



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE
CALCINACIÓN Y TIPO DE SOPORTE EN EL
DESEMPEÑO DE CATALIZADORES NiW**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

INGENIERO QUÍMICO

PRESENTA:

MIGUEL PÉREZ TORRES

México, D.F. a de Mayo de 2008





Universidad Nacional
Autónoma de México



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.

JURADO ASIGNADO

Presidente: Prof. NATALIA ELVIRA DE LA TORRE ACEVES

Vocal: Prof. RAFAEL HERRERA NÁJERA

Secretario: Prof. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

1er Suplente: Prof. RODOLFO RUIZ TREJO

2do Suplente: Prof. MARIA DE LOS ÁNGELES VARGAS HERNÁNDEZ

Lugar donde se realizó la tesis:

LABORATORIO 222, CONJUNTO “E” FACULTAD DE QUIMICA,
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA, UNAM

TUTOR DE TESIS:

DRA. TATIANA EUGENIEVNA KLIMOVA BERESTNEVA

FIRMA

ASESORA TÉCNICA:

M en C. LILIA LIZAMA HOTH

FIRMA

SUSTENTANTE:

MIGUEL PÉREZ TORRES

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

Un sociólogo norteamericano dijo hace más de treinta años que la propaganda era una formidable vendedora de sueños pero resulta que yo no quiero que me vendan sueños ajenos, si no sencillamente que se cumplan los míos (Mario Benedetti). Sin lugar a dudas este trabajo es uno de mis sueños realizados y en estas líneas solamente quiero agradecer a toda la gente que estuvo a mi lado.

A la Dra. Tatiana Klimova, gracias por el apoyo brindado en la realización de este trabajo, su comprensión y paciencia en todo momento.

A la M. en C. Lilia Lizama Hoth, gracias por guiarme y orientarme, pero sobre todo por brindarme su amistad.

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

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 HRTEM.

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

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

A los compañeros del laboratorio Yahir, Laura, Diego, Paola, Pedro, Ivan y Ricardo por la convivencia y los momentos de agradables a la hora del café.

A mis mejores amigos Mariana, Oscar, Rodolfo, Ite, Nanny y Pany que a lo largo de estos años hemos compartido momentos extraordinarios. Por supuesto a la Facultad de Química y a todos los compañeros que conocí durante la estancia en ésta.

A mi familia, que en todo este tiempo han estado conmigo y sin la finalidad de excluir a nadie, este trabajo tiene una especial dedicatoria para Angel, Esperanza, Eduardo, Minette, Lilia y Eli ya que ustedes son el impulso de mi vida.

Para no continuar extendiéndome, las siguientes líneas son para todas aquellas personas que de alguna forma contribuyeron a la realización de este trabajo y que no las mencioné, debido a la deteriorada memoria que aun me queda.

El hombre moderno tiene la pretensión de pensar despierto. Pero este despierto pensamiento nos ha llevado por los corredores de una sinuosa pesadilla, en donde los espejos de la razón multiplican las cámaras de tortura. Al salir, acaso, descubriremos que habíamos soñado con los ojos abiertos y que los sueños son atroces. Quizá, entonces, empezaremos a soñar otra vez con los ojos cerrados (Octavio Paz).

1. Introducción	1
2. Antecedentes	5
2.1 Proceso de hidrotratamiento (HDT)	5
2.2 Hidrodesulfuración (HDS)	6
2.2.1 Alternativas para HDS	7
2.2.2 Esquema general de la reacción de HDS	8
2.3 Compuestos azufrados	8
2.4 Rutas de hidrodesulfuración	10
2.5 Catalizadores de HDS	11
2.5.1 Fase activa y promotor	12
2.6 Modelo de la monocapa	13
2.7 Modelo de intercalación	13
2.8 Modelo de sinergia por contacto	14
2.9 Modelo de Co-Mo-S	15
2.10 Modelo “Borde-orilla”	16
2.11 Soportes para catalizadores de HDS	17
2.12 Temperatura de calcinación y sulfuración	21
2.13 Fósforo como aditivo en catalizadores de HDS	22
2.13.1 Heteropoliácidos de Keggin	23
3. Hipótesis	26
4. Desarrollo experimental	28
4.1 Síntesis de soportes	28
4.2 Preparación de catalizadores	29
4.3 Métodos de caracterización	30
4.3.1 Fisisorción de nitrógeno	30
4.3.2 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos	34
4.3.3 Reducción a temperatura programada	36
4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución	38
4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa	39
4.4 Pruebas de actividad catalítica	41

4.4.1 Sulfuración del catalizador	41
4.4.2 Reacción de hidrodesulfuración de 4,6-dimetildibenzotiofeno	42
4.4.3 Cromatografía de gases	43
5. Resultados	45
5.1 Fisisorción de nitrógeno	45
5.1.1 Soportes	45
5.1.2 Catalizadores soportados en SBA-15	46
5.1.3 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	47
5.2 Difracción de rayos X de ángulos bajos	50
5.3 Difracción de rayos X de polvos	51
5.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15	51
5.3.2 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	53
5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)	53
5.4.1 Catalizadores soportados en SBA-15	54
5.4.2 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	56
5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)	57
5.5.1 Catalizadores soportados en SBA-15	57
5.5.2 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	59
5.6 Microscopia de transmisión de alta resolución (HRTEM)	61
5.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15	61
5.6.2 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	64
5.7 Evaluación de la actividad catalítica	66
5.7.1 Catalizadores soportados en SBA-15	67
5.7.2 Catalizadores soportados en γ -Al ₂ O ₃	71
6. Discusión de resultados	74
6.1 Efecto del tipo de soporte, precursor y temperatura de calcinación en las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores	74
6.2 Caracterización de los catalizadores en estado oxidado.	76

6.3 Caracterización de la fase activa y actividad catalítica	78
7. Conclusiones	81
8. Apéndice	83
9. Bibliografía	92

1.-INTRODUCCIÓN

La contaminación atmosférica es perjudicial para la vida humana y los ecosistemas que la sustentan. Este fenómeno está creando cambios en las condiciones climáticas que provocan desastres naturales de creciente intensidad, como los que hemos vivido en años recientes en México, Centro y Sudamérica.

La contaminación atmosférica es producida fundamentalmente por el consumo de hidrocarburos que se usan para generar el bienestar social, pues con ellos se cubre aproximadamente el 50% de la demanda mundial de energía. En nuestros hogares, en las industrias y servicios, en el transporte de bienes y personas, se queman combustibles que contaminan la atmósfera.

Los vehículos generan diferentes emisiones contaminantes que incluyen monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO₂), óxidos de azufre (SO_x), óxidos de nitrógeno (NO_x), plomo (Pb) y otras partículas. Dichos contaminantes reaccionan en la atmósfera, produciendo ácido sulfúrico o nítrico que perjudican la salud de los habitantes y el medio ambiente [1].

Los compuestos de azufre se encuentran en el petróleo crudo y en consecuencia se encuentran tanto en la gasolina como en el diesel. La calidad del petróleo crudo se mide por la cantidad de impurezas como nitrógeno (N), azufre (S), oxígeno (O) y metales contenidos en él. La cantidad de azufre varía según el origen del crudo, y para distinguir a los diferentes tipos de crudos se aplica una escala llamada °API, que es una medida de la densidad del crudo.

En México tenemos tres tipos de crudo con diferentes porcentajes en peso de azufre: el Olmeca con 0.8% de S (39.3 ° API), el Istmo con 1.3 % de S (33.6 °API) y el Maya con 3.3% de S (22 °API) [2].

Particular atención se ha puesto en la disminución del contenido de azufre de los combustibles. Para el futuro inmediato en los países industrializados, se han establecido regulaciones sumamente estrictas y con las que prácticamente se elimina el azufre del diesel. En México, la norma que establece las especificaciones sobre protección ambiental que deben reunir los combustibles líquidos y gaseosos es la NOM-086 SEMARNAT-SENER-SCFI-2005. En esta norma se encuentran las especificaciones del diesel, el cual debe contener como máximo 300 ppm de azufre para enero del 2006, y para septiembre del 2008 se pretende tener un contenido máximo de 15 ppm de azufre. En otros países como EUA, Japón y la Unión Europea tienen como expectativa llegar a 10 ppm de azufre en el diesel a partir de 2008.

La hidrodesulfuración (HDS) es un proceso dentro de la refinación del petróleo, cuyo objetivo principal es la eliminación de azufre de los combustibles. La reacción de HDS generalmente se lleva a cabo a temperatura de 300-350 °C y a presión de 1000 psia, en presencia de un catalizador generalmente basado en CoMo o NiMo soportado en γ -alúmina.

El proceso de HDS se complica en la eliminación de azufre de las moléculas refractarias, como es el caso del dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) que son compuestos que presentan mayor resistencia a la eliminación del azufre que contienen, debido a su baja reactividad frente a los catalizadores convencionales [4,5].

El contenido de azufre en los combustibles puede disminuirse manipulando las condiciones de operación (incrementando la temperatura y presión de reacción, eliminando o disminuyendo la presión parcial del sulfuro de hidrogeno) o bien incrementando la eficiencia del sistema de reacción, ya sea con el empleo de técnicas de cargado denso, instalación de dispositivos mecánicos como los platos distribuidores, adición de un segundo reactor al proceso de HDS o mejoramiento

de la actividad del catalizador, siendo esta última alternativa la más viable económicamente [3].

El presente trabajo se basa principalmente en la síntesis de catalizadores de HDS más activos en la eliminación de azufre de compuestos refractarios que los catalizadores convencionales por medio de las siguientes propuestas: la utilización de un soporte de sílice mesoporosa ordenada (SBA-15), el uso de dos distintos precursores (sal tradicional y un heteropoliácido) para la fase activa y la variación de la temperatura de calcinación del catalizador.

Se elaboraron dos series de catalizadores soportados en SBA-15, en una de ellas se utilizó como precursor metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$) y en la otra se empleó ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$). Todos los catalizadores fueron preparados con un contenido de WO_3 de 20%, y se calcinaron a diferentes temperaturas 350 y 650 °C. También se prepararon dos series más de catalizadores similares, pero soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La caracterización de los catalizadores se llevó a cabo por fisisorción de N_2 , difracción de rayos X de polvos (DRX), difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX a.b), reducción a temperatura programada (TPR), microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).

Se estudió la actividad y selectividad de las cuatro series de catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT, para poder establecer relaciones estructura-actividad de los catalizadores preparados.

Los resultados obtenidos durante el desarrollo de este trabajo mostraron que el SBA-15 es un material con propiedades texturales adecuadas para ser utilizado como soporte de catalizadores de HDS y que al utilizar $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ como

precursor, se obtiene mayor actividad y selectividad que en el caso del precursor convencional.

La temperatura de calcinación más adecuada para todas las series de catalizadores se encontró alrededor de 350 °C, debido a que temperaturas de calcinación superiores se presentaron muchas variaciones en la actividad y las propiedades de los catalizadores.

2. ANTECEDENTES

2.1 Proceso de hidrotratamiento (HDT)

El HDT es un proceso de purificación de los hidrocarburos para eliminar contaminantes, como nitrógeno (N), azufre (S), oxígeno (O), metales e hidrocarburos insaturados (olefinas), de las fracciones de petróleo líquidas, como la gasolina de destilación directa. El HDT es un proceso donde se realiza un tratamiento con H_2 en presencia de un catalizador, para la eliminación de contaminantes.

