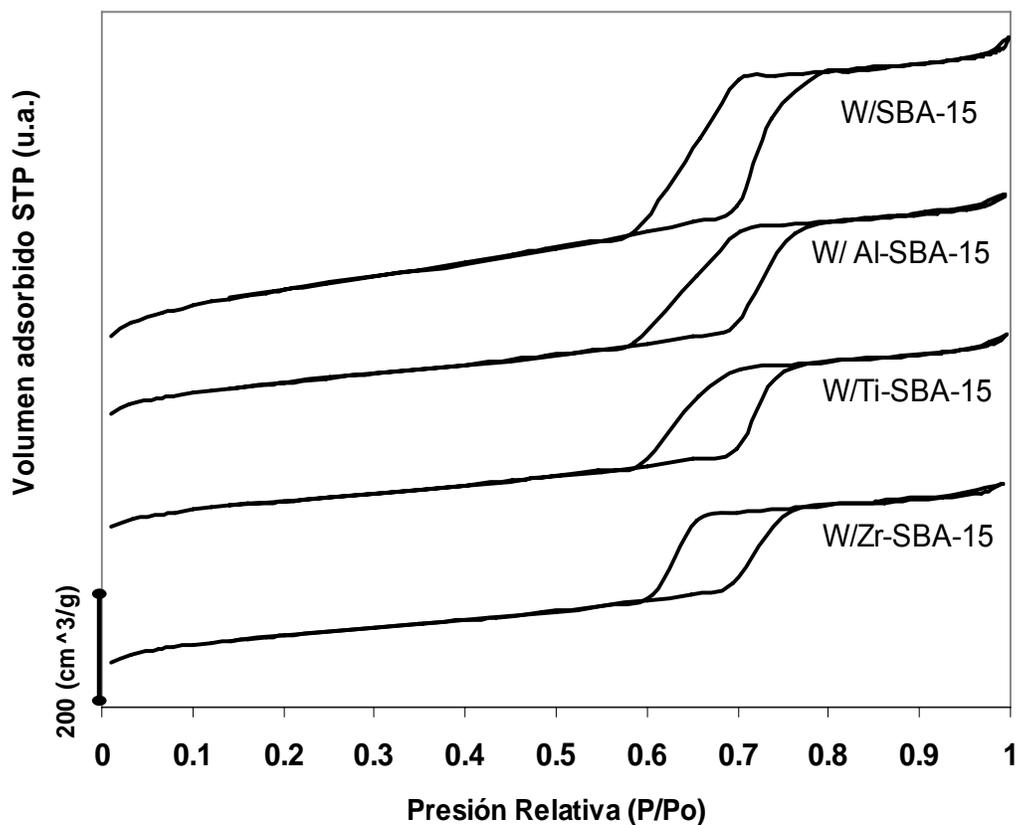


Figura 4.5. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores de W.

4.2.2. Difracción de rayos X (DRX) de polvos

Por medio de esta técnica podemos determinar las fases cristalinas presentes en las muestras. A continuación se presentan los difractogramas de rayos X obtenidos para los catalizadores de W soportados en materiales mesoporosos SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr.

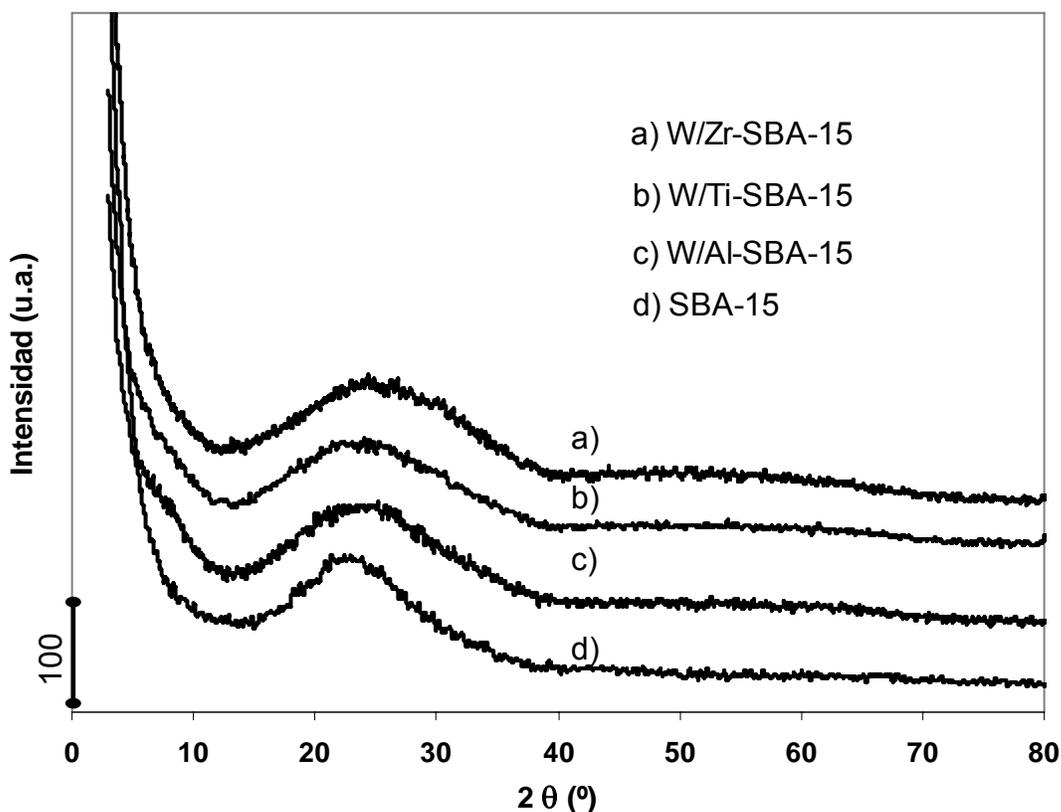


Figura 4.6. Difractogramas de DRX de polvos para los catalizadores de W.

En los difractogramas (Figura 4.6) no se observaron señales de fases cristalinas presentes en los catalizadores de W soportados en SBA-15 modificado. La ausencia de señales indica que no se formaron fases cristalinas de los óxidos de aluminio, titanio o zirconio (Al_2O_3 , TiO_2 y

ZrO₂) así como de tungsteno (WO₃) detectables por la técnica de DRX de polvos. Este resultado indica que los óxidos metálicos se encuentran dispersos en el soporte, es decir, no se forman aglomerados cristalinos de tamaño mayor a 50 Å.

4.2.3. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

Los espectros de DRS UV-Vis de los catalizadores de W se muestran en la figura 4.7. En estos resultados se eliminaron los espectros correspondientes a los soportes para obtener solamente las señales de las especies de WO₃ depositadas.

Las especies de tungsteno oxidado pueden presentar coordinación tetraédrica u octaédrica. Esta coordinación se determina con el valor máximo de las señales. En coordinación tetraédrica, el WO₃ presenta una banda de absorción en el intervalo de 210-240 nm, mientras que las especies en coordinación octaédrica presentan un máximo en 260 nm [43].

El espectro del catalizador W/SBA-15 se presenta como referencia para evaluar el efecto de la incorporación de los heteroátomos Al, Ti y Zr en el material mesoporoso SBA-15 sobre la dispersión y coordinación del óxido de tungsteno. En este espectro se observa una banda de absorción en 260 nm lo cual indica la presencia de WO₃ en coordinación octaédrica.

Los soportes modificados con Al y Zr promueven las especies de WO_3 tanto en coordinación octaédrica como tetraédrica así como la dispersión de las especies en coordinación octaédrica puesto que desplazan la banda de absorción a menores longitudes de onda. Sin embargo, la banda de absorción del soporte modificado con titania se desplazó a mayor longitud de onda lo cual significa que las especies de WO_3 se aglomeraron encontrándose solo en coordinación octaédrica.

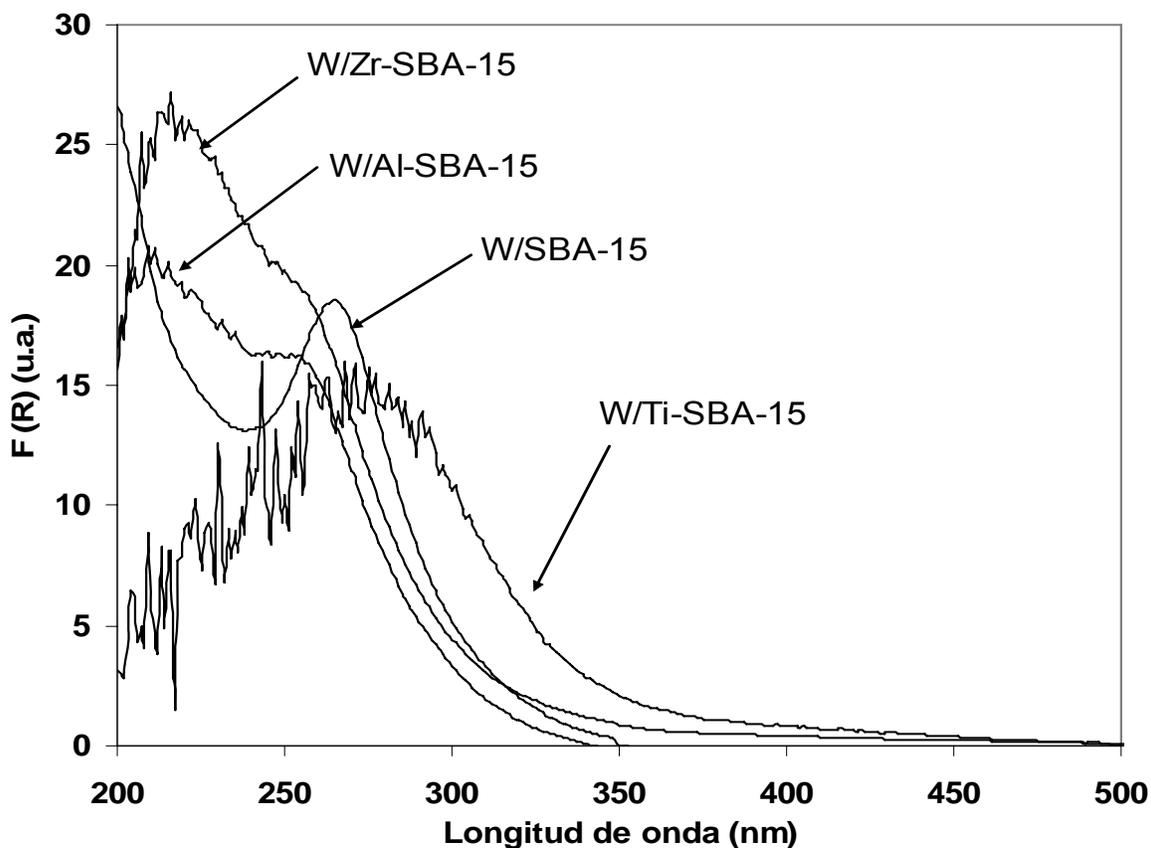


Figura 4.7. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores de W.

Los valores de energía de borde se presentan en la tabla 4.8 donde se observa que el catalizador W/Ti-SBA-15 tiene la menor energía de

borde. Los otros catalizadores tienen valores muy cercanos entre sí, lo que se atribuye a un tamaño de partículas similar y a la dispersión más homogénea de las especies de WO_3 en la superficie del soporte.

Tabla 4.8. Valores de energía de borde para los catalizadores de W

Catalizador	Energía de Borde (eV)
W/SBA-15	4.3
W/Al-SBA-15	4.4
W/Ti-SBA-15	3.8
W/Zr-SBA-15	4.3

4.3. Catalizadores de NiW

4.3.1 Fisisorción de Nitrógeno

A continuación se presentan las propiedades texturales de los catalizadores de NiW.

Tabla 4.9. Propiedades texturales de los catalizadores de NiW.

Catalizador NiW/	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ}^a (m ² /g)	V_p^b (cm ³ /g)	V_{μ}^c (cm ³ /g)	D_{ads}^d (Å)	NS_{BET}^e
SBA-15	663	108	0.916	0.043	73	0.95
Al-SBA-15	478	72	0.698	0.028	75	0.96
Ti-SBA-15	409	69	0.611	0.028	76	0.97
Zr-SBA-15	444	82	0.598	0.034	75	1

^aárea de microporos (S_{μ}), ^bvolumen total de poros (V_p), ^cvolumen de microporos (V_{μ}), ^ddiámetro de poro de adsorción (D_{ads}) ^eárea específica normalizada:

$NS_{BET} = S_{BET, \text{ soporte modificado}} / S_{BET, \text{ SBA-15}} ((1-y))$ donde y = fracción en peso del óxido de níquel.

Después de la impregnación del Ni, la disminución del área específica sigue la misma tendencia que sus respectivos catalizadores de W. La incorporación de Ni a los catalizadores fue de 3% en peso de NiO por lo tanto el efecto en la disminución de las propiedades texturales no es tan significativa como en el caso de las otras especies metálicas. Sin embargo, la densidad de las muestras después de incorporar Ni incrementó, y debido a que las propiedades texturales se determinan por gramo de catalizador éstas presentan una ligera disminución.

En la tabla 4.10 se muestran los porcentajes de disminución de área de cada catalizador NiW respecto al catalizador de W. Se puede observar que la adición de Ni a los catalizadores de W resultó solamente en cambios pequeños en S_{BET} y S_{μ} , que pueden ser atribuidos al aumento de la densidad de las muestras.

Tabla 4.10. Disminución de área en los catalizadores.

Catalizador	%S_{BET}	%S_{μ}
NiW/SBA-15	8	4
NiW/Al-SBA-15	6	0
NiW/Ti-SBA-15	6	7
NiW/Zr-SBA-15	3	13

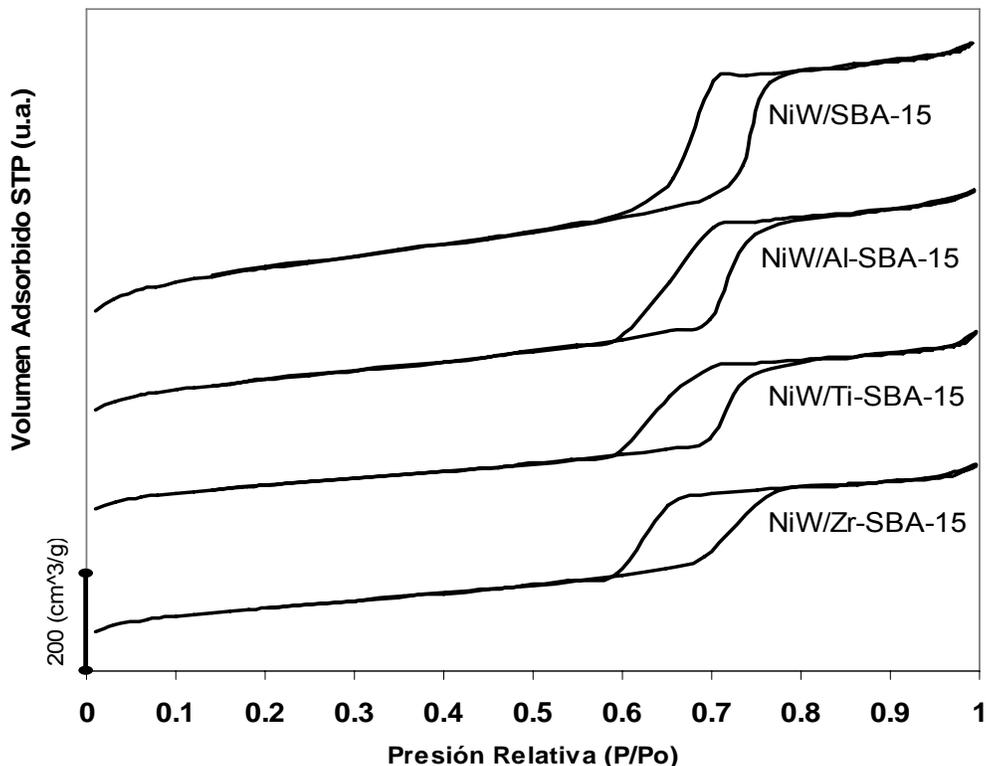


Figura 4.8. Isothermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores de NiW.

Como se observa en la figura 4.8, las isothermas de adsorción de N_2 en los catalizadores NiW corresponden al tipo IV, por lo tanto se conservaron las características de los materiales mesoporosos. En todos los casos se presenta la histéresis de tipo H1 [39] al igual que sus antecesores (soportes y catalizadores de W, respectivamente).

De acuerdo con lo anterior, la incorporación de las especies metálicas (Ni, W) al precursor SBA-15 no modificó significativamente el tipo y forma de poros en todos los catalizadores.

4.3.2. Comparación de las propiedades texturales de los soportes y catalizadores

En la figura 4.9 se observan los valores obtenidos del área específica normalizada de los soportes, catalizadores no promovidos y promovidos.

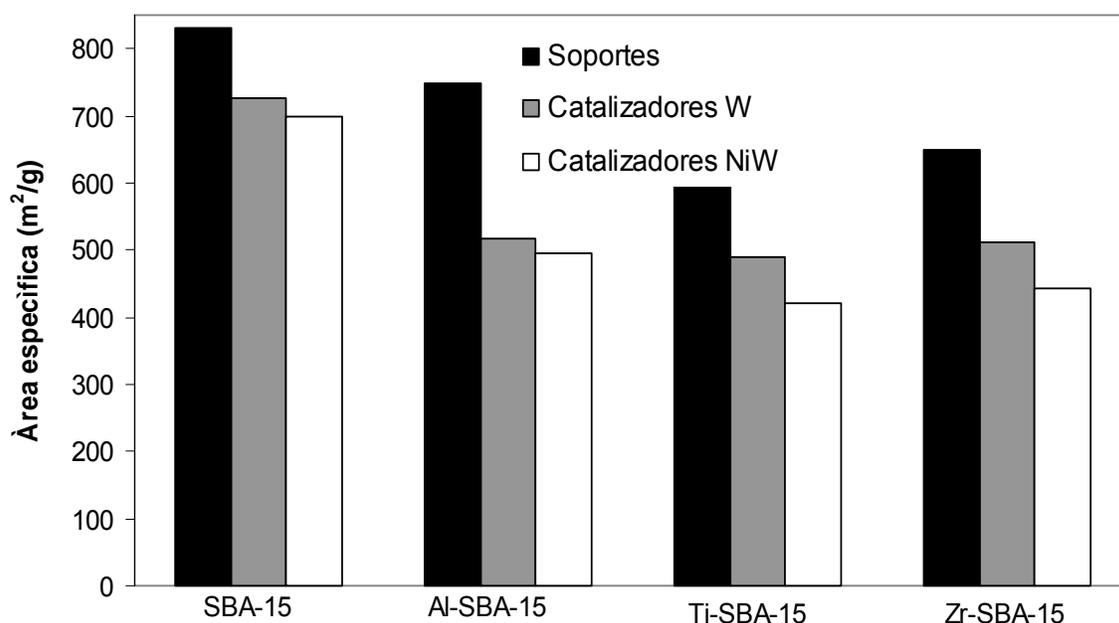


Figura 4.9. Comparación de área específica entre soportes, catalizadores de W y NiW.

El catalizador soportado en sílice pura presenta una disminución menor del área específica por la incorporación de WO_3 y NiO que los catalizadores depositados en soportes modificados (Figura 4.9). Lo anterior puede deberse a que este soporte tiene el área específica mayor que los demás materiales y por lo tanto la densidad superficial de las especies de W depositadas es menor que en otros casos.

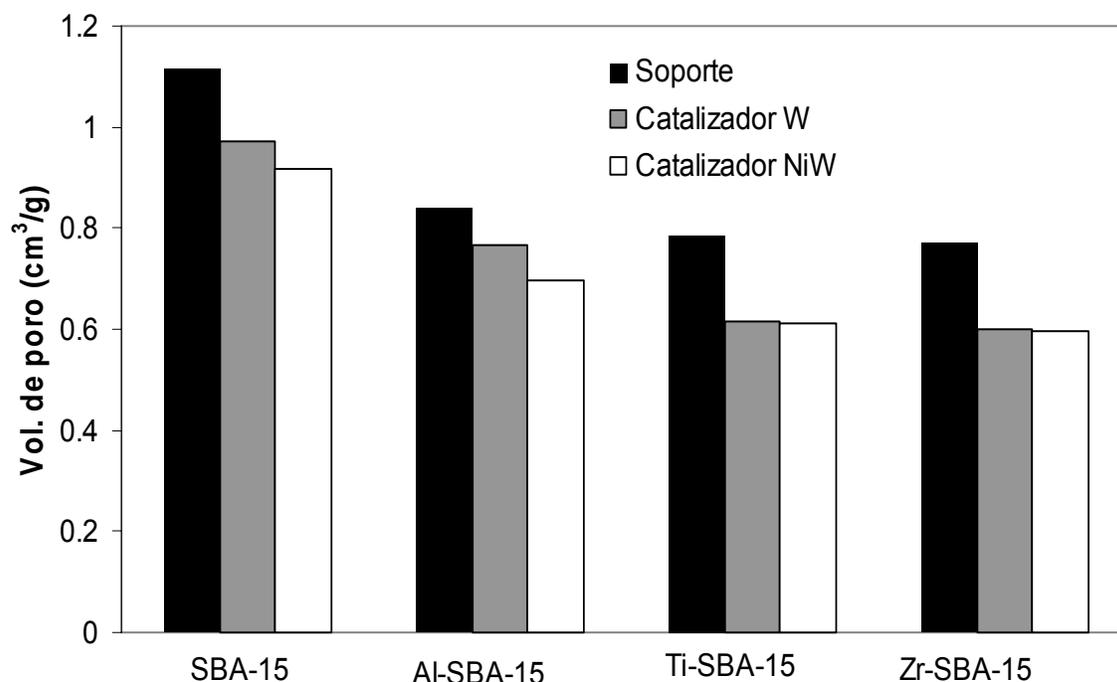


Figura 4.10. Comparación de volumen de poro entre soportes, catalizadores de W y NiW.

La incorporación de los óxidos de tungsteno y níquel en los soportes disminuye el volumen de poro en los materiales (Figura 4.10). La incorporación de WO_3 causa la reducción más significativa en el volumen de poro, mientras que la incorporación del NiO no causó un efecto tan considerable como el WO_3 , probablemente debido a la carga de NiO (3% en peso) mucho menor que la carga de WO_3 (12 % en peso).

4.3.3 Difracción de rayos X (DRX) de polvos

En los siguientes difractogramas se muestran los resultados obtenidos para los catalizadores de NiW.