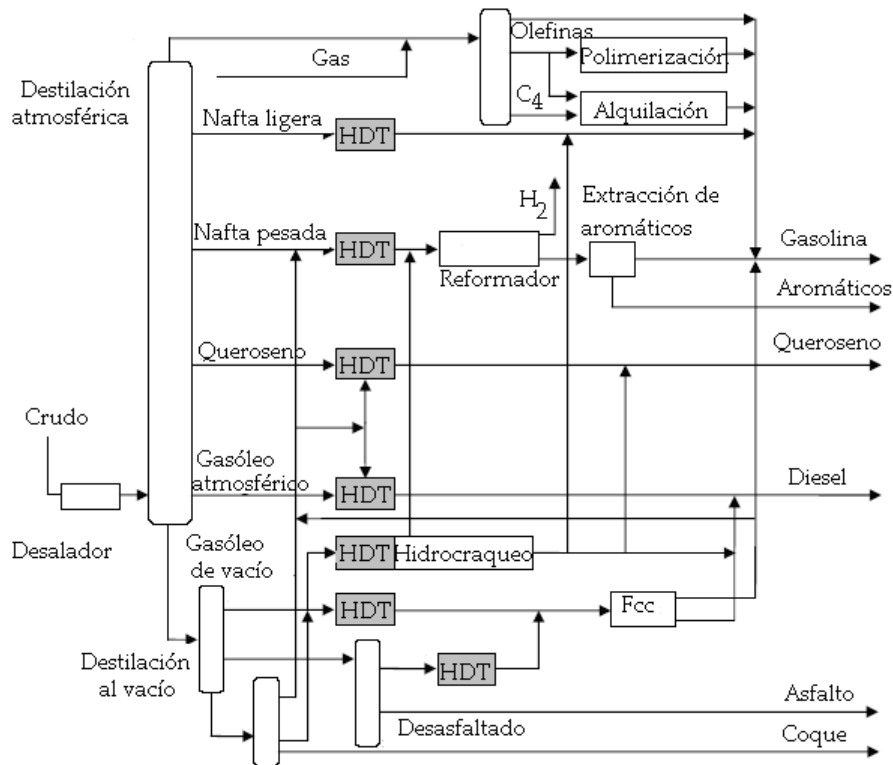


Figura 2.1. Esquema hipotético de una refinería ilustrando las aplicaciones del hidrotratamiento [6].

Normalmente, el HDT se realiza antes que otros procesos (como la reformación catalítica) para que el catalizador no se contamine con la carga de material no tratado. En la figura 2.1 se muestra un esquema simplificado de una

refinería, resaltando las unidades de HDT. El HDT se utiliza antes del craqueo catalítico para reducir el contenido de azufre y mejorar el rendimiento de producción, así como para mejorar las fracciones intermedias de petróleo destilado convirtiéndolas en queroseno, gasóleo diesel y gasóleos de calefacción. Los procesos de HDT difieren en función de las cargas y los catalizadores. Los productos hidrotratados se mezclan o se utilizan como material de carga para la reformación catalítica. Históricamente el proceso de HDT fue desarrollado para el craqueo y procesos hidrogenantes en 1930, y por mucho tiempo el HDT más importante ha sido el proceso de eliminación de azufre llamado hidrodeshulfuración (HDS) [6,7].

2.2 Hidrodeshulfuración (HDS)

La unidad de hidrodeshulfuración es una unidad de tratamiento donde el objetivo principal es la eliminación de azufre (S) de la corriente tratada (fig. 2.2). Existen diferentes procesos de hidrodeshulfuración según el tipo de alimentación a tratar.

El proceso de HDS se divide básicamente en dos secciones: sección de reacción y sección de despojamiento. En la sección de reacción se lleva a cabo la conversión del azufre contenido en diferentes moléculas orgánicas a sulfuro de hidrógeno, mediante el uso de un reactor generalmente trifásico y equipos necesarios para alcanzar la temperatura deseada. En la sección de despojamiento se utilizan separadores instantáneos, que dividen la mezcla en productos gaseosos y líquidos, y de ser necesario se emplea una torre de fraccionamiento del producto. La concentración de azufre del producto debe estar comprendida entre 1 y 10 ppm para la fracción de diesel.

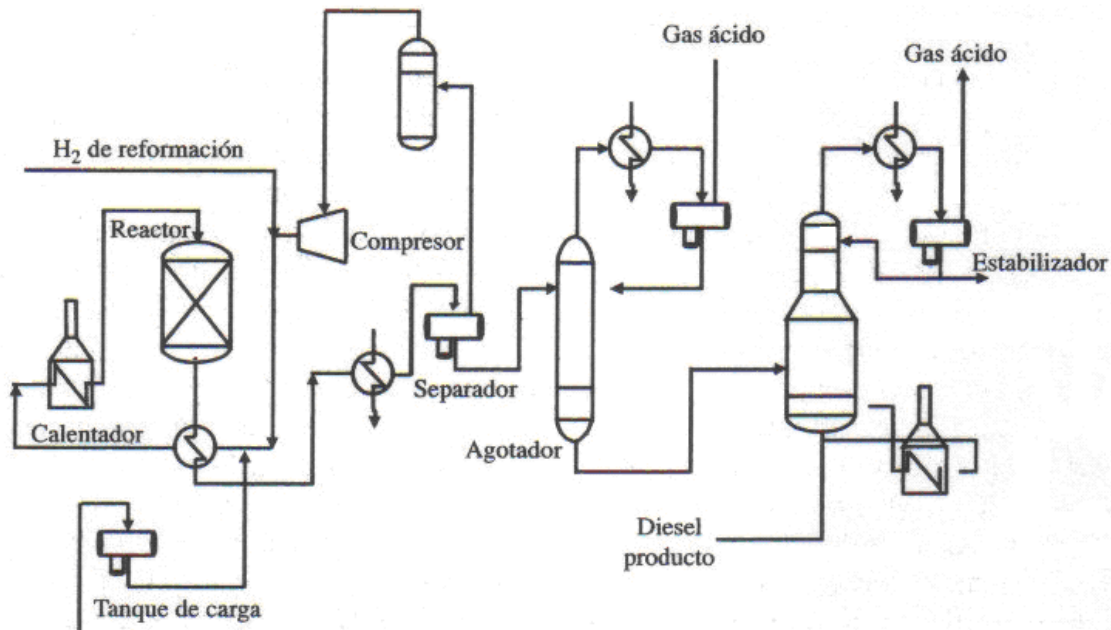


Figura 2.2. Esquema del proceso de hidrodesulfuración [8].

2.2.1 Alternativas para HDS

El contenido de azufre del diesel puede disminuirse manipulando las condiciones de operación (incrementando la temperatura y presión de reacción, eliminando o disminuyendo la presión parcial de sulfuro de hidrógeno) o bien incrementando la eficiencia del sistema de reacción ya sea con el empleo de técnicas de cargado denso, instalación de dispositivos mecánicos como los platos distribuidores, mejorando la actividad de los catalizadores o agregando un segundo reactor para aumentar la eficiencia del proceso HDS como se muestra en la figura 2.3 [8,3].

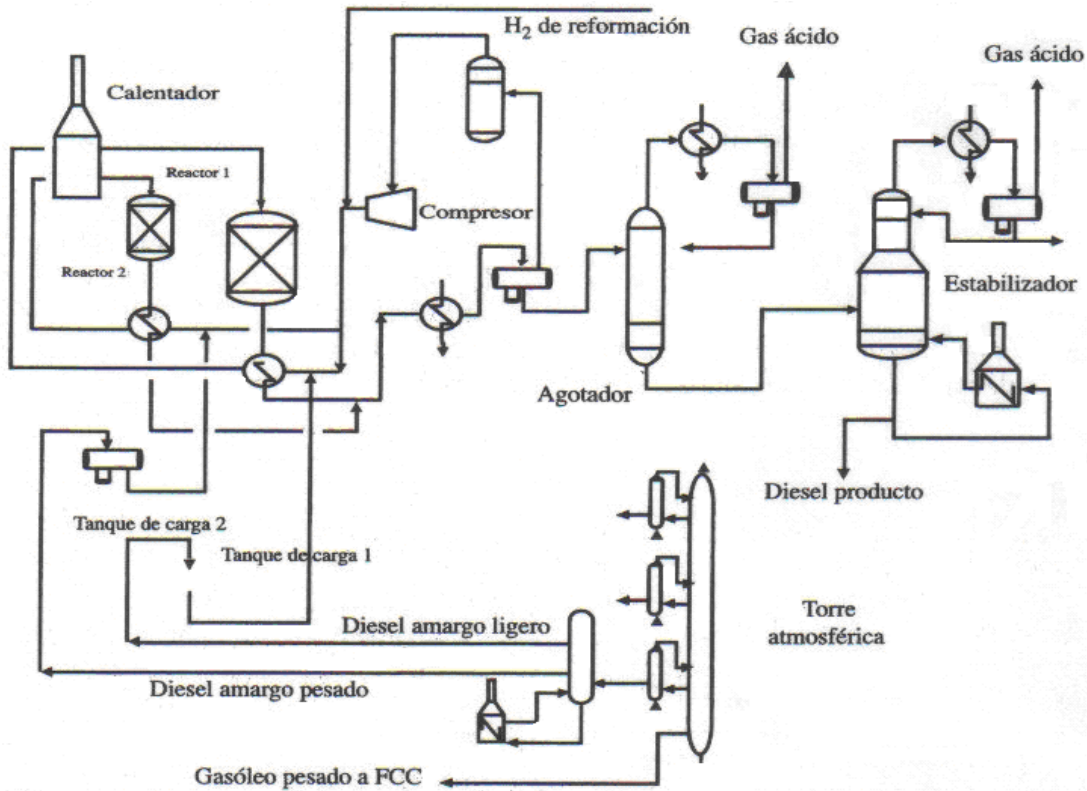
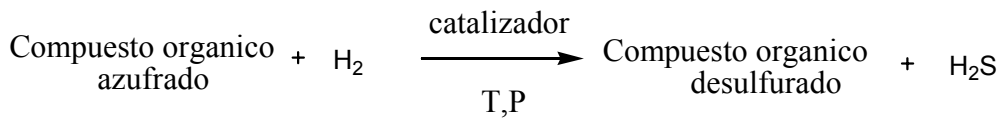


Figura 2.3. Esquema de hidrodeshulfuración con 2 reactores [8].

2.2.2 Esquema general de la reacción de HDS

La reacción de HDS generalmente se lleva a cabo a temperatura de 300 a 350 °C y a presión de 1000 psia, en presencia de un catalizador, el cual está conformado por varias partes de distintas características y funciones. En general la reacción de HDS se puede representar de la siguiente manera:



2.3 Compuestos azufrados

Eliminar el azufre de los combustibles es una tarea que se complica a medida que aumenta la densidad relativa de éstos, ya que al aumentar la densidad relativa no tan solo se incrementa el contenido de hidrocarburos

azufrados, sino también la dificultad para eliminarlos debido a la mayor complejidad de su estructura molecular y menor reactividad química frente a los catalizadores comerciales (fig. 2.4) [9].

En la figura 2.4 se ilustran algunos ejemplos de compuestos de azufre que se encuentran en distintas fracciones del petróleo. En el gas natural sólo se encuentra ácido sulfhídrico, mientras que en el gas licuado hay también hidrocarburos monosulfurados conocidos como mercaptanos. La gasolina contiene además compuestos azufrados de tipo cíclico como el tiofeno y los benzotiofenos; en el diesel se encuentran importantes cantidades de dibenzotiofenos los cuales se localizan en la fracción del diesel que hierve arriba de los 330 °C y cuya velocidad de reacción en HDS es mucho menor que la de otros hidrocarburos azufrados [10, 8].

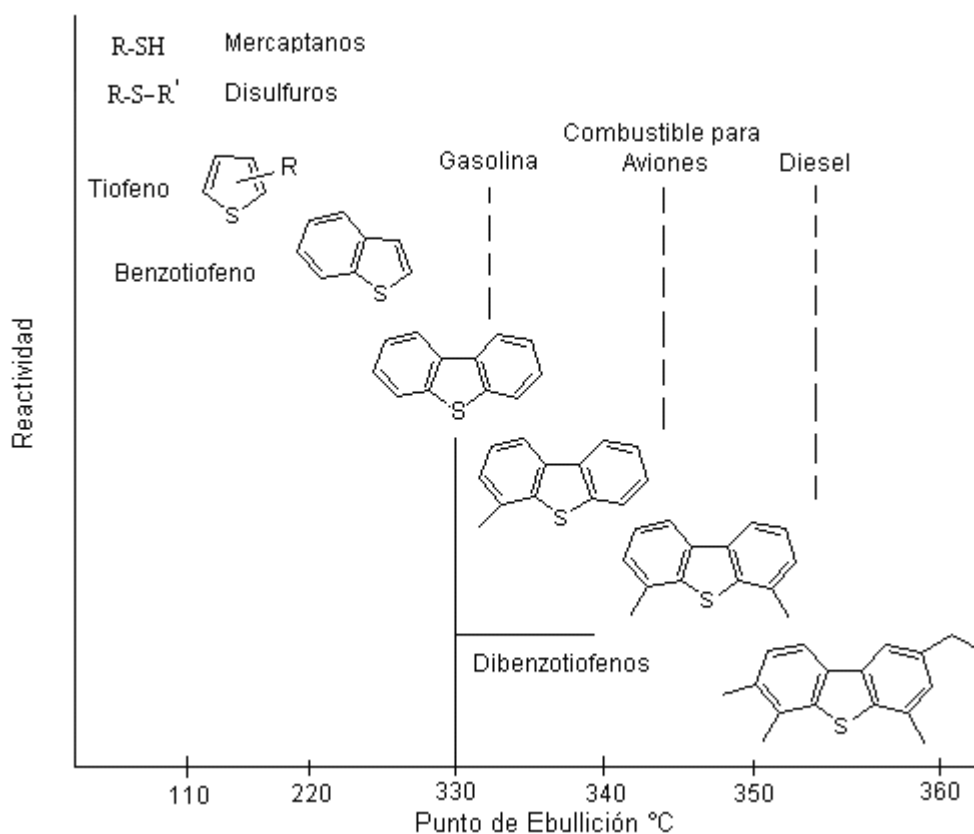


Figura 2.4. Distribución y reactividad de los hidrocarburos azufrados del petróleo [8].