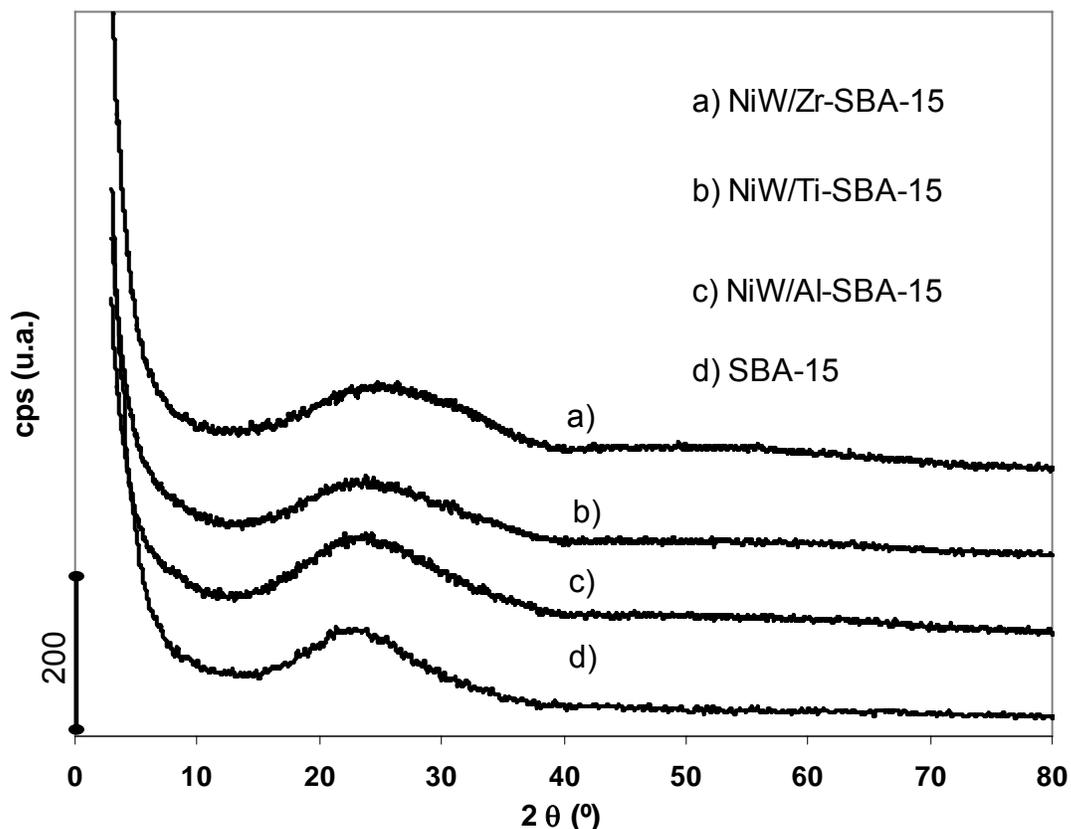


Figura 4.11. Difractogramas de DRX de polvos para los catalizadores de NiW.

En la figura 4.11 no se observan señales características de fases cristalinas. La incorporación del promotor no originó la formación de fases cristalinas de las especies metálicas presentes en los catalizadores. De lo anterior, se puede suponer que los óxidos metálicos se encuentran bastante dispersos.

4.3.4. Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS UV-Vis)

A continuación se presentan los espectros de reflectancia difusa para los catalizadores de NiW (Figura 4.12).

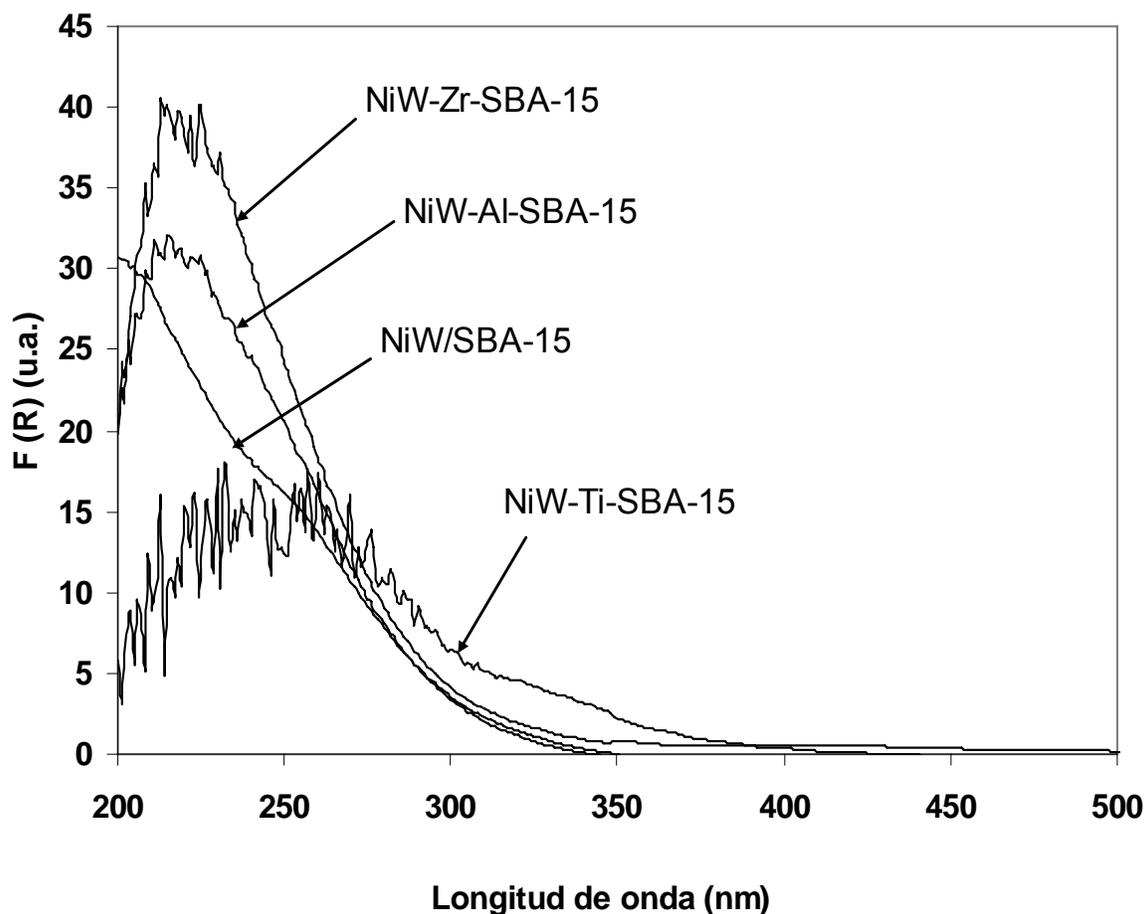


Figura 4.12. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores de NiW.

Después de incorporar el promotor en el catalizador, la banda correspondiente a las especies de WO_3 en coordinación octaédrica en los catalizadores soportados en Al-SBA-15, Zr-SBA-15 y SBA-15 disminuye o desaparece. Esto significa que las especies en coordinación octaédrica del tungsteno oxidado se dispersaron mejor después de adicionar el níquel. De igual manera, en el catalizador

soportado en Ti-SBA-15 la banda se recorre a longitudes de onda menores.

El óxido de níquel tiene dos estados de coordinación. Los iones Ni^{2+} en coordinación octaédrica presentan una señal en el intervalo de 380-450 nm y en 750 nm mientras que los de coordinación tetraédrica en 625 nm. En forma general nuestros catalizadores presentan los iones Ni^{2+} en coordinación octaédrica (Figura 4.13) [44].

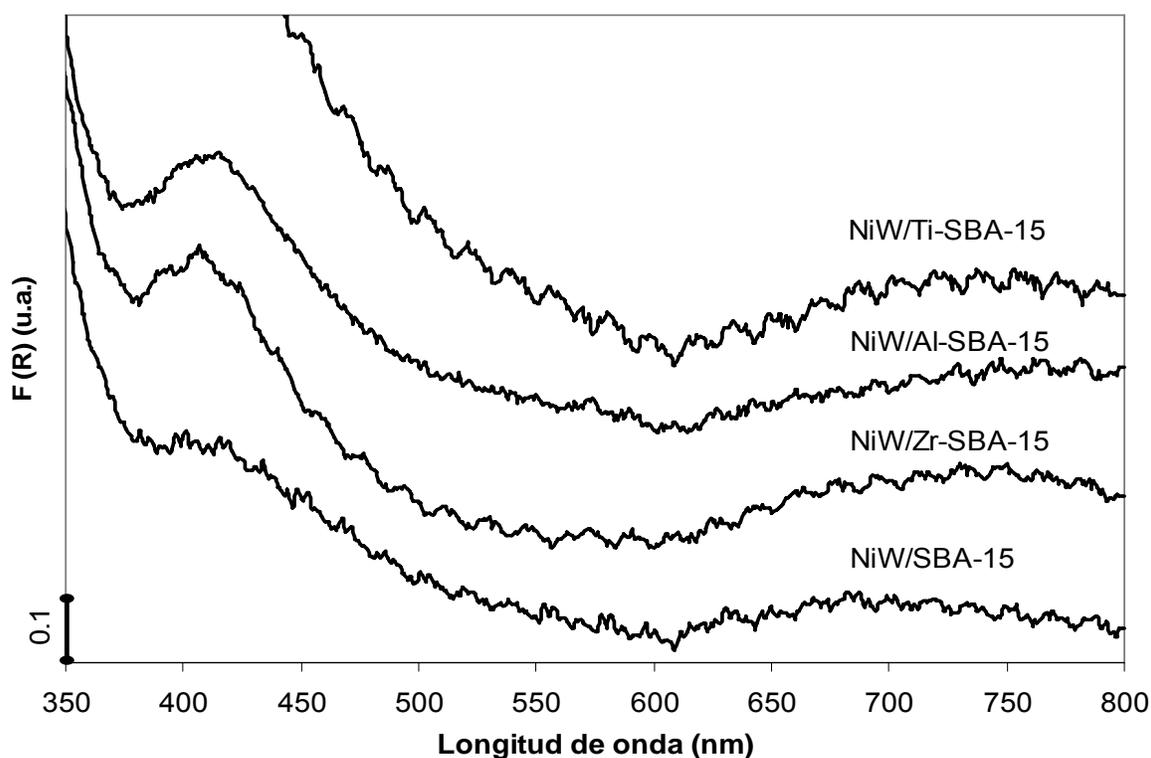


Figura 4.13. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores de NiW.

La energía de borde (Tabla 4.11) aumentó en los catalizadores después de incorporar el promotor Ni en el catalizador de W. Con esto se confirma que el promotor contribuyó a la dispersión del WO_3 en especial de las especies en coordinación octaédrica.

Tabla 4.11. Valores de energía de borde para los catalizadores NiW.

Catalizador	Energía de Borde (eV)
NiW/SBA-15	4.4
NiW/Al-SBA-15	4.5
NiW/Ti-SBA-15	4.0
NiW/Zr-SBA-15	4.6

4.3.5. Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Por medio de esta técnica se obtuvieron micrografías de cada catalizador sulfurado. En estas micrografías (Figuras 4.14, 4.15, 4.16) se observan los cristales de WS_2 en los cuales se ven líneas oscuras de longitud y grado de apilamiento diverso que corresponden a planos formados por los átomos de W.

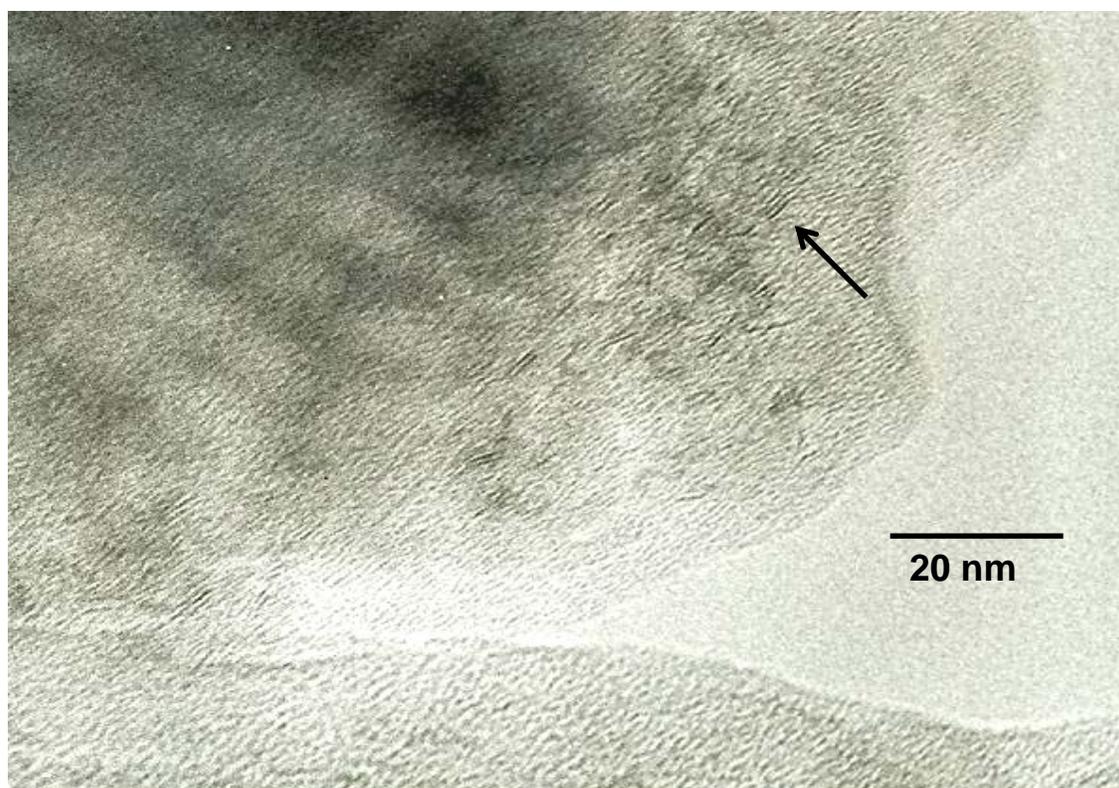


Figura 4.14. Micrografía de catalizador sulfurado NiW/Al-SBA-15.

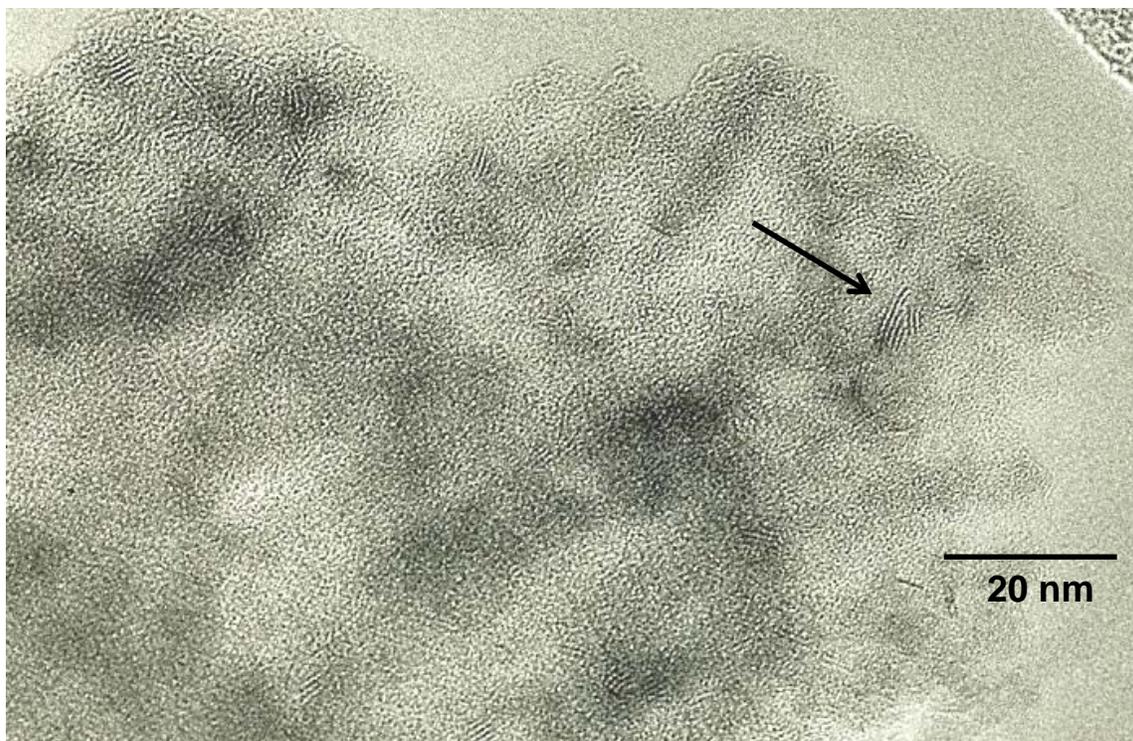


Figura 4.15. Micrografía de catalizador sulfurado NiW/Ti-SBA-15.

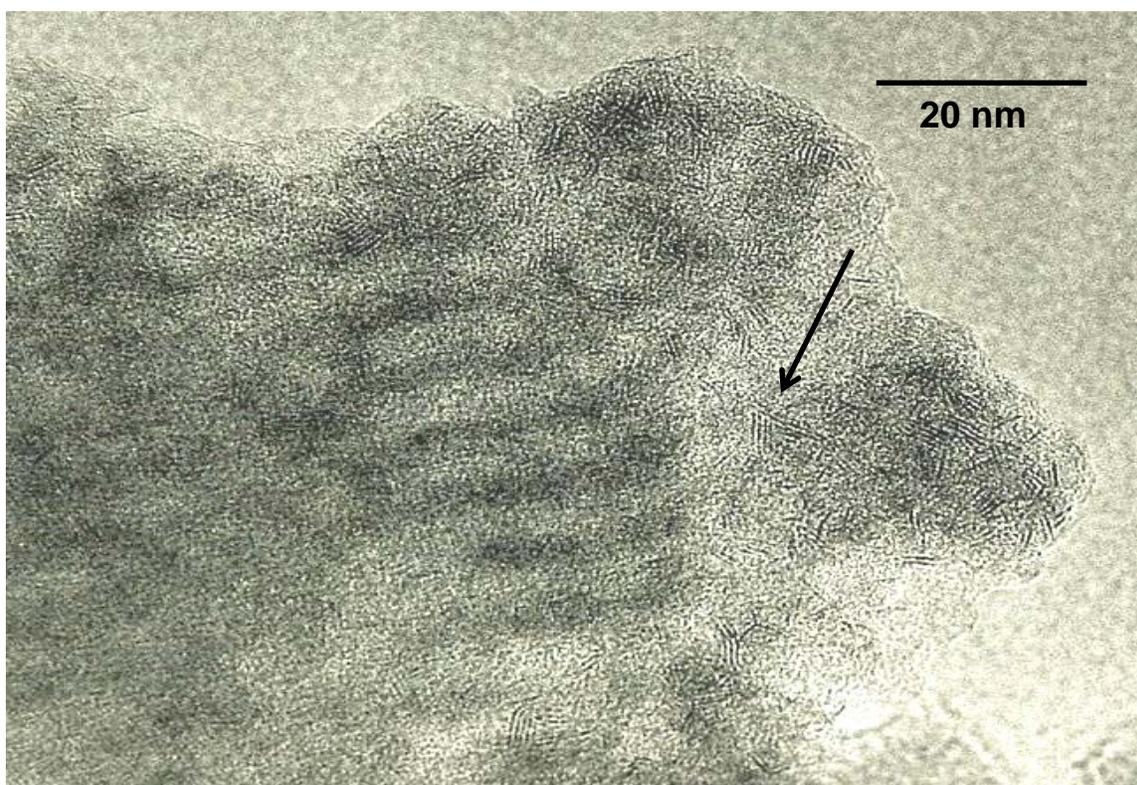


Figura 4.16. Micrografía de catalizador sulfurado NiW/Zr-SBA-15.

Los resultados obtenidos por medición directa de los cristales de sulfuro de tungsteno que se muestran en las figuras 4.17 y 4.18 indican el grado de apilamiento y longitud de los cristales de WS_2 , respectivamente.

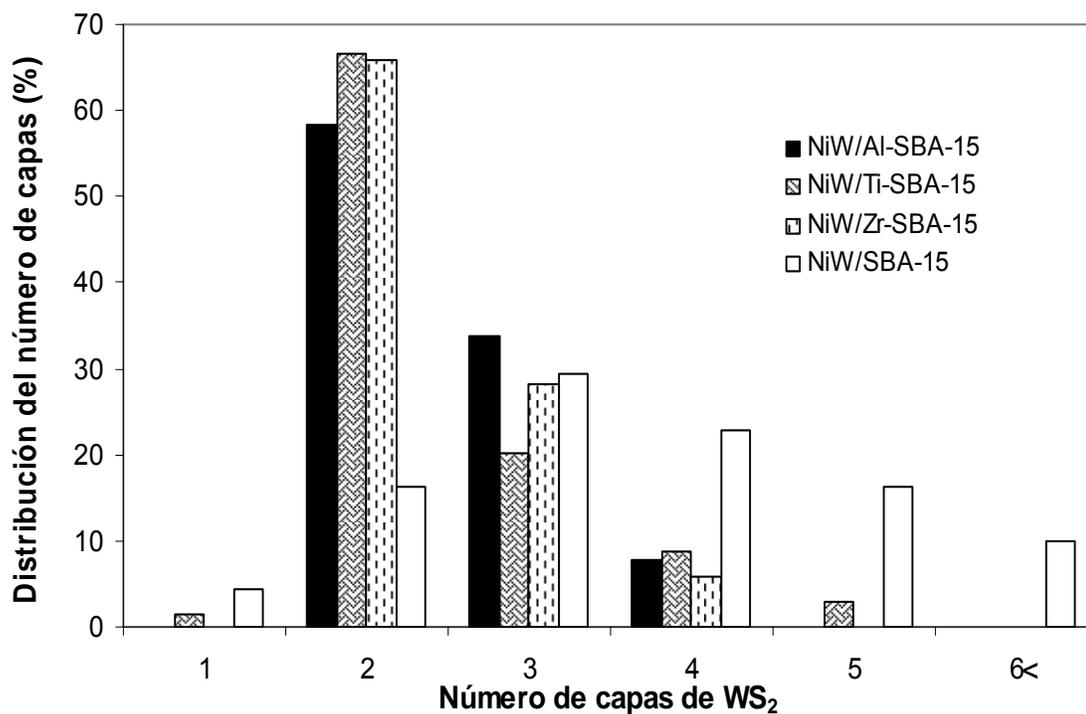


Figura 4.17. Distribución del número de capas de los cristales de WS_2 .