El dibenzotiofeno (DBT) y el 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6-DMDBT) son compuestos que presentan mayor resistencia a la eliminación del azufre que contienen en el proceso de HDS convencional. El 4,6-DMDBT es el compuesto de más difícil remoción de azufre debido al impedimento estérico causado por los grupos metilo en posiciones 4 y 6 el cual es responsable de su baja reactividad frente a los catalizadores convencionales de HDS (NiMo/ γ -Al₂O₃) [12].

2.4 Rutas de hidrodesulfuración

La distribución de productos obtenida para la hidrodesulfuración de DBT y 4,6-DMDBT utilizando un catalizador convencional (NiMo/ γ -Al₂O₃), muestra que en la reacción se obtienen tres familias de productos diferentes; intermediarios tetra- y hexahidrogenados, compuestos tipo difenilo, y ciclohexilbencenos. Los compuestos difenilo no se hidrogenan rápidamente a ciclohexilbencenos, por lo que la hidrodesulfuración de dibenzotiofenos ocurre a través de dos reacciones paralelas (fig. 2.5).

La primera, es la desulfuración directa (DDS) de la molécula mientras que la segunda, es la prehidrogenación del anillo aromático (HYD) seguida por una eliminación del átomo de azufre [13].

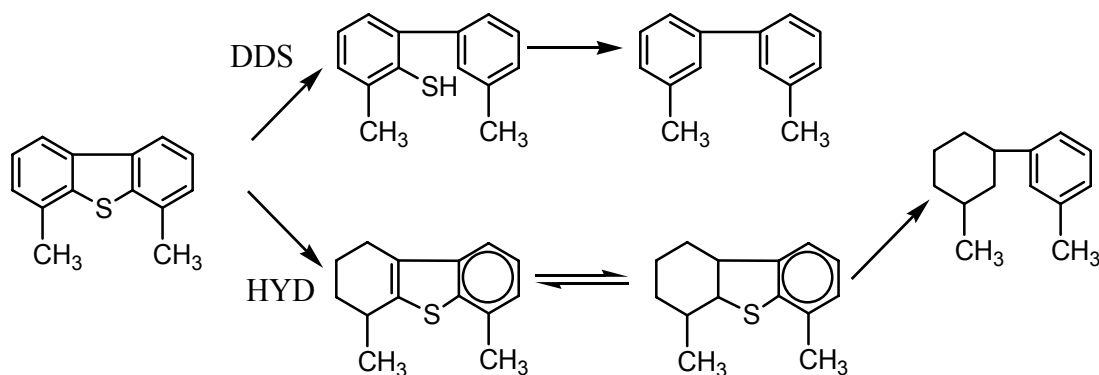


Figura 2.5. Esquema de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT en presencia del catalizador NiMo/Al₂O₃ [13].

La proporción en que se dan las rutas de DDS e HYD varía dependiendo de la molécula azufrada y del catalizador utilizado. La ruta DDS o también llamada hidrogenólisis contribuye con el 80% para la hidrodeshulfuración de DBT mientras que con sólo el 20% para el 4,6-DMDBT. La presencia de grupos metilo en las posiciones 4 y 6 del 4,6-DMDBT inhibe la ruta DDS, pero favorece fuertemente la ruta de hidrogenación (HYD) [11].

2.5 Catalizadores de HDS

El catalizador es un compuesto que puede unirse químicamente a uno o más reactivos, que además modifica la velocidad y la dirección de la reacción sin consumirse de manera significativa, ni alterar el equilibrio de la reacción [14].

Los catalizadores de HDS están constituidos por tres componentes:

- Fase Activa
- Promotor
- Soporte

Las combinaciones más comunes de elementos activos en catalizadores de hidrotratamiento son: CoMo, NiMo y NiW. La concentración en peso de los óxidos metálicos precursores de la fase activa es usualmente 1-4% para Co y Ni, 8-16% para Mo y 12-25% para W. Los soportes típicos son con base en γ -alúmina, la cual posee un área específica entre 50 y 300 m²/g

La elección del tipo de catalizador varía de acuerdo a la aplicación y la relación actividad/selectividad deseada. Por ejemplo, los catalizadores CoMo son excelentes para hidrodeshulfuración, pero pierden actividad para el proceso de hidrodeshnitrogenación [6].

2.5.1 Fase activa y promotor

La fase activa es el componente principal del catalizador, debido a que es el responsable de la actividad catalítica es decir, aumenta la velocidad de reacción. Generalmente para el proceso de HDS, la fase activa es el sulfuro de molibdeno (MoS_2) o el sulfuro de tungsteno (WS_2). Los sitios activos son cationes de W o Mo en la superficie de los cristales de WS_2 o MoS_2 que tienen una vacancia de azufre, por lo que las moléculas de reactivo se adsorben en el catalizador y al reaccionar con H_2 se elimina azufre en forma de H_2S [3].

El promotor es una sustancia que se añade durante la preparación de un catalizador con el objetivo de mejorar la actividad, selectividad y/o estabilizar al agente catalítico. El promotor está presente en cantidades muy pequeñas y tiene por sí mismo muy poca actividad. Existen varios tipos de promotores, dependiendo de la forma en que actúan [14].

Promotores texturales: Inhiben la formación de microcristales en el catalizador al estar presente como partículas muy finas, evitando la pérdida de superficie activa. El promotor debe tener un tamaño de partícula considerablemente menor al catalizador y debe estar bien disperso. Estos promotores no tienen un efecto sobre la energía de activación ni producen cambios en las isothermas de adsorción.

Promotores estructurales: Cambian la composición química del catalizador. Pueden catalizar la formación de un intermediario o producir cambios en la estructura electrónica del catalizador. También pueden favorecer el proceso al inhibir reacciones no deseadas [25].

A la fecha existen varios modelos que describen la estructura y los sitios donde se lleva a cabo la catálisis (sitios activos), con el propósito de poder

relacionarlos con la actividad y selectividad del catalizador. A continuación se hace una breve descripción de los modelos de la fase activa en HDS.

2.6 Modelo de la monocapa

Este modelo fue desarrollado por Schuit y colaboradores en 1960 [6] con el objetivo de establecer la estructura de un catalizador $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$. El modelo asume que en el estado oxidado las especies de Mo (Mo^{6+}) están enlazadas a la superficie de la alúmina, formando una monocapa (fig. 2.6) por medio de puentes de oxígeno, debido a una reacción con grupos OH de la superficie. La monocapa está cubierta por una capa de iones O^{2-} , que durante la sulfuración del catalizador son remplazados por iones S^{2-} .

El cobalto se encuentra presente como Co^{2+} en forma tetraédrica en la superficie de la alúmina, remplazando a iones Al^{3+} , lo cual proporciona un incremento en la estabilidad de la monocapa de Mo [6].

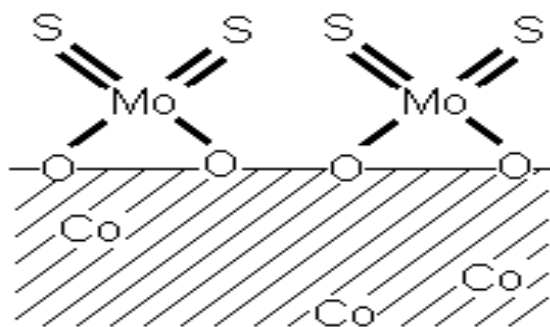


Figura 2.6. Esquema del modelo de la monocapa [6].

2.7 Modelo de intercalación

Inicialmente fue desarrollado por Voorhoeve y Stuiver; y asume que el catalizador activado tiene capas de MoS_2 (WS_2) en la superficie de la alúmina (fig. 2.7). La estructura de los cristales de MoS_2 (WS_2) consiste de un plano de átomos

de Mo (W) el cual se encuentra entre dos planos de átomos de azufre, mientras que los iones de Co^{2+} en su forma octaédrica se encuentran intercalados entre estas capas [6].

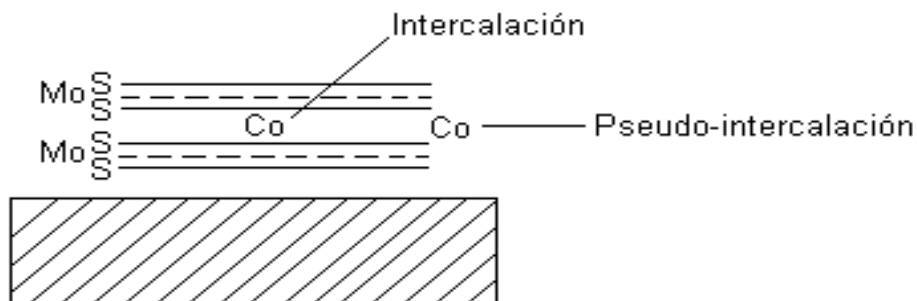


Figura 2.7. Localización del promotor en los cristales MoS₂ propuesto por el modelo de intercalación y pseudo-intercalación [6].

Después Farragher y Cosse mencionaron que la intercalación de cobalto o níquel, no era energéticamente posible y modificaron el modelo de la intercalación, asumiendo que el promotor se encontraba en las orillas del cristal de MoS₂ (pseudo-intercalación) [15]. La presencia del cobalto como promotor se relacionó con una reconstrucción de la superficie, por un incremento en la concentración de iones Mo^{3+} .



2.8 Modelo de sinergia por contacto

Los autores (Delmon y colaboradores) estudiaron catalizadores de CoMo no soportados, los cuales exhibían efectos del promotor comparables a catalizadores soportados. Los catalizadores no soportados mostraron la presencia de Co₉S₈ y MoS₂; por lo que se propuso que estas fases estaban presentes en los catalizadores soportados (fig. 2.8).

El efecto del cobalto como promotor fue atribuido al contacto entre Co_9S_8 y MoS_2 ; con lo cual se incrementa la actividad intrínseca de MoS_2 [6].

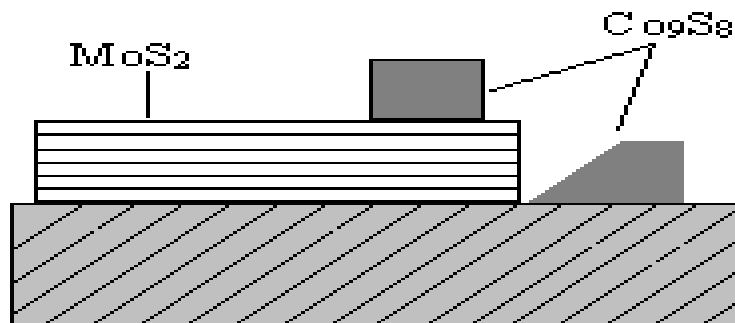


Figura 2.8. Esquema de las características estructurales de las fases activas, como propone el modelo de sinergia por contacto [6].

2.9 Modelo de Co-Mo-S

En la actualidad, el modelo “CoMoS” es el que mejores resultados ha proporcionado y fue desarrollado primero por Ratnasamy y col., pero posteriormente Topsøe y col., encontraron evidencias experimentales para sustentarlo [19]. El modelo proporciona una descripción estructural detallada de catalizadores CoMo y una nueva explicación para el efecto del promotor. La fase Co-Mo-S esta compuesta por átomos de Co, localizados en los bordes de los cristales de MoS_2 (fig. 2.9).