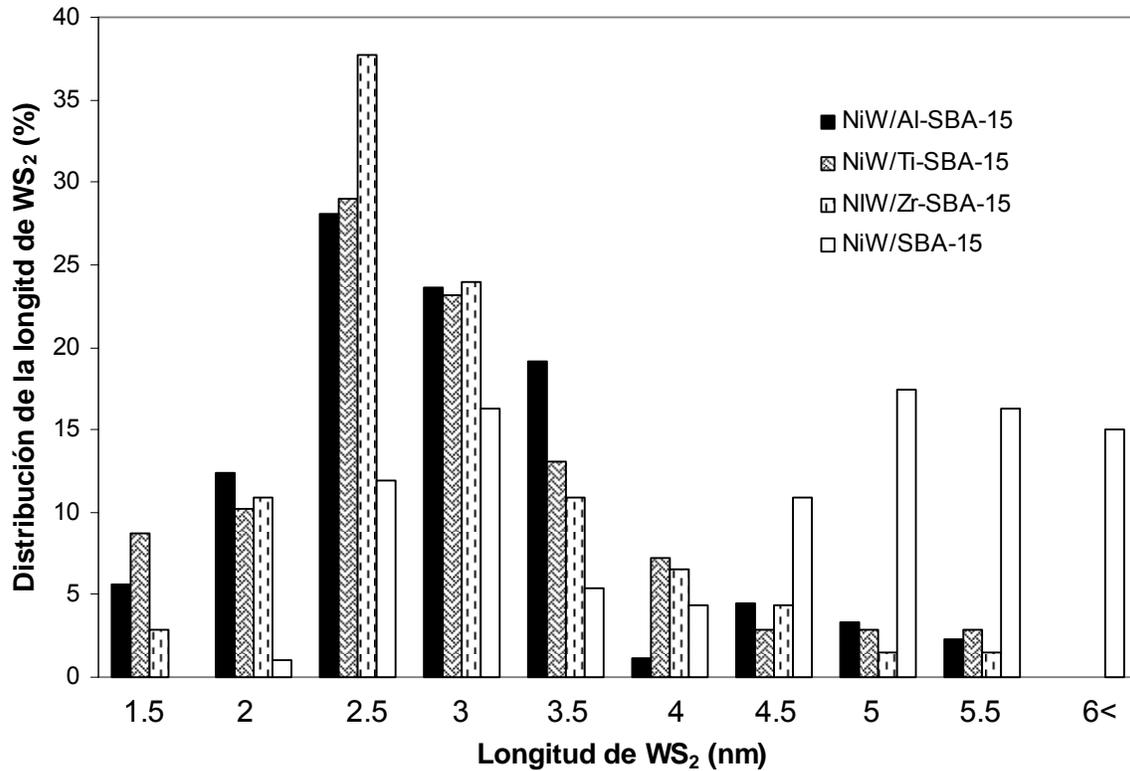


Figura 4.18. Distribución de la longitud de los cristales de WS₂.

En las figuras 4.17 y 4.18, se puede observar que en los tres catalizadores soportados en SBA-15 modificada con heteroátomos los cristales de WS₂ son más dispersos (menor número de capas (2-3) y de menor longitud (2.5-3.5 nm)) que en el SBA-15 de sílice pura. El catalizador soportado en SBA-15 presenta cristales de longitud más grande y mayor grado de apilamiento.

4.4. Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores NiW soportados en el material mesoporoso SBA-15 modificado con Al, Ti y Zr, respectivamente, se evaluaron en las reacciones de HDS de DBT y 4,6-DMDBT e HDA de naftaleno. El catalizador NiW/SBA-15 se utilizó como referencia para determinar el efecto de la incorporación de Al, Ti y Zr al soporte de sílice. Adicionalmente, se realizaron pruebas catalíticas con un catalizador convencional de NiMo/ γ -Al₂O₃.

4.4.1. Reacción de HDS de 4,6-DMDBT

La tabla 4.12 muestra la conversión obtenida para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT empleando los diferentes catalizadores durante 8 horas de reacción.

Tabla 4.12. Conversión de 4,6-DMDBT durante 8 horas de reacción.

Catalizador / Tiempo (h)	% de conversión de 4,6-DMDBT			
	2	4	6	8
NiMo/Al ₂ O ₃	14	27	41	55
NiW/SBA-15	26	53	77	91
NiW/Al-SBA-15	44	79	93	97
NiW/Ti-SBA-15	45	81	93	98
NiW/Zr-SBA-15	47	83	95	99

El catalizador convencional ($\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$) alcanzó la conversión de 55 % después de ocho horas efectuada la reacción. En el catalizador $\text{NiW}/\text{SBA-15}$ se observa un incremento significativo en la conversión con respecto al catalizador comercial. Mientras que al incorporar los heteroátomos Al, Ti y Zr en el material mesoporoso SBA-15 se mejora la actividad del catalizador NiW incrementando la conversión del 4,6-DMDBT. Ésto se puede atribuir a que al incorporar los óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 , ZrO_2) los cristales de WS_2 se encuentran más dispersos que en el soporte de sílice pura. Cabe mencionar que el catalizador más activo fue el soportado en SBA-15 modificado con ZrO_2 .

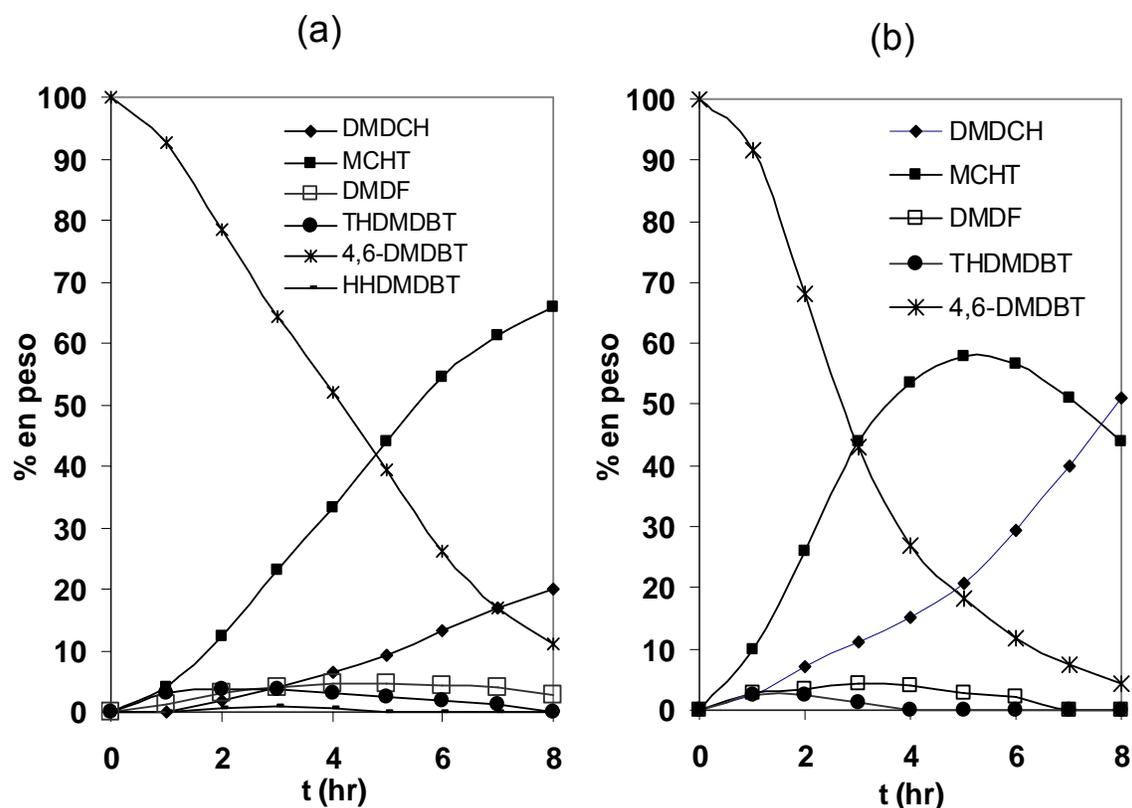


Figura 4.19. Distribución de productos en HDS de 4,6-DMDBT en presencia del catalizador $\text{NiW}/\text{SBA-15}$ (a) y $\text{NiW}/\text{Zr-SBA-15}$ (b).

En la figura 4.19 se presentan las distribuciones de productos obtenidos a diferentes tiempos de reacción. El catalizador soportado en SBA-15 (Figura 4.19. (a)) favorece la formación de metilciclohexiltolueno (MCHT) como producto principal, seguido en menor proporción por el producto dimetildiciclohexilo (DMDCH). Los productos intermedarios hexahidrodimetildibenzotiofeno (HHDMDBT) y tetrahidrodimetildibenzotiofeno (THDMDBT) disminuyen al transcurrir la reacción hasta desaparecer. Mientras, el producto dimetildifenilo (DMDF) se favorece hasta las 4 horas de reacción y en las siguientes horas decrece sin desaparecer. Al incorporar Zr en el soporte SBA-15 se favorece la formación de los productos MCHT y DMDCH en proporciones muy similares al final de la reacción. Mientras, los productos THDMDBT y DMDF se favorecen en bajas proporciones y se consumen de manera total en 4 y 7 horas, respectivamente. Con base en lo anterior, se infiere que al adicionar ZrO_2 al material mesoporoso SBA-15 aumenta la actividad del catalizador, así como se favorece la ruta de hidrogenación en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En la tabla 4.13 se presenta la distribución de los productos de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 40% de conversión. El MCHT es el producto predominante de la reacción para todos los catalizadores evaluados, mientras el DMDF es de los productos con menor proporción. En el caso particular del catalizador soportado en Al-SBA-15 se forman los productos metilciclohexano (MCH), tolueno (T) e isómeros de las moléculas MCHT y DMDCH en mayor proporción, en comparación con los otros catalizadores, debido al carácter bifuncional del catalizador por la acidez de tipo Brønsted en el soporte Al-SBA-15

[31]. Los sitios ácidos de Brönsted rompen enlaces C-C de la molécula MCHT para dar origen al MCH y a T.

Tabla 4.13. Distribución de productos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 40% de conversión.

Catalizador	Distribución (% en peso) de productos						
	THDMDBT	HHDMDBT	MCHT	DMDCH	MCH	T	D MDF
NiMo/Al ₂ O ₃	12.44	3.20	64.93	12.47	0	0	6.96
NiW/SBA-15	8.42	1.99	64.62	12.43	0.85	0	11.69
NiW/Al-SBA-15	8.73	2.06	50.59	15.48	4.57	6.61	11.96
NiW/Ti-SBA-15	9.90	2.43	59.87	14.75	1.94	1.82	9.29
NiW/Zr-SBA-15	7.01	0.0	67.08	11.71	1.83	2.14	10.23

Como ya se mencionó anteriormente, la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos rutas HID y DSD (Figura 1.4). En la tabla 4.14 se muestran relaciones de los productos obtenidos por el cociente de estos a 40 % conversión en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 4.14. Relaciones de productos obtenidos en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT a 40 % de conversión.

Catalizador	<u>THDMDBT</u>	<u>THDMDBT+HHDMDBT</u>	<u>MCHT</u>
	D MDF	MCHT	D MDF
NiMo/Al ₂ O ₃	1.79	0.241	9.33
NiW/SBA-15	0.72	0.161	5.53
NiW/Al-SBA-15	0.73	0.213	4.23
NiW/Ti-SBA-15	1.07	0.206	6.44
NiW/Zr-SBA-15	0.69	0.105	6.56

En la tabla 4.14 se observa que en el catalizador soportado en alúmina predomina significativamente la hidrogenación de las moléculas pero no la desulfuración de éstas vía ruta HID y DSD. En el caso particular de los catalizadores soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15 se observa mayor tendencia a desulfurar mediante la ruta de HID (relación (THDMDBT+HHDMDDBT)/MCHT). Mientras, los catalizadores soportados en Ti-SBA-15, Al-SBA-15 favorecen, al igual que los otros catalizadores, la ruta de HID (relación MCHT/DMDF) pero la desulfuración vía HID (relación (THDMDBT+HHDMDDBT)/MCHT) disminuye en comparación con los catalizadores soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15.

4.4.2. Reacción de HDS de DBT

Los catalizadores se evaluaron en la reacción de HDS de DBT. Los resultados se muestran en la tabla 4.15. Al igual que la reacción de HDS de 4,6-DMDDBT los catalizadores NiMo/Al₂O₃ y NiW/SBA-15 se utilizaron como referencia.

Tabla 4.15. Conversión de DBT durante 8 horas de reacción.

Catalizador \ Tiempo (h)	% de conversión de DBT			
	2	4	6	8
NiMo/Al ₂ O ₃	35	67	87	93
NiW/SBA-15	33	65	85	93
NiW/Al-SBA-15	56	87	97	100
NiW/Ti-SBA-15	61	90	100	100
NiW/Zr-SBA-15	63	91	100	100

La incorporación de los heteroátomos en el soporte SBA-15 aumenta la conversión de DBT hasta lograr el 100 % en los tres casos. Los catalizadores soportados en Ti-SBA-15 y Zr-SBA-15 presentan la mayor actividad ya que a partir de las seis horas de reacción alcanzan el 100 % de conversión. El catalizador soportado en SBA-15 no mejora la actividad en comparación con el catalizador convencional puesto que la conversión en ambos casos es la misma.

La proporción de los productos finales en la reacción de HDS de DBT en presencia de los catalizadores soportados en SBA-15 y Zr-SBA-15 presenta una diferencia muy marcada. En ambos catalizadores, la molécula de difenilo (DF) se favorece en las primeras horas de reacción, pero al final de la reacción el producto principal es ciclohexilbenceno (CHB) en el catalizador soportado en Zr-SBA-15, mientras el soportado en SBA-15 presenta una tendencia similar en los productos principales que son CHB y DF (Figura 4.20).

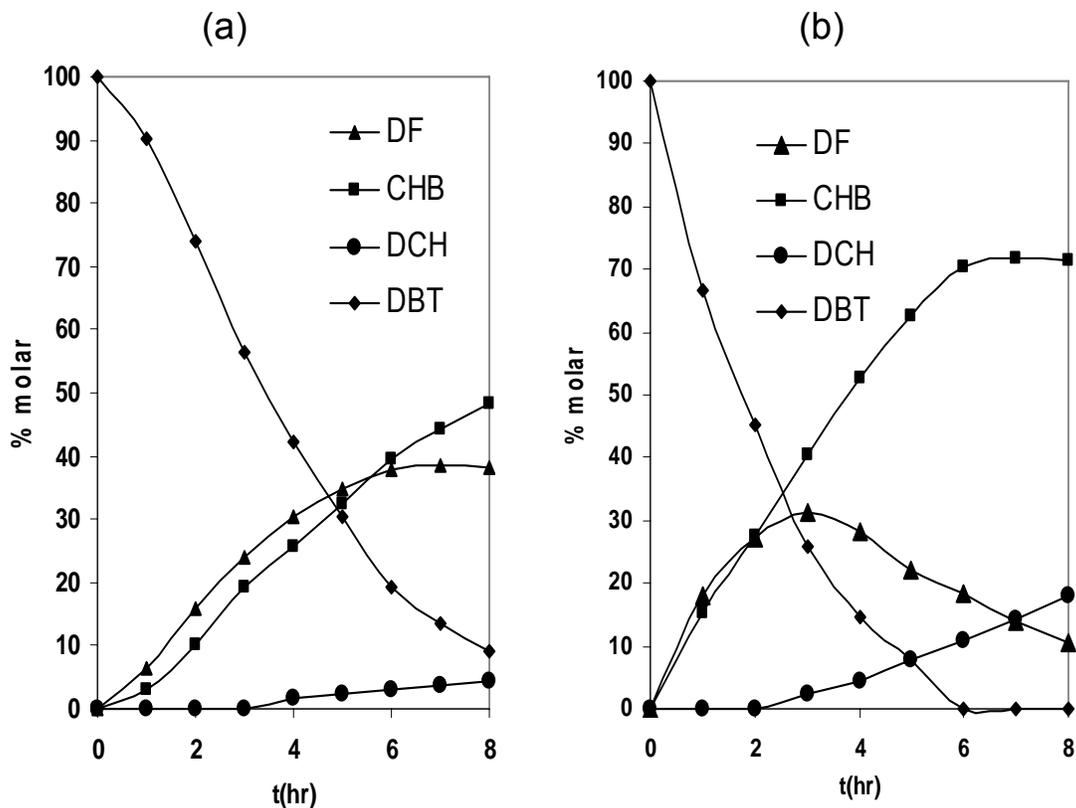


Figura 4.20. Distribución de productos en HDS de DBT en presencia del catalizador NiW/SBA-15 (a) y NiW/Zr-SBA-15 (b).

En la tabla 4.16 se compara la distribución de productos para los catalizadores en la reacción de HDS de DBT a 50 % de conversión.

Tabla 4.16. Distribución de productos en la reacción de HDS de DBT a 50% de conversión.

Catalizador	Distribución (% molar) de productos				
	THDBT	CHB	DCH	CH y B	DF
NiMo/Al ₂ O ₃	3.6	27.2	1.9	0	67.3
NiW/SBA-15	0	41.8	1.6	0	56.6
NiW/Al-SBA-15	0	38.6	0	2.4	59.0
NiW/Ti-SBA-15	0	46.2	0	0	53.8
NiW/Zr-SBA-15	0	47.4	0	0	52.6

El catalizador convencional favorece significativamente la formación de la molécula de DF. Los catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura y SBA-15 modificado promueven de preferencia los productos CHB y DF. Como se mencionó anteriormente, la presencia de sitios ácidos de tipo Brönsted en el soporte Al-SBA-15 origina la ruptura del enlace C-C en la molécula CHB para dar lugar a los productos ciclohexilo (CH) y benceno (B) (Tabla 4.16).

La figura 1.5 muestra el esquema de reacción de HDS de DBT en el cual se observa que ésta se lleva a cabo mediante dos rutas HID y DSD. Al 50 % de conversión de DBT (Tabla 4.17), la relación de rutas no presenta diferencia importante, es decir, la proporción del producto principal obtenido por la ruta de HID (CHB) es similar al producto obtenido mediante la ruta de DSD (DF) en el catalizador soportado en Zr-SBA-15. El catalizador convencional presenta una mayor preferencia por la ruta de DSD. Mientras los catalizadores soportados en SBA-15, Al-SBA-15, Ti-SBA-15 presentan una ligera preferencia por la ruta de HID.

Tabla 4.17. Relación de rutas de HDS de DBT a 50 % de conversión.

Catalizador	CHB/DF
NiMo/Al ₂ O ₃	0.404
NiW/SBA-15	0.739
NiW/Al-SBA-15	0.654
NiW/Ti-SBA-15	0.859
NiW/Zr-SBA-15	0.901

4.4.3. Reacción de HDA de naftaleno

El desempeño de los catalizadores en la reacción de HDA de naftaleno se muestra en la tabla 4.18 donde se representa la conversión de naftaleno a lo largo de ocho horas de reacción. La incorporación de heteroátomos en el soporte SBA-15 no mejora la actividad en los catalizadores a excepción del catalizador modificado con Zr el cual presenta la conversión más alta. Los catalizadores soportados en Al-SBA-15 y Ti-SBA-15, respectivamente, tienen conversiones comparables con el catalizador NiW/SBA-15.

Tabla 4.18. Conversión de naftaleno durante 8 horas de reacción.

Catalizador	% de Conversión de naftaleno cada 2 horas			
	2	4	6	8
NiMo/Al ₂ O ₃	55	85	95	98
NiW/SBA-15	82	95	98	99
NiW/Al-SBA-15	68	90	96	98
NiW/Ti-SBA-15	74	93	97	99
NiW/Zr-SBA-15	83	96	99	100

La distribución de los productos en la reacción de HDA de naftaleno en presencia del catalizador NiW/SBA-15, NiW/Zr-SBA-15 se muestran en la figura 4.21. En ambos catalizadores se favorece la formación de tetralina (THN) en las primeras tres horas de reacción y la proporción de *cis*-decalina permanece baja en todo el transcurso de la reacción.

Al final de la reacción, el catalizador soportado en SBA-15 favorece la formación de tetralina y, por el contrario, el catalizador soportado en Zr-SBA-15 favorece la formación del producto *trans*-decalina (t-DHN), es decir, hidrogena en una segunda etapa a tetralina.

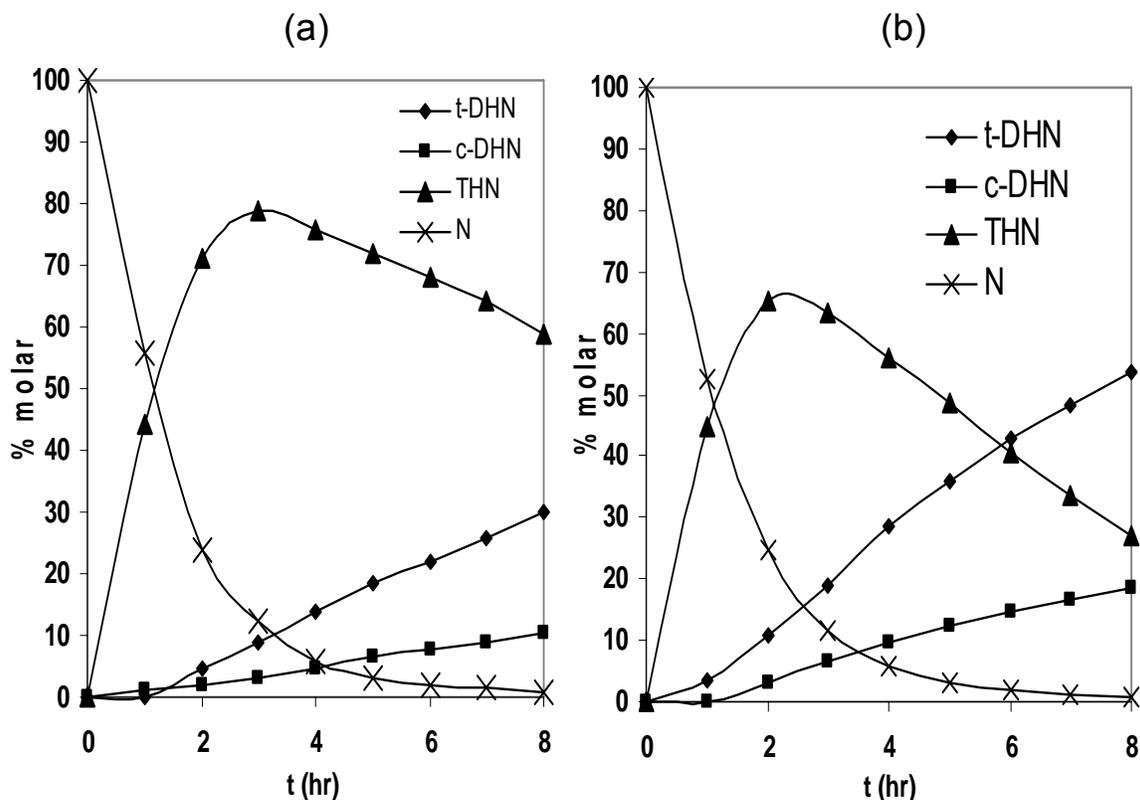


Figura 4.21. Distribución de productos en HDA de naftaleno en presencia del catalizador NiW/SBA-15 (a) y NiW/Zr-SBA-15 (b).