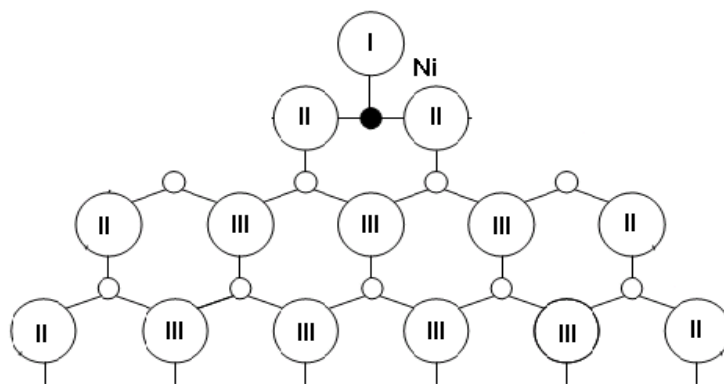


Figura 2.9. Esquema ilustrativo de los átomos del promotor localizados en los bordes de los cristales de MoS_2 , de acuerdo al modelo “CoMoS” [6].

La fase Co-Mo-S tiene una estequiometría variable, con un amplio intervalo de concentraciones de Co, diferentes propiedades de los átomos de Co, debido a causas geométricas, interacciones Co-Co y cambios en la coordinación del azufre.

El modelo establece la existencia de dos tipos de sitios activos. Para catalizadores soportados en alúmina los sitios “Co-Mo-S tipo I” se localizan en cristales de MoS₂ de una sola capa, los cuales interactúan fuertemente con el soporte, probablemente por enlaces Mo-O-Al. Los cristales de MoS₂ de múltiples capas se denominan sitios “Co-Mo-S tipo II”, los cuales tienen interacciones débiles con el soporte, pero pueden remover azufre de compuestos con algún impedimento estérico [20,6].

2.10 Modelo “Borde-orilla”

La estructura de la fase de MoS₂ consiste de varias capas de S-Mo-S, donde el Mo se encuentra en el centro de un antiprisma trigonal que consta de seis átomos de azufre (fig. 2.10).

Se han realizado estudios físicos y químicos para encontrar relación entre la morfología de los cristales de MoS₂ y sus propiedades catalíticas en catalizadores no promovidos [16,17].

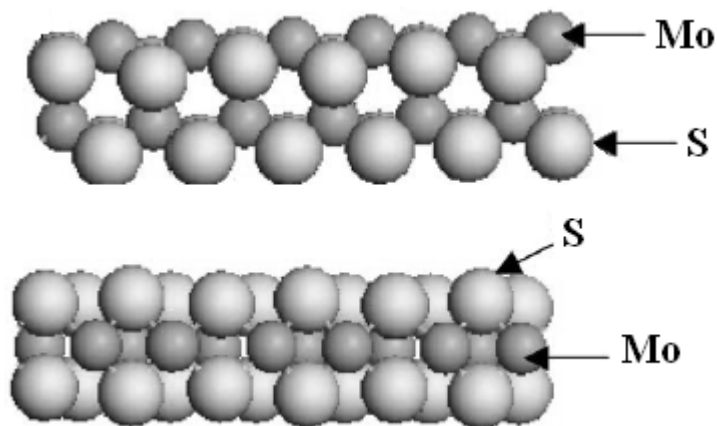


Figura 2.10. Estructura de los cristales MoS₂ [16].

Los resultados experimentales son interpretados en términos de un modelo físico simple llamado “borde-orilla”, donde las partículas del catalizador están conformadas por varios discos apilados.

El modelo precisa la existencia de dos tipos de sitios; borde y orilla. La capa inferior y superior están asociadas con los sitios borde siendo los discos intermedios los sitios orilla, y la base una zona inerte (fig. 2.11).

Se supone que la hidrogenólisis se realiza en los sitios borde y orilla, mientras que la hidrogenación ocurre exclusivamente en los sitios borde [17].

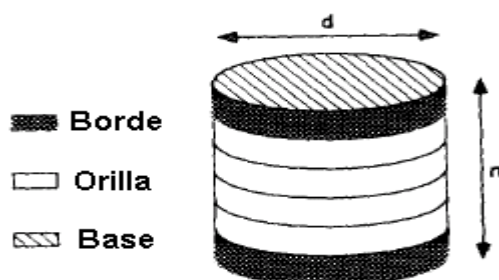


Figura 2.11. Modelo “borde-orilla” de una partícula de MoS₂ [17].

La relación n/d (donde n es el número de capas y d es la dimensión lateral) afecta el desempeño catalítico, independientemente de la presencia de un promotor. También se deben considerar las interacciones entre el soporte y los cristales de MoS₂ y el impedimento estérico que pueden afectar la capacidad catalítica [18].

2.11. Soportes para catalizadores de HDS

El soporte es un material poroso y es la matriz donde se depositan la fase activa y el promotor. Algunas de las características que debe tener un soporte son: área específica grande, tamaño de poro lo suficientemente grande para poder llevar a cabo la difusión de reactivos y productos, estabilidad a las condiciones de reacción (temperatura y presión) y resistencia mecánica.

De acuerdo al diámetro de sus poros los materiales porosos se clasifican en [29]:

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 más utilizado en HDS es la γ -alúmina, debido a que cumple con las características antes mencionadas. Sin embargo, la alúmina no es un material inerte, ya que presenta fuertes interacciones con los sulfuros de Mo, formando sitios "Co-Mo-S tipo I", por lo cual se necesita una temperatura de activación mucho mayor para favorecer la formación de sitios "Co-Mo-S tipo II".

Se encontró que una opción factible para lograr la disminución de azufre en el diesel, es cambiar el soporte del catalizador por algún material de sílice mesoporosa ordenada [22], ya que este material presenta una interacción más débil con la fase activa, favoreciendo la creación de sitios de tipo II, los cuales facilitan la eliminación de S de moléculas refractarias.

Barrer en 1938 realizó la síntesis de un material poroso ordenado, llamado zeolita que tiene una distribución de microporo uniforme debido a su estructura cristalina. Esta generación de zeolitas presentaron buena actividad catalítica, debido a su acidez o basicidad, pero tenían problemas en reacciones de fase líquida, debido a la deficiencia en la transferencia de masa [23].

Durante muchos años se buscó mejorar las propiedades texturales (área específica, tamaño y forma de poro y distribución del volumen de poro) de los catalizadores existentes para evitar el problema de transferencia de masa. En 1992 apareció el primer material mesoporoso con arreglo hexagonal, sintetizado por los científicos de Mobil Oil Corporation llamado Mobil Composition of Matter

No. 41 (MCM-41), por medio de una mesofase de cristales líquidos. El MCM-41 se obtiene utilizando tensoactivos iónicos como agentes directores de estructura [21].

A pesar de tener propiedades texturales sobresalientes (área específica de alrededor de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$), el MCM-41 presenta inconvenientes, ya que sus paredes son delgadas (entre $10\text{-}20 \text{ \AA}$ de espesor), provocando una baja estabilidad mecánica y térmica [21]. El tamaño de sus poros va de 1.5 hasta 10 nm , lo cual resulta insuficiente para reacciones que involucran hidrocarburos como los presentes en el diesel.

Posteriormente en 1998 el grupo de Zhao y col. de la Universidad de Santa Bárbara en California, sintetizaron un nuevo grupo de materiales mesoporosos llamados SBA (Santa Barbara Amorphous), dentro de los cuales el más estudiado es el SBA-15. Este material tiene un arreglo de poros hexagonal, con un espesor de pared de 31 a 64 \AA , un tamaño de poro uniforme que alcanza hasta 300 \AA de diámetro, una distancia interplanar de $74.5\text{-}320 \text{ \AA}$, área específica de $690\text{-}1040 \text{ m}^2/\text{g}$ y un volumen de poro de hasta $2.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ [22].

El SBA-15 y el MCM-41 tienen un arreglo y composición química similar, pero existen varias diferencias entre ellos, por ejemplo: el SBA-15 se puede sintetizar a temperaturas más bajas (35 a $80 \text{ }^\circ\text{C}$), posee paredes más gruesas, por lo que tiene mayor estabilidad térmica y resistencia mecánica. Además el SBA-15 posee microporos en las paredes que pueden conectar los mesoporos [22].

Para sintetizar materiales SBA se utilizan tensoactivos no iónicos (e.g. copolímeros de tres bloques) como agentes directores de estructura. En el caso específico del SBA-15 se utiliza un copolímero de OE y OP ($\text{PEO}_{20}\text{PPO}_{70}\text{PEO}_{20}$) llamado Pluronic P-123 (fig. 2.12), en medio ácido, el cual al añadir el precursor de sílice (TEOS) y posteriormente calcinar da lugar a poros cilíndricos con arreglo hexagonal. El ordenamiento de los poros está en función del polímero utilizado en la síntesis [22].

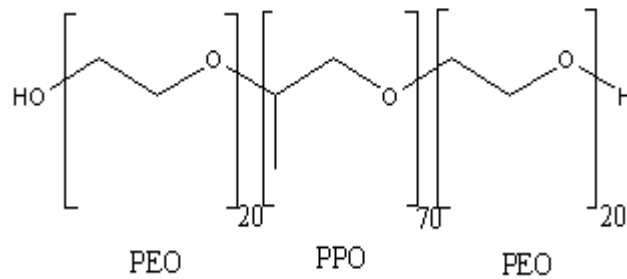


Figura 2.12. Estructura del Pluronic P-123 [35].

La Figura 2.13 muestra un esquema general de la síntesis del MCM-41, el cual es un análogo del SBA-15. Primero se forman micelas del tensoactivo en un medio acuoso, las cuales al agregarse forman estructuras tubulares, que posteriormente se organizan en arreglos hexagonales.

El siguiente paso es agregar el precursor de sílice el cual se hidroliza alrededor del tensoactivo. Finalmente se remueve la base polimérica por medio de la calcinación para obtener la estructura mesoporosa de sílice.

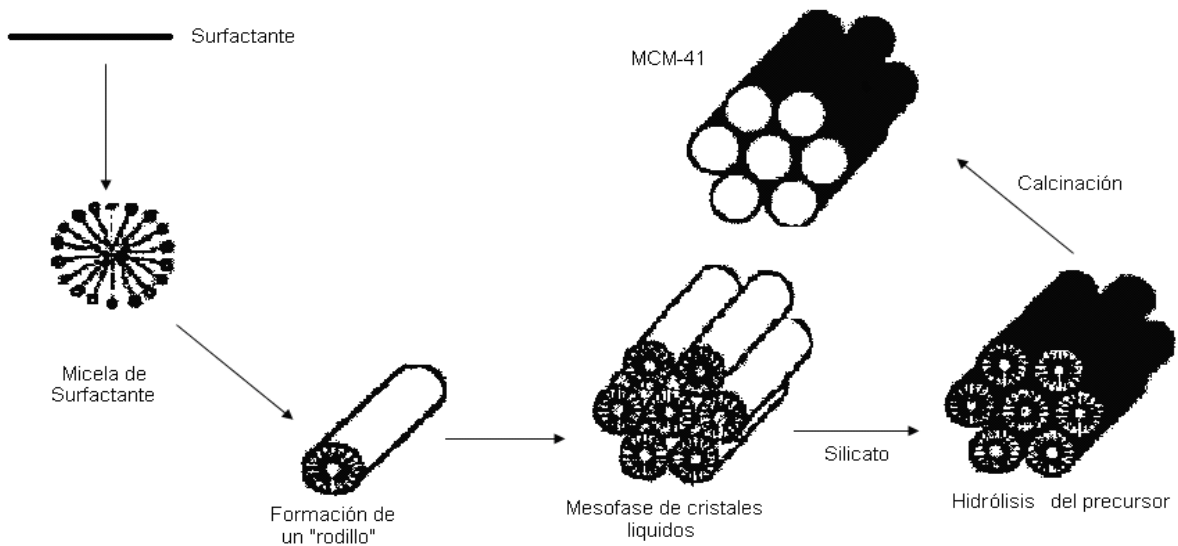


Figura 2.13. Esquema de la síntesis del MCM-41.

2.12. Temperatura de calcinación y sulfuración

Se ha observado que los tipos de fases activas presentes en los catalizadores sulfurados, son altamente determinados por los óxidos precursores presentes en el estado calcinado, de tal manera que la temperatura de calcinación y la temperatura de sulfuración influyen en la selectividad y actividad del catalizador [6].

Usualmente los catalizadores son calcinados a temperaturas entre 400 y 600 °C antes de la sulfuración ya que estas temperaturas son lo suficientemente altas para asegurar la descomposición total de las sales usadas en la impregnación, pero también son lo suficientemente bajas para prevenir reacciones no deseadas del estado sólido, entre los óxidos metálicos y el soporte. Otros parámetros importantes en el proceso de calcinación son la velocidad de calentamiento, el tiempo, temperatura final, y los gases presentes en la atmósfera de calcinación [6].