El producto principal en todos los catalizadores (Tabla 4.19) es tetralina seguido del isómero *trans*-decalina. La baja proporción del isómero *cis*-decalina se puede atribuir a la inestabilidad de la molécula. En particular, el catalizador soportado en Zr-SBA-15 presenta mejor hidrogenación ya que el producto principal es *trans*-decalina, mientras los demás catalizadores promueven la formación de tetralina como producto principal.

La importancia de hidrogenar compuestos aromáticos, aumentar la relación H/C, radica en mejorar la calidad del diesel por medio del incremento en el número de cetano. De lo anterior, la molécula que presenta mayor relación H/C es decalina y el catalizador soportado en Zr-SBA-15 es el único que presenta este producto en mayor proporción al final de la reacción.

Tabla 4.19. Distribución de productos en la reacción de HDA de naftaleno a 90% de conversión.

Catalizador	Distribución (% molar) de productos		Relación de productos
	THN	DHN ^a	DHN/THN
NiMo/Al ₂ O ₃	85	15	0.176
NiW/SBA-15	89	11	0.124
NiW/Al-SBA-15	90	10	0.111
NiW/Ti-SBA-15	86	14	0.163
NiW/Zr-SBA-15	75	25	0.333

^a Representa la suma de los isómeros t-DHN y c-DHN

De acuerdo con los resultados obtenidos en la reacción de HDA de naftaleno se observa que los catalizadores soportados en SBA-15 de sílice pura y modificada tienen una distribución adecuada del número de capas (2-4) y longitud de los cristales (2.5-3.5) de WS₂ (ver figuras 4.15 y 4.16) ya que la conversión de naftaleno en estos catalizadores es alta.

En la reacción de HDS de 4,6-DMDBT y DBT se observa que los catalizadores con 2-3 capas y longitud de 2.5-3 de los cristales de WS₂

favorecen la desulfuración de las moléculas. En el caso de la reacción de HDS de 4,6-DMDBT se requiere una adecuada combinación de sitios para hidrogenar y desulfurar puesto que esta reacción se favorece por hidrogenación previa de las moléculas a la desulfuración. El catalizador soportado en SBA-15 de sílice pura presento aglomeración de los cristales de WS_2 ya que tienen longitud de hasta 6 nm y número de capas en un amplio intervalo (desde 1 y hasta más de 6) lo cual no favoreció significativamente la desulfuración. Sin embargo, el catalizador soportado en Zr-SBA-15 presenta mejor actividad debido a la distribución adecuada de sitios para hidrogenar y desulfurar lo cual se corrobora en la tabla 4.17 donde se aprecia que la relación CHB/DF es muy cercana a 1.

Con base en los resultados obtenidos mediante la caracterización de soportes y catalizadores, así como la evaluación de la actividad catalítica en las reacciones de HDS (4,6-DMDBT y DBT) e HDA (naftaleno), se concluye lo siguiente:

- ▶ La incorporación de Al, Ti y Zr en el material mesoporoso SBA-15 disminuye ligeramente las propiedades texturales del precursor sin modificar significativamente su estructura porosa original.
- ▶ Los catalizadores no presentan fases cristalinas de los óxidos metálicos (Al_2O_3 , TiO_2 y ZrO_2). Esto indica que los óxidos metálicos se encuentran dispersos uniformemente en el soporte.
- ▶ Todos los catalizadores de W (promovidos con Ni y sin promover) soportados en los materiales SBA-15 mostraron una buena dispersión de las fases metálicas oxidadas (WO_3 ; NiO)
- ▶ Los cristales de WS_2 soportados en SBA-15 modificada son más dispersos (menor número de capas (2-3) y de menor longitud (2.5-3.5 nm)) que en el SBA-15 de sílice pura. Lo cual lleva a un incremento de la superficie de la fase activa accesible a los reactantes.

-
- ▶ Los catalizadores de NiW soportados en los materiales mesoporosos SBA-15 modificados con Al, Ti y Zr presentan mayor actividad que el catalizador NiW/SBA-15 y el catalizador comercial (NiMo/Al₂O₃) en las reacciones de HDS de 4,6-DMDBT y de DBT.

 - ▶ El catalizador NiW/Al-SBA-15 presenta carácter bifuncional por la presencia de sitios ácidos de tipo Brønsted originados por la incorporación de Al en el material SBA-15.

 - ▶ Los catalizadores sintetizados para hidrodesulfuración se pueden aplicar en la hidrogenación de compuestos aromáticos.

 - ▶ El soporte modificado con Zr tiene una proporción óptima de sitios para hidrogenación y desulfuración por lo tanto presentó la mejor actividad en las reacciones de HDS e HDA.

 - ▶ La modificación del material mesoporoso SBA-15 con los heteroátomos Al, Ti y Zr mejora la actividad de los catalizadores soportados en SBA-15, presentando una alternativa promisorio al catalizador convencional de HDS profunda e HDA.

-
- [1] www.imp.mx
- [2] www.energia.gob.mx
- [3] Secretaría de Energía, *Prospectiva de petrolíferos 2005-2014*, México, 2006.
- [4] J. Grimblot, *Catal. Today*, 41 (1998) 111.
- [5] P. Grange, X. Vanhaeren, *Catal. Today*, 36 (1997) 375.
- [6] K. G. Knudsen, B. H. Cooper, H. Topsøe, *Appl. Catal.*, 189 (1999) 205.
- [7] C. Song, *Catal. Today*, 86 (2003) 211.
- [8] S. K. Bej, S. K. Maity, U. T. Turaga, *Energy Fuels*, 18 (2004) 1227.
- [9] I. V. Babich, J.A. Moulijn, *Fuel* 82 (2003) 607.
- [10] NOM-086-SEMARNAT-SENER-SCFI-2005.
- [11] H. Topsøe, B.S. Clausen, F.E. Massoth. *Hydrotreating catalysis. Science and technology*, Vol. 11, Springer-Verlag, Alemania, 1996.
- [12] B.C. Gates, H. Topsøe. *Polyhedron*, Vol. 16, No. 18, 1997, 3213.
- [13] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B: Environmental*, 41 (2003) 207.
- [14] Y. Saih, M. Nagata, T. Funamoto, Y. Masuyana, K. Segawa. *Appl. Catal. A: General* 295 (2005) 11.
- [15] R. Shafi, G.J. Hutchings, *Catal. Today*, 59 (2000) 423.
- [16] E. Leocadio Cerón, *Nuevos catalizadores NiMo Soportados en Ti-SBA-15. Síntesis, Caracterización y evaluación en HDS de 4,6-DMDBT*, Tesis de licenciatura, UNAM, 2005.
- [17] J. Ramírez, L. Cedeño, G. Busca, *J. Catal.*, 184 (1999) 59.

-
- [18] M. Daage, R. Chianelli, *J. Catal.*, 149 (1994) 414.
- [19] H. Shimada, *Catal. Today*, 86 (2003) 17.
- [20] A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, *J. Catal.* 169 (1997) 480.
- [21] M. Egorova, R. Prins. *J. Catal.*, 224 (2004) 278.
- [22] J. A. Tenorio López, *Hidrogenación de Naftaleno en presencia de compuestos de Nitrógeno y Azufre sobre catalizadores NiMo/Al₂O₃ modificados con titanía*, Tesis de maestría, UNAM, 1996.
- [23] S. Sayan, J. Paul, *J. Molec. Catal.*, 185 (2002) 211.
- [24] T. Halachev, R. Nava, L. Dimitrov. *Appl. Catal. A: General*, 169 (1998) 111.
- [25] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature*, 359 (1992) 710.
- [26] A. Taguchi, F. Schuth, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 77 (2005) 1.
- [27] T. Klimova, L. Lizama, J.C. Amezcuca, P. Roquero, E. Terrés, J. Navarrete, J. M. Domínguez, *Catal. Today*, 98 (2004) 141.
- [28] A. Corma, M. Grande, V. González-Alfaro, A. Orchillesy, *J. Catal.*, 159 (1996) 375.
- [29] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G. D. Stucky, *Science*, 279 (1998) 548.
- [30] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B.F. Chemelka, G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998) 6024.

-
- [31] J. Reyes Cabrera, *Desarrollo de catalizadores de HDS soportados en materiales mesoporosos tipo SBA-15 modificado con Al*, Tesis de maestría, UNAM, 2005.
- [32] A. Soriano Zárate, *Nuevos catalizadores de HDS profunda soportados en SBA-15 recubierto con ZrO_2* , Tesis de licenciatura, UNAM, 2007.
- [33] L. Y. Lizama Hoth, *Síntesis, caracterización y evaluación de actividad de nuevos catalizadores de HDS preparados a partir de heteropoliácidos $H_3PMo_{12}O_{40}$ y $H_3PW_{12}O_{40}$ soportados en SBA-15*. Tesis de maestría, UNAM, 2006.
- [34] Sanz Pedrero P, *Fisicoquímica*, Editorial MASSON, Barcelona, España, 1992, pp. 530-537.
- [35] Smith J. M., *Ingeniería de la cinética química*, 3^{ra} Edición, Compañía editorial Continental, S. A. de C. V., México, 1986.
- [36] Skoog D., Holler F., Nieman T., *Principios de Análisis Instrumental*, 5^{ta} Edición, Editorial Mc Graw Hill / Interamericana de España, S. A. U., 2001.
- [37] Levine N. Ira, *Fisicoquímica*, 4^{ta} Edición, McGraw-Hill, Madrid, 1996, pp. 452-457.
- [38] J. P. Brunelle. *Pure Appl. Chem.*, 50 (1978) 1211.
- [39] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, 41 (1998) 207.
- [40] Z. Luan, J.A. Fournier, *Micropor. Mesopor. Mater.*, 79 (2005) 235.
- [41] X. Gao, I. E. Wachs. *Catal. Today*, 51 (1999) 233.
- [42] R. J. Davis, Z. Liu, *Chem. Mater.* 9, (1997) 2311.

-
- [43] A. Gutiérrez, J. Ramírez, G. Busca. *Catal. Lett.*, 56 (1998) 29.
- [44] C.-H. Kim, W. Lae, I. C. Lee, S. I. Woo, *Appl. Catal. A: General*, 144 (1996) 159.
- [45] F. J. Lliambas, L. Bouyssieres, A. López Agudo, *Appl. Catal.*, 65 (1990) 45.
- [46] R.S. Weber, *J. Catal.*, 151 (1995) 470.

Apéndice 1

Cálculos para determinar el espesor de pared en los soportes

El espesor de pared se determinó a partir del diámetro de poro, obtenido mediante fisiorción de N₂, y la distancia entre planos (d₁₀₀), obtenida por DRX de ángulos bajos. Los cálculos presentados a continuación son para determinar el espesor de pared en el soporte Al-SBA-15

$$D_p = 80\text{Å}$$

$$d_{100} = 92.91\text{Å}.$$

Cálculos:

$$a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} = \frac{2(92.91\text{Å})}{\sqrt{3}} = 107\text{Å}$$

$$\delta = a - D$$

$$\delta = 107\text{Å} - 80\text{Å}$$

$$\delta = 27\text{Å}$$

El espesor de pared en el soporte Al-SBA-15 es igual a 27 Å.