H. R. Reinhoudt encontró relaciones entre la actividad, selectividad y la temperatura de calcinación para catalizadores NiW/Al₂O₃ en la reacción HDS de tiofeno y dibenzotiofeno [24]. Para dibenzotiofeno, la actividad de los catalizadores sólo se ve ligeramente afectada por la temperatura de calcinación, a diferencia de lo que ocurre con tiofeno. Sin embargo, una temperatura de calcinación de 550 °C, seguida de una sulfuración a 400 °C, da lugar a catalizadores altamente selectivos hacia la ruta de HYD de DBT.

También se propuso que a una temperatura de sulfuración baja en catalizadores NiW/ Al₂O₃, la fase activa se encontraba altamente dispersa con especies sulfuradas de Ni, teniendo una interacción cercana con un oxisulfuro de W⁶⁺.

En catalizadores NiW/Al₂O₃ sulfurados por encima de 470 °C, la fase activa consiste de varias capas de cristales WS₂ (sitios Co-Mo-S de tipo II) decorados con sulfuros de Ni en las esquinas.

2.13 Fósforo como aditivo en catalizadores de HDS

El fósforo ha sido utilizado como aditivo en catalizadores de HDS, con el fin de mejorar su actividad y selectividad. A continuación se hace referencia a algunos de los efectos que tiene la incorporación de fósforo a los catalizadores de HDS.

- La presencia de pequeñas cantidades de fósforo en catalizadores NiMo/Al₂O₃ muestra un efecto positivo con relación a la actividad en HDS. Además estos catalizadores son menos susceptibles a la coquización [26].
- Se ha reportado que el fósforo incrementa la solubilidad del molibdato por la formación de complejos de fosfomolibdato, lo cual permite una mayor dispersión del Mo. También el fósforo favorece las interacciones de átomos metálicos, en el caso específico de sulfuros de cobalto y níquel con la superficie de alúmina [26].

Por otro lado Iwamoto y Grimblot [37] reportaron que el fósforo modifica las características texturales y la acidez de los catalizadores. Realizando pruebas con un catalizador no promovido (MoP/Al₂O₃), ellos mostraron que la actividad del catalizador en la reacción de HDS de tiofeno, no fue mejorada por la carga de fósforo y sin embargo cuando la cantidad de fósforo aumentaba en el catalizador, el funcionamiento catalítico disminuyó, probablemente por la formación de cristales de MoO₃ [26].

Para la preparación de un catalizador de HDS con fósforo, se usa frecuentemente como precursor heptamolibdato de amonio o metatungstato de amonio, con la adición de ácido fosfórico y nitrato de níquel o cobalto como fuentes del promotor [26].

Una alternativa para la síntesis de catalizadores en un solo paso, es la utilización de heteropoliácidos de Keggin, los cuales evitan problemas como la presencia de contraiones de las sales precursoras tradicionales (NH_4^+ y NO_3^-) [35].

2.13.1 Heteropoliácidos de Keggin

Los heteropoliácidos (HPAs) son bloques moleculares formados por los óxidos metálicos (MO_6 , M = ión metálico) en forma octaédrica, que comparten vértices o bordes. Entre estas numerosas estructuras moleculares, las que más llaman la atención son las conocidas como estructuras de Keggin ($\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$)ⁿ⁻⁸ (fig. 2.14); donde X es el heteroátomo (Al^{3+} , Si^{4+} y P^{5+}), n es su estado de oxidación y M es el ión metálico (Mo^{6+} y W^{6+}) con la configuración electrónica d^0 , porque sus radios iónicos y carga son convenientes para combinarse con O^{2-} . Estas estructuras presentan isómeros, los cuales se muestran en la figura 2.14 [27].

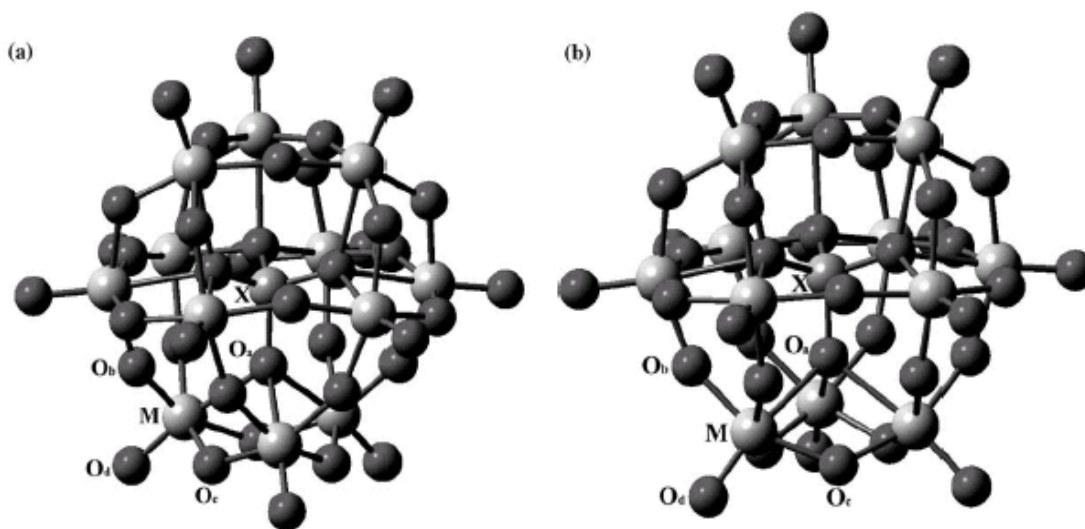


Figura 2.14. Geometría de las estructuras de Keggin, (a) y (b) son los isómeros α y β , respectivamente [27].

Debido a la riqueza de sus propiedades estructurales y electrónicas, los heteropoliácidos han sido estudiados en muchos campos de investigación como la catálisis, la biología, la medicina, la fotoquímica y la ciencia de materiales. Los heteropoliácidos son insolubles en disolventes no polares y por lo tanto, son considerados como materiales ecológicos que pueden sustituir catalizadores líquidos como H_2SO_4 y HF en reacciones de oxidación.

Una desventaja de los heteropoliácidos, es que su área específica es muy baja ($<10 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$), lo cual limita su uso. Por consiguiente, es necesario dispersar estas moléculas en soportes que tengan un área superficial grande.

A pesar de que la utilización de los heteropoliácidos en HDS es un área que hasta la fecha ha sido poco explorada, estos compuestos han sido ampliamente estudiados y utilizados como catalizadores de otro tipo de reacciones [38].

Dentro de los estudios reportados en la literatura en cuanto al uso de heteropoliácidos como precursores catalíticos en HDS destacan los siguientes:

- Damyanova y col. [39] realizaron pruebas catalíticas en HDS de tiofeno utilizando ácido fosfomolibdico soportado en titania. Se encontró que la estructura del ácido se conserva al incorporarse al soporte y se obtuvieron actividades altas en catalizadores promovidos por Ni.
- Payen y col. [40,41] sintetizaron catalizadores de Mo soportados en alúmina a partir de HPAs y sus sales reducidas. Se encontró que la estructura de los HPAs se destruye en el soporte, debido a una fuerte interacción. Los mejores resultados en HDS de tiofeno se obtuvieron con las sales de cobalto y se atribuyó a que la preservación de la estructura de Keggin permitió una mejor decoración de los cristales de MoS_2 con el promotor y a un menor tamaño de cristal. Este mismo grupo de investigación sintetizó catalizadores a partir de HPAs de tipo $H_4SiMo_{12}O_{40}$, obteniendo una mayor actividad catalítica que sus análogos obtenidos a partir de impregnación de

sales convencionales. Este hecho lo atribuyeron a la ausencia de contraiones en la solución de impregnación.

- Posteriormente, Derouane y col. [42] utilizaron ácido fosfotúngstico ($H_3PW_{12}O_{40}$) soportado en SiO_2 para HDS de dibenzotiofeno, obteniendo resultados comparables con los observados al utilizar un catalizador convencional de $CoMo/Al_2O_3$.
- Damyanova y col. [43] recientemente obtuvieron resultados promisorios en HDS de dibenzotiofeno, al preparar catalizadores no promovidos con base en HPAs de W y Mo soportados en sílice mesoporosa modificada con distintos óxidos puros y combinaciones de alúmina, zirconia y titania.

3. HIPÓTESIS

El objetivo general de este proyecto, es el desarrollo de nuevos catalizadores activos en el proceso de hidrodesulfuración (HDS) ultra-profunda, con base en NiW soportados en SBA-15. Para cumplir con este objetivo general se proponen los siguientes objetivos particulares:

- Estudiar el efecto de la temperatura de calcinación sobre las características y actividad de los catalizadores.
- Realizar la comparación de sales tradicionales y heteropoliácidos como precursores de la fase activa.
- Comparar el desempeño de catalizadores soportados en SBA-15 y en γ - Al_2O_3 (soporte convencional).

Para cumplir con los objetivos planteados se realizaron las siguientes actividades:

- ❖ Síntesis del soporte SBA-15
- ❖ Síntesis de los catalizadores soportados en SBA-15 y γ - Al_2O_3 , utilizando sales convencionales y heteropoliácidos como precursores.
- ❖ Calcinación de los catalizadores a diferentes temperaturas.
- ❖ Caracterización de los catalizadores por medio de:
 - Fisorción de N_2 .
 - Difracción de rayos X de polvos (DRX).
 - Difracción de rayos X de polvos de ángulos bajos (DRX a.b).

- Reducción a temperatura programada (TPR).
 - Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM).
 - Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS).
- ❖ Evaluación de la actividad y selectividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

La hipótesis que sirvió de base para el planteamiento de este estudio fue la siguiente:

- ❖ La temperatura de tratamiento térmico afectará directamente las características físicas y químicas de los catalizadores en estado oxidado y por lo tanto la actividad de la fase sulfurada.
- ❖ Los catalizadores preparados a partir de ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$), pueden presentar diferencias en sus características y actividades en comparación con los preparados utilizando el precursor convencional, metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$).
- ❖ El soporte catalítico SBA-15, tiene características diferentes que el soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, por lo tanto se puede esperar que las características de las especies de W oxidadas y sulfuradas también van a ser distintas y que debe reflejarse en el comportamiento catalítico en HDS.

4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Síntesis de soportes

El soporte de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se obtuvo mediante la calcinación de pseudo-boehmita Capatal B a 700 °C durante 4 h con una velocidad de calentamiento de 3 °C/min.

La síntesis del SBA-15 se realizó conforme a la metodología descrita por Zhao y col. [22] utilizando tetraetilortosilicato (TEOS) como precursor de sílice y Pluronic P-123 como agente director de estructura.

Se disolvieron 4 g de Pluronic P-123 en 30 ml de agua destilada, y posteriormente se adicionaron 120 ml de HCl 2M manteniendo la solución con una agitación vigorosa. Cuando el Pluronic P-123 se disolvió completamente la solución se colocó en un autoclave, ajustada a una temperatura de 35°C con agitación vigorosa y se adicionaron 8.5 g de TEOS (98% pureza, Aldrich). La solución se dejó a 35 °C por 20 horas en un autoclave cerrada con agitación moderada. Posteriormente se aumentó la temperatura a 80 °C durante 48 horas sin agitación.

El sólido obtenido se filtró a vacío, se lavó con 250 ml de agua destilada y se dejó secar a vacío. Finalmente se calcinó conforme a las rampas descritas a continuación.

Tabla 4.1. Programa de calentamiento utilizado para calcinar SBA-15.

# Rampa	Temperatura (°C)	Tiempo (h)	Vel. (°C/min)
1	100	1	0.8
2	300	0.5	0.8
3	550	6	0.8

4.2 Preparación de catalizadores

Se elaboraron cuatro series de catalizadores con base en W promovidos por Ni en los cuales se varió el soporte, el precursor de la fase activa y la temperatura de calcinación, manteniendo constante la composición (20% en peso de WO_3 y 5% de NiO). Las características de cada serie de catalizadores y su nomenclatura se describen en la tabla 4.2.

Tabla 4.2. Nomenclatura de los catalizadores sintetizados.

Nombre de la serie	Soporte	Precursor de WO_3	Temperatura de calcinación ($^{\circ}\text{C}$)
(Ni)W/SBA t $^{\circ}$	SBA-15	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	350 y 650 $^{\circ}\text{C}$
(Ni)HPW/SBA t $^{\circ}$		$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	
(Ni)W/ Al_2O_3 t $^{\circ}$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	$(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$	
(Ni)HPW/ Al_2O_3 t $^{\circ}$		$\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$	

El procedimiento de incorporación de WO_3 al soporte fue el mismo en todos los casos, impregnación incipiente. Primero se determinó el volumen de impregnación (V_{imp}) del soporte y de acuerdo a éste se disolvió el precursor correspondiente en agua (en el caso de metatungstato de amonio) o en metanol (en el caso del ácido fosfotúngstico). Se realizó la impregnación del soporte con la solución correspondiente, se dejó secar a temperatura ambiente por 5 h y después se colocó en la estufa a 100 $^{\circ}\text{C}$ por 24 h. Posteriormente se llevó a cabo la calcinación a su respectiva temperatura durante 2 h con una velocidad de calentamiento de 3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una rampa a 100 $^{\circ}\text{C}$ durante 2 h. Por último se realizó la impregnación del promotor Ni, a partir de soluciones de nitrato de níquel $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para después dejarlo secar y calcinarlo a las mismas condiciones. En el caso de los catalizadores de la serie 650, al incorporar el promotor, la segunda calcinación se llevó a cabo a 500 $^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

4.3 Métodos de caracterización utilizados

4.3.1 Fisisorción de nitrógeno

A partir de los datos que nos proporciona la fisisorción de nitrógeno, se calcularon las propiedades texturales de los catalizadores y soportes. El área específica por el método BET, área de microporos por el método *t-plot* y el tamaño de poros por el método BJH.

Las propiedades texturales son de gran importancia, para conocer las características y comportamiento de los catalizadores debido a que la reacción se lleva a cabo en la superficie de estos. A continuación se describe el fenómeno de fisisorción de nitrógeno.

Los átomos superficiales de un sólido pueden atraer a otros átomos o moléculas de una fase gaseosa o líquida circundante. Aun las superficies más cuidadosamente pulidas desde un punto de vista microscópico no son completamente lisas, sino que presentan irregularidades con hendiduras y protuberancias alternadas. Dichas superficies también cuentan con centros activos más susceptibles a la adsorción. Se pueden presentar dos tipos de adsorción; química y física [14].

La adsorción física o fisisorción es un tipo de adsorción que no es específica y es similar al proceso de condensación. Las fuerzas que atraen a las moléculas del fluido a la superficie sólida generalmente son fuerzas de Van der Waals, en las que no existe una transferencia de electrones y el calor desprendido durante el proceso de adsorción es del mismo orden de magnitud que el calor de condensación. El equilibrio entre la superficie sólida y las moléculas del gas se alcanza con rapidez, siendo fácilmente reversible, debido a que los requerimientos de energía son muy pequeños [14].

La fisisorción de gases es la más usual en la determinación de áreas específicas y distribución de tamaños de poros de catalizadores. La fisisorción se produce cuando un gas se pone en contacto con un sólido desgasificado, originándose fuerzas de Van der Waals que pueden ser de tipo London o de tipo dipolo-dipolo, con energías que van de 1 a 5 KJmol^{-1} . El nitrógeno es uno de los gases más utilizados para realizar estas determinaciones.

Al ponerse en contacto un gas con la superficie de un sólido se produce un equilibrio entre las moléculas adsorbidas y las moléculas en fase gaseosa, que depende de la presión del gas y de la temperatura. La relación entre la cantidad de las moléculas adsorbidas y la presión de gas en equilibrio a temperatura constante se puede presentar como una isoterma de adsorción. Estas isotermas, indican directamente el volumen adsorbido a una determinada presión y nos permiten también calcular el área del sólido, el tamaño de poro y su distribución. La forma de la isoterma depende de la textura porosa del sólido. Según la clasificación de la IUPAC [29] existen seis tipos de isotermas, pero en catalizadores generalmente se encuentran cuatro (fig. 4.1).

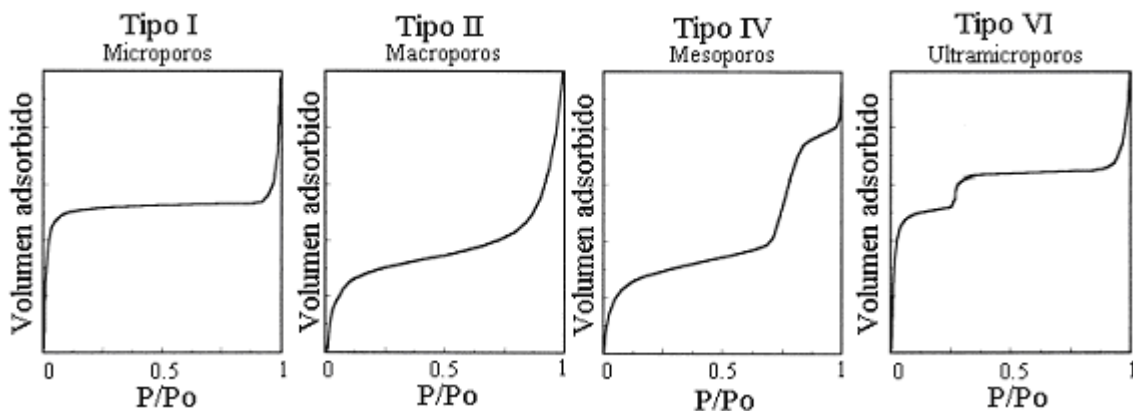


Figura 4.1. Isotermas de adsorción de N_2 usualmente encontradas para catalizadores [29].

Una vez alcanzada la saturación en el proceso de adsorción ocurre la desorción del adsorbato, que es el proceso contrario a la adsorción, pero la

evaporación dentro de los mesoporos usualmente se lleva a cabo a presiones más bajas que la condensación capilar originando una histéresis, la cual depende de la forma del poro [29].

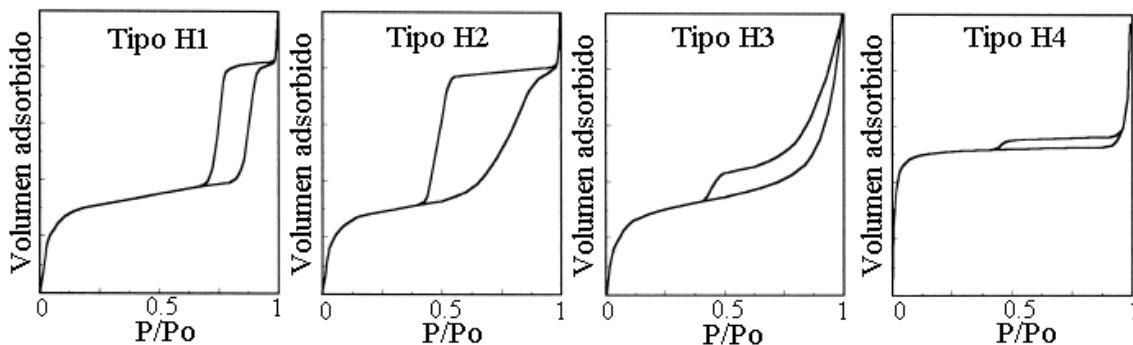


Figura 4.2. Los cuatro tipos de histéresis presentes en las isothermas de adsorción-desorción [29].

La figura 4.2 muestra los ciclos de histéresis clasificados por la IUPAC. Las histéresis tipo H1 y H2 son características de poros cilíndricos, de forma y tamaño uniforme y no uniforme respectivamente. Mientras que las histéresis de tipo H3 y H4 son representativas de poros en forma de rendija con forma y tamaño no uniforme y uniforme respectivamente [29].

Para realizar las pruebas de fisorción de N_2 se utilizó un equipo ASAP 2000 de Micromeritics (fig. 4.3). Primero se limpió la superficie del catalizador desgasificándola de los gases que pudiera tener adsorbidos. Esto se realizó mediante la ayuda de bombas de vacío instaladas en el equipo antes mencionado y con un aumento de temperatura hasta $270\text{ }^\circ\text{C}$ por 3h.

El siguiente paso consistió en realizar la determinación de las cantidades adsorbidas y desorbidas de N_2 . Para ello, se sumergió el portamuestras en un baño de N_2 líquido a una temperatura de $-196\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se bajó la presión relativa a $P/P_0 = 0.01$, en donde P es la presión del adsorbato en el equilibrio y P_0 es la presión de saturación del gas en el equilibrio con el líquido. Después se introdujo N_2 gaseoso donde el volumen de N_2 adsorbido a la presión

de equilibrio es la diferencia entre el volumen de N_2 introducido y el que se requiere para llenar el espacio muerto a la presión de equilibrio. De esta manera se construye la isoterma de adsorción punto a punto, introduciendo sucesivas cargas de N_2 (hasta $P/P_0 = 0.998$), dejando tiempo suficiente para el equilibrio en cada punto. Una vez tomados los puntos pedidos de la isoterma de adsorción, el equipo disminuye la presión tomando los puntos de la isoterma de desorción.

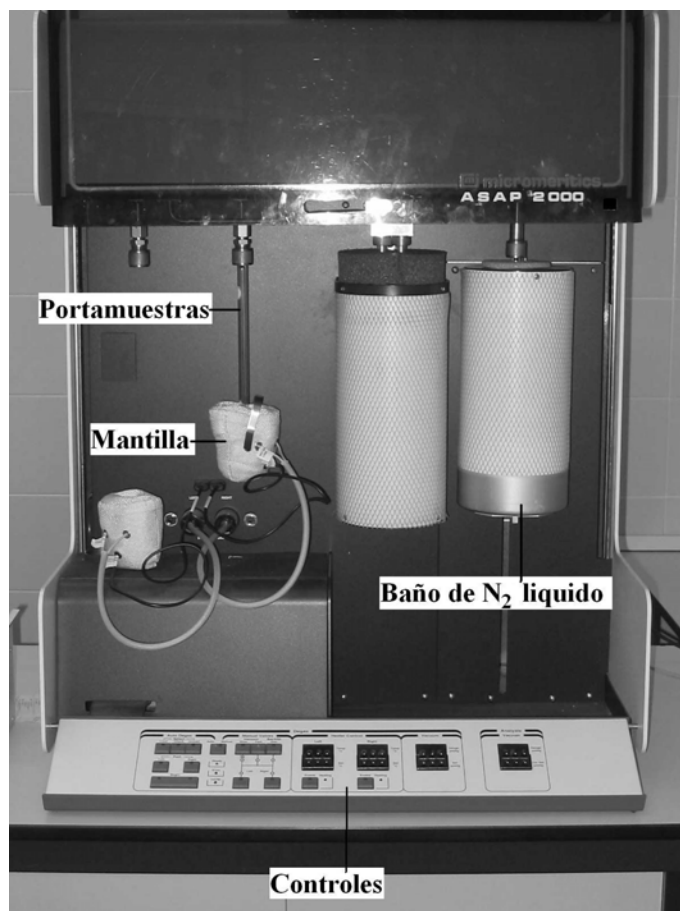


Figura 4.3. Equipo de fisisorción de N_2 , ASAP 2000 de Micromeritics.

La descripción de los métodos matemáticos aplicados a los datos obtenidos por la fisisorción de nitrógeno se presenta en el apéndice.

4.3.2 Difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos

Los rayos X difractados dan información estructural sobre la muestra, según sea el ángulo de incidencia del rayo. La difracción de rayos X permite determinar el ordenamiento de los poros (DRX de ángulos bajos) o identificar las fases cristalinas presentes (DRX de polvos) [30].

La caracterización de difracción de rayos X se fundamenta en la incidencia, con un determinado ángulo θ , de un haz de rayos X sobre una muestra plana. La intensidad de la radiación difractada resultante de la interacción del haz con el sólido es función de la distancia entre los planos cristalinos que configuran la estructura y del ángulo de difracción θ [30]. La forma en que se procedió en los experimentos consistió en realizar un barrido partiendo de ángulos bajos hasta ángulos altos. La radiación difractada es recogida por un detector y finalmente se obtiene un difractograma que proporciona información sobre los planos difractados, los cuales son característicos de cada fase cristalina.

Para identificar las diferentes fases cristalinas de las diferentes especies de tungsteno, se utilizaron los patrones de difracción contenidos en la base de datos JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies) de la ICDD (International Center for Diffraction Data), donde se muestran los ángulos de difracción, intensidades, espaciados reticulares e índices de Miller. Un ejemplo de estas fichas se encuentra en el apéndice, para las diferentes fases cristalinas obtenidas en los catalizadores con base en NiW.

La difracción de rayos X de ángulos bajos (DRX-ab) se utiliza para la determinación de la estructura a microescala o nanoescala de los sistemas de partículas en términos de parámetros tales como tamaño de partícula, forma y distribución. Los materiales pueden ser sólidos o líquidos.