Apéndice 2

Determinación del porcentaje de cobertura del área de superficie

La ecuación utilizada para determinar el % de cobertura del área de superficie de SBA-15 por los óxidos de titanio y zirconio es la siguiente [45].

$$\% ASC = \frac{\left(\frac{1}{M_s}\right)(IEP_s - ZPC)}{\left(\frac{1}{M_M} - \frac{1}{M_s}\right)(ZPC - IEP_s) + \frac{1}{M_M}(IEP_s - IEP_M)} * 100\%$$

Donde:

M_s : peso molecular del soporte SBA-15 (SiO_2) (g/mol)

M_M : peso molecular del óxido metálico (g/mol)

IEP_S : punto isoeléctrico de SBA-15

IEP_M : punto isoeléctrico del óxido metálico

ZPC : punto isoeléctrico del soporte modificado

Apéndice 3

Cálculo de la energía de borde

Para obtener la energía de borde se aplicó el modelo descrito por Weber [46].

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right)$$

Donde:

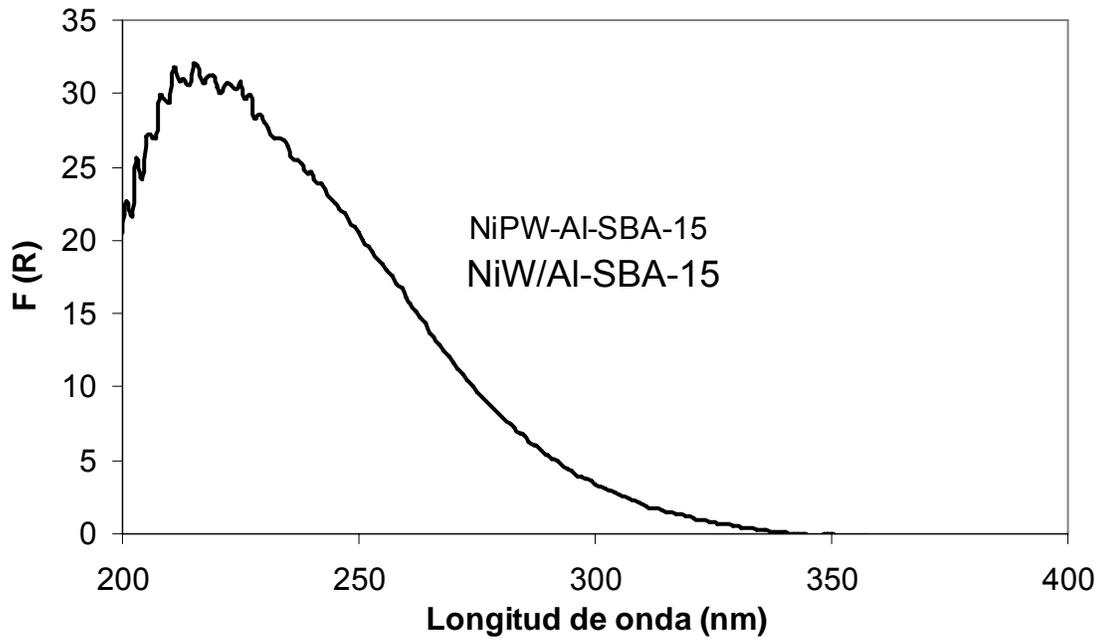
$$c = 299792458 \frac{m}{s}$$

$$h = 4.14 * 10^{-15} eV * s$$

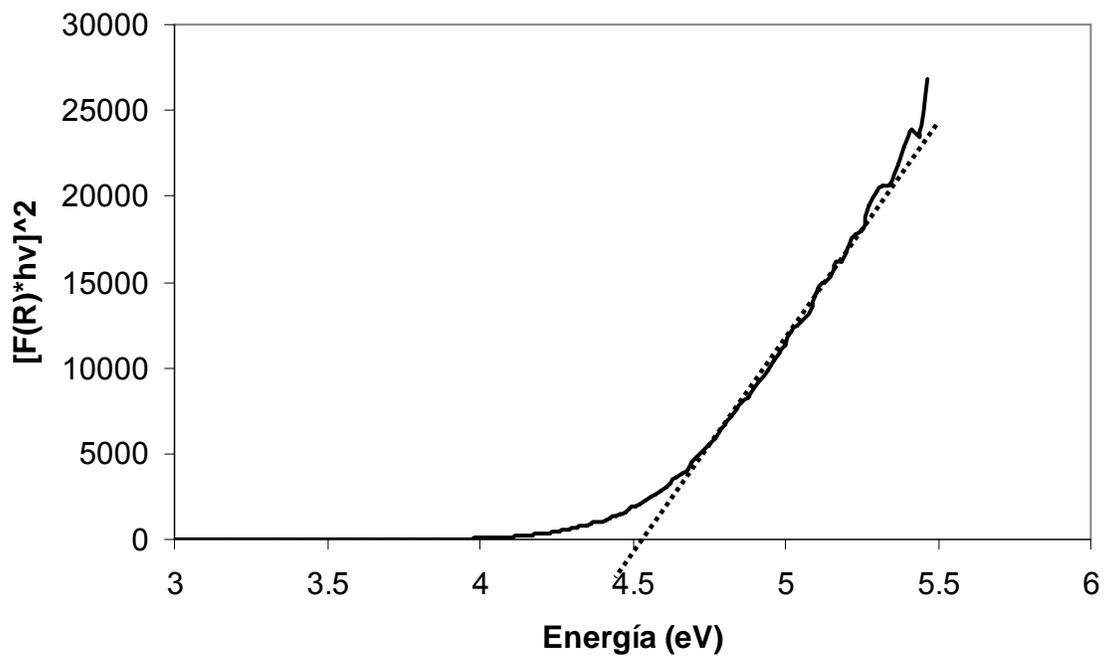
λ = valores obtenidos de la gráfica $F(R)$ vs λ

Posteriormente, se realizó una gráfica de $[f(R) \times h\nu]^2$ vs. $h\nu$ y se extrapolo el valor de energía con una línea recta que se ajusta a los valores.

Gráfica F (R) vs λ



Gráfica $[f(R) \times hv]^2$ vs. hv



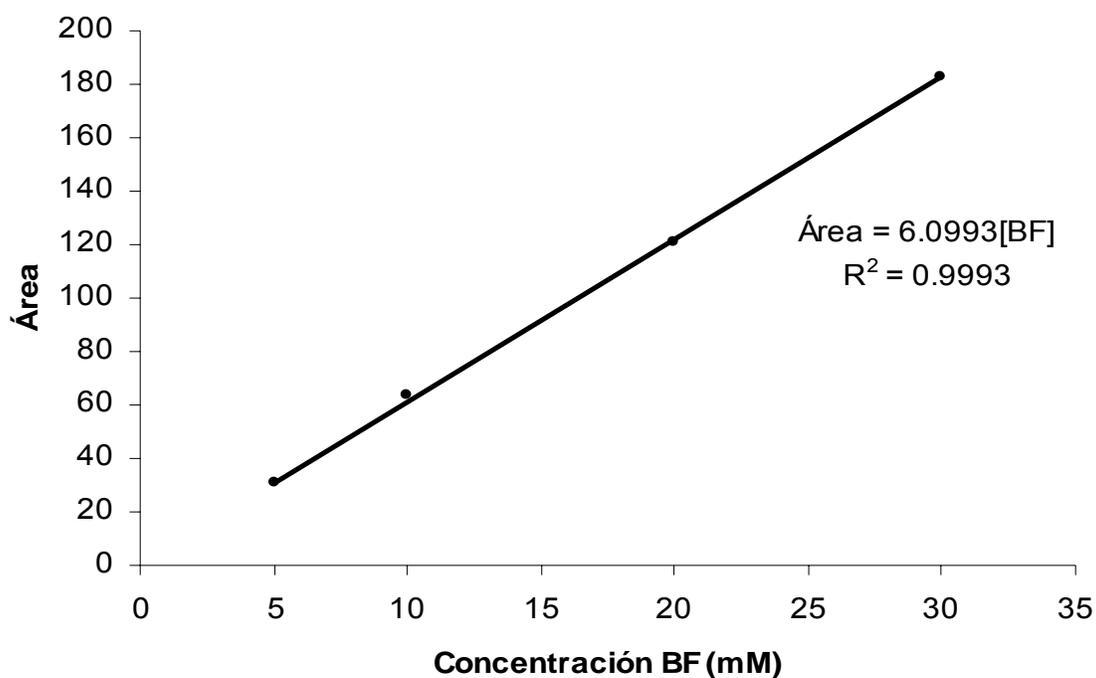
Apéndice 4

Elaboración de las curvas de calibración para determinar la concentración de reactivos y productos de reacción

La concentración de los productos obtenidos en las reacciones de HDS de DBT e HDA de naftaleno se determinó con las curvas de calibración elaboradas para cada producto.

Para elaborar la curva de calibración se prepararon distintas muestras de concentración diferente y se determinó el área de cada una. Posteriormente, se graficó área vs [mM] para obtener la ecuación de la recta con la cual se determinó la concentración del producto.

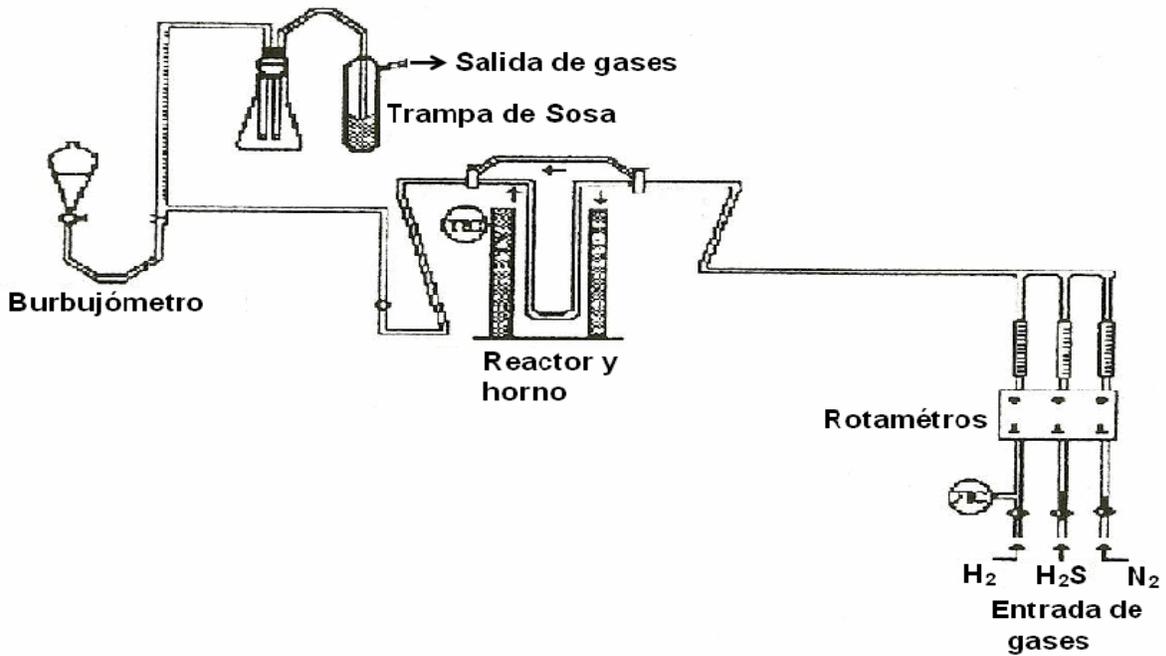
Gráfica de la curva de calibración para BF



Apéndice 5

Esquemas de equipos utilizados en la activación del catalizador y reacción de HDS de DBT y 4,6-DMDBT e HDA de naftaleno

Equipo para la desulfuración de catalizadores.



Equipo de reacción utilizado para HDS de DBT y 4,6-DMDBT e HDA de naftaleno