En el caso que nos ocupa, la difracción de rayos X de ángulos bajos da información acerca de la periodicidad de la estructura porosa del soporte. En materiales mesoporosos como el SBA-15, debido a que hay un orden de largo

alcance originado por el arreglo regular de poros los hace susceptibles a ser caracterizados por DRX de ángulos bajos (fig. 4.4). Para definir las características geométricas de los sistemas mesoporosos a partir de la información obtenida por DRX de ángulos bajos, Fenelonov y col. [44] desarrollaron un cálculo matemático, el cual se utilizó para obtener los valores de espesor de pared (h_w) de los soportes y catalizadores preparados en este trabajo*, a partir de los valores de la distancia interplanar (d_{100}) y el parámetro de celda (a_0).

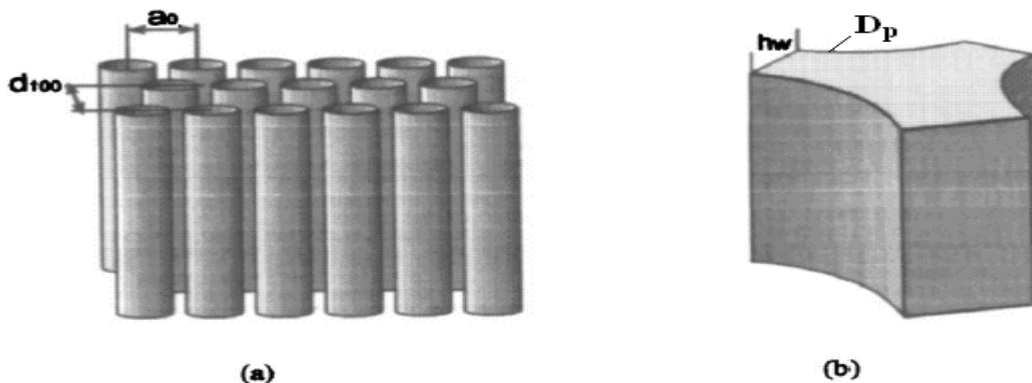


Figura 4.4. Representación esquemática de poros con arreglo hexagonal (a) y la celda unitaria de la fase sólida (b) [44].

Antes de efectuar el análisis de los catalizadores por difracción de rayos X de polvos y de ángulos bajos, se molieron los catalizadores en un mortero de ágata para tener una fase más homogénea.

La difracción de rayos X de polvos se corrió en un equipo SIEMENS D 5000 a 35 kV y 20 mA con una rejilla del detector de 0.1 mm mientras que en difracción de rayos X de ángulos bajos, se utilizó un difractómetro BRUKER D8 Advance a 40 kV y 30 mA con una rejilla de 0.002 mm. El barrido se realizó en un intervalo de 3° a 80° de 2θ en DRX-polvos y de 0.5° a 10° de 2θ para DRX-ab. En ambos casos se empleó una radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) con una rejilla de divergencia y de convergencia de 1mm.

* El ejemplo de cálculo de espesor de pared de los soportes y catalizadores se presenta en el apéndice.

4.3.3 Reducción a temperatura programada

El método de reducción a temperatura programada (TPR) fue propuesto por Robertson y col. en 1975. Un precursor catalítico en su estado oxidado es sometido a un incremento de temperatura programada mientras una mezcla de gases reductores fluye a través de la muestra (usualmente, hidrogeno diluido en algún gas inerte). La velocidad de reducción es continuamente medida por medio del monitoreo de la composición del gas a la salida del reactor [31].

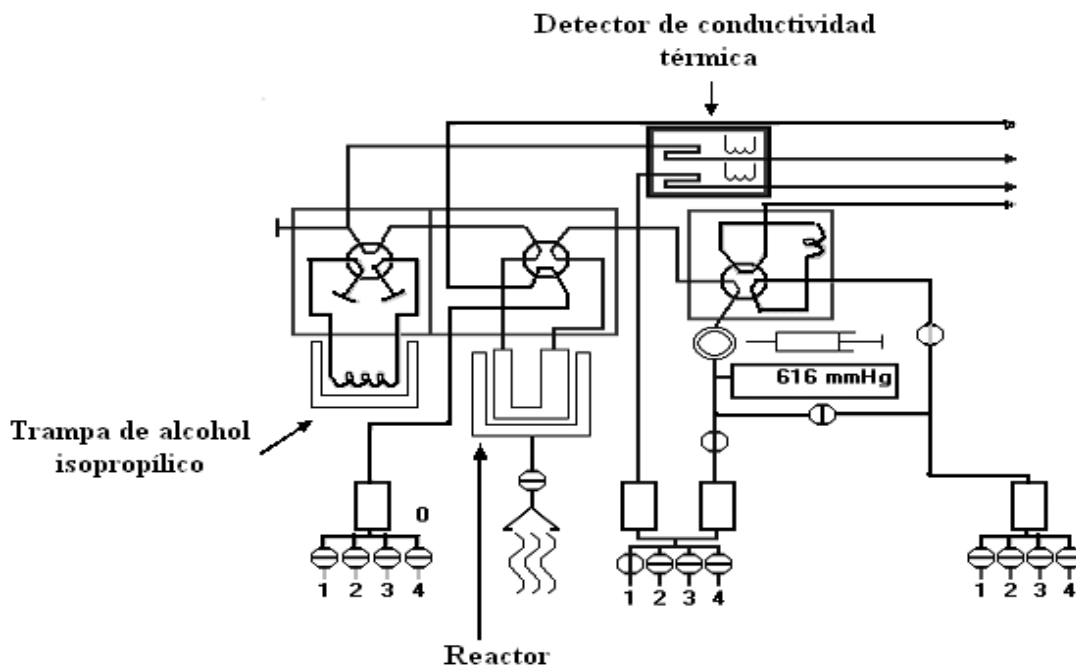


Figura 4.5. Esquema representativo del equipo de TPR.

En la figura 4.5 se muestra una representación esquemática de un equipo de TPR en donde la reacción es monitoreada por un detector de conductividad térmica. El detector de conductividad térmica consiste de dos filamentos metálicos colocados axialmente en el espacio donde la muestra será analizada. Uno de los filamentos está en contacto con la corriente del gas de referencia mientras que el segundo está en contacto con el gas por analizar.

La reducción a temperatura programada nos permite conocer el grado de reducción de las especies de WO_3 en el catalizador, información sobre las propiedades superficiales y la facilidad de activación.

Los catalizadores se calcinaron nuevamente a su respectiva temperatura de calcinación, para eliminar el agua adsorbida y posteriormente realizar la reducción.



Figura 4.6. Equipo de TPR, AutoChem II 2920.

En un reactor tubular de cuarzo se colocaron 0.03 g de catalizador, después se montó en el horno del equipo AutoChem II 2920 (fig. 4.6) para el calentamiento de la muestra, en el cual se hizo pasar un flujo de H_2 en Ar (10% vol. H_2) con un aumento de temperatura de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente hasta 1000°C para obtener la grafica del consumo de H_2 relacionado con la temperatura.

4.3.4 Microscopia electrónica de transmisión de alta resolución

Cuando interactúa un haz de electrones de alta energía con los átomos de un sólido se producen diferentes tipos de señales (fig. 4.7), las cuales pueden caracterizar al sólido. Para el proceso de microscopía electrónica de transmisión se emplean los electrones que experimentan dispersión elástica la cual no tiene una transferencia de energía al átomo y la dispersión inelástica que sí lleva a cabo una transferencia de energía. El microscopio electrónico de transmisión emplea estas dispersiones de los electrones para formar imágenes [31].

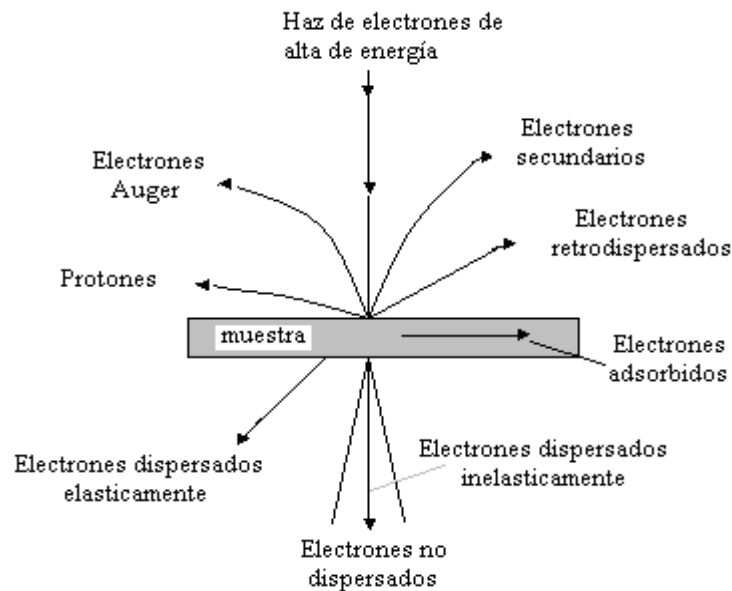


Figura 4.7. Señales generadas por la interacción de un haz de electrones de alta energía con un sólido [31].

Los electrones muestran características tanto de onda como de partícula. Cuando se atiende a su comportamiento ondulatorio se pueden observar variaciones tanto en la amplitud como en la fase de la onda al atravesar la muestra y ambos tipos de variación dan lugar al contraste en la imagen. En la microscopía electrónica de transmisión (TEM) se hace una distinción fundamental entre contraste de amplitud y contraste de fase. En contraste de amplitud se obtienen imágenes de campo claro o campo oscuro seleccionando mediante diafragmas o aperturas, el haz directo o los haces dispersados, respectivamente. Dentro del

contraste de amplitud existen dos tipos principales: contraste debido al grosor o masa de la muestra y el contraste debido a la difracción de los electrones.

La microscopía electrónica de alta resolución (HRTEM) es un método que permite la examinación a una menor escala de la fase activa en catalizadores para HDS, debido a que se basa en el uso de efectos de contraste. Debido a que los catalizadores para HDS están compuestos de una mezcla de fases oxidadas y sulfuradas, entre las que se encuentran MoS_2 y WS_2 que tienen capas estructurales, éstas pueden ser fácilmente observadas por HRTEM.

Para el análisis de los catalizadores por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución, primero se sulfuraron los catalizadores y se dispersaron en heptano para evitar su oxidación. Se colocó una gota de la suspensión sobre una rejilla con recubrimiento de carbón para posteriormente ser secada y analizada con el microscopio. El equipo que se utilizó fue un microscopio electrónico TEM 2010 JEOL a 200 kV con resolución de punto a punto de 1.9 Å.

En las micrografías de HRTEM se midió la longitud y número de capas de los cristales de WS_2 . Se intentó medir el mayor número posible de sulfuros en cada micrografía.

4.3.5 Espectroscopia de reflectancia difusa

En un metal los átomos se encuentran empacados muy cerca unos de otros de tal forma que los niveles energéticos de cada átomo se ven afectados por los de los átomos vecinos, lo cual da lugar a traslape de orbitales. La interacción entre dos orbitales atómicos conduce a la formación de un orbital molecular de enlace y otro de antienlace. Estos orbitales moleculares tienen energías tan parecidas que se describen en forma más adecuada como una "banda". Este conjunto de niveles tan cercanos en energía se conocen como *banda de valencia*. La parte superior de los niveles energéticos corresponde a los orbitales moleculares deslocalizados vacíos, que se forman por el traslape de los orbitales $3p$ del sólido. Este conjunto

de niveles vacíos cercanos energéticamente se llama *banda de conducción* [33,34].

Recientes estudios han caracterizado el tamaño promedio de partículas como óxidos metálicos o sulfuros, por medio de un análisis de la energía del espacio entre bandas, E_g , determinada en la zona de baja energía del espectro UV-Vis del material. La energía de borde de absorción (E_g), que se puede determinar a partir de los espectros de DRS de catalizadores de W, está relacionada con la dispersión de las especies de WO_3 , de tal manera que las especies más dispersas de WO_3 presentan una energía de borde mayor.

Un espectrómetro UV-Vis equipado con un accesorio de reflectancia difusa, el cual consiste en una esfera integradora que recolecta la radiación dispersada y la dirige al detector, proporciona una grafica de la función $F(R_\infty)$ contra longitud de onda (λ). La figura 4.8 ilustra la relación entre energía de borde y dispersión de las especies de WO_3 . En este trabajo, las posiciones de los bordes de absorción se obtuvieron mediante la grafica $[F(R) \times hv]^2$ vs. hv , como se muestra en el apéndice [33,34].

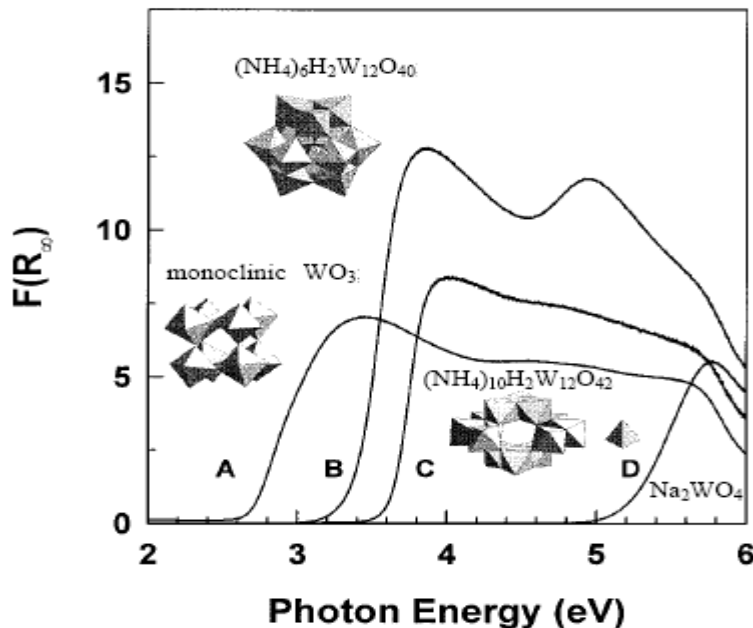


Figura 4.8. Relación de la energía de borde con la dispersión de WO_3 [34].

Previo a la caracterización de DRS los catalizadores se molieron en un mortero de ágata y posteriormente se colocaron en el portamuestras del espectrómetro.

Los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores se obtuvieron con el espectrómetro Cary 100 marca Varian, con una velocidad de barrido de 600 nm/min y en un intervalo de 200 nm a 800 nm.

4.4 Pruebas de actividad catalítica

4.4.1 Sulfuración del catalizador

Se colocaron 0.15 g de catalizador en un reactor tubular de vidrio en forma de U, éste se acoplo en un horno de manera que no hubo fugas, ubicando un termopar a la altura donde se encuentra el catalizador (fig. 4.9). El horno cuenta con una programación de tiempos y temperaturas descritos a continuación. Primero se hizo pasar un flujo de 20 ml/min de N_2 durante 15 min hasta llegar a 150 °C, después se aumentó la temperatura hasta 400 °C con una corriente de H_2S y H_2 (15% de H_2S) y un flujo de 15 ml/min, estas condiciones se dejaron durante 4 horas. Posteriormente disminuyó la temperatura y cuando llegó a 150 °C se cambió otra vez por el flujo de N_2 hasta llegar a la temperatura ambiente.

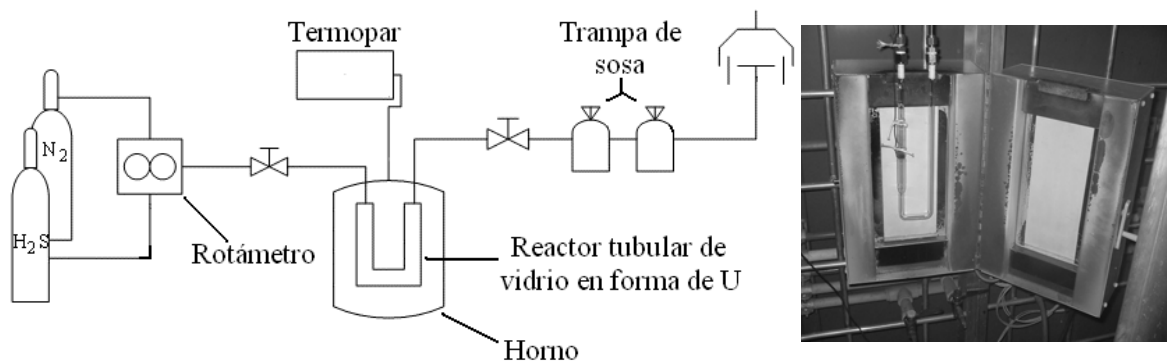


Figura 4.9. Esquema representativo del equipo de sulfuración.

4.4.2 Reacción de hidrodesulfuración (HDS) de 4,6-dimetildibenzotiofeno (4,6 -DMDBT)

La reacción de hidrodesulfuración se realizó en un reactor "Batch" (fig. 4.10) con 40 ml de una solución de 4,6-DMDBT en hexadecano de 500 ppm de azufre* y utilizando el catalizador previamente sulfurado. Después de poner la solución de 4,6-DMDBT y el catalizador sulfurado el reactor se cerró y se presurizó con H_2 a 500 psi, después se purgó y se volvió a presurizar con H_2 a 700 psi. El reactor se colocó en una base junto con un sistema refrigerante, una mantilla y agitación, de tal manera que las condiciones de reacción sean a una temperatura de 300 °C, 1000 psi de presión. Cuando la temperatura llegó a 300 °C se tomó la primera muestra y la reacción se monitoreó durante 8 horas tomando muestras cada hora y analizándolas por cromatografía de gases.

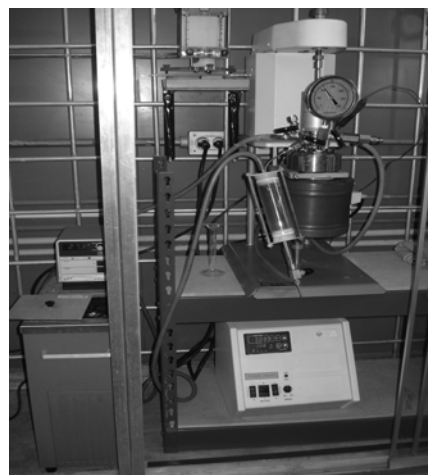
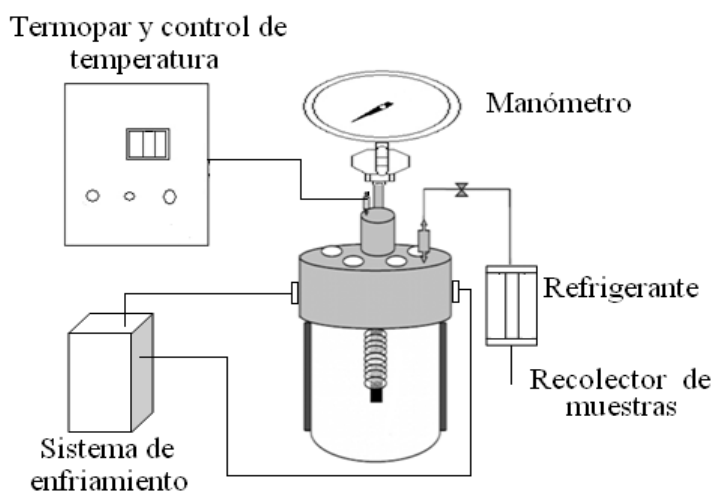


Figura 4.10. Esquema representativo del reactor batch para la reacción de HDS.

4.4.3 Cromatografía de gases

* El ejemplo de cálculo para la preparación del diesel sintético se muestra en el apéndice.

La cromatografía de gases es una técnica en la que la muestra se volatiliza y se inyecta en la cabeza de una columna cromatográfica. La elución se produce por el flujo de una fase móvil de gas inerte, el cual tiene como función transportar el analito a través de la columna. La cromatografía de gases se lleva a cabo en un equipo que consta de diversos componentes como el gas portador, el sistema de inyección de muestra, la columna (generalmente dentro de un horno), y el detector (fig. 4.12) [30].

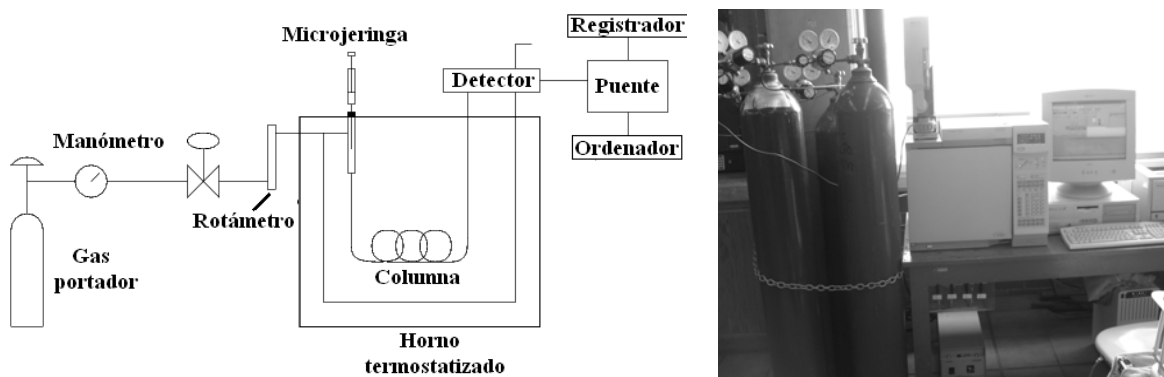


Figura 4.12. Esquema representativo de un equipo de cromatografía de gases.

Las muestras obtenidas de la reacción, se analizaron en un cromatógrafo de gases modelo “Agilent 6890 GC” con inyección automática y columna HP-1, para poder evaluar la actividad y selectividad de los catalizadores.

5. RESULTADOS

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las pruebas de caracterización efectuadas a los soportes y a los catalizadores NiW y NiPW, así como los resultados de las pruebas de actividad de los catalizadores en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

5.1 Fisisorción de N₂

5.1.1 Soportes

La diferencia en la cantidad de N₂ adsorbido en los soportes SBA-15 y γ -Al₂O₃ es significativamente grande, observándose que el soporte SBA-15 es el que mayor volumen de N₂ adsorbió (fig. 5.1). Esto se debe a la diferencia en área específica de estos soportes, siendo el SBA-15 un material de área elevada (975 m²/g) en comparación con la alúmina (179 m²/g).

Como ya se había mencionado en la parte experimental la forma de la isoterma varía, dependiendo del tamaño y la forma de poro. En ambos casos la isoterma tiene una forma característica para sólidos mesoporosos (tipo 4), donde a presiones relativas bajas, prevalece el proceso de la formación de la monocapa y a altas presiones relativas, la adsorción en mesoporos conduce a la formación de multicapas hasta que se lleva a cabo la condensación capilar [29].

La histéresis que presenta el SBA-15 corresponde al tipo H1, y es atribuida a la presencia de poros cilíndricos que tienen distintos diámetros internos o a diferencias en el comportamiento de adsorción y desorción de poros cilíndricos casi regulares [29].

El ciclo de histéresis que se observa en el soporte de alúmina es del tipo H2 y se atribuye a la presencia de espacios vacíos entre las partículas no porosas [29].

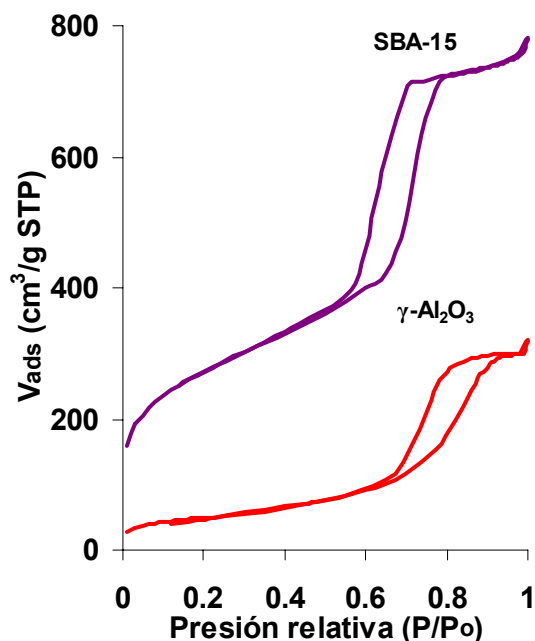


Figura 5.1. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 para los soportes

5.1.2 Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 5.2 se muestran las isotermas de adsorción-desorción para los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA, donde se observa que los catalizadores NiPW/SBA presentaron un mayor volumen de N_2 adsorbido en comparación con los catalizadores NiW/SBA. Esto sugiere que la dispersión de las especies de Ni y W es mejor cuando se utiliza el heteropoliácido como precursor, evitando el taponamiento de poros que provoca una disminución en el área específica adicional a la esperada por un aumento en la densidad del material. Ambas series de catalizadores presentan la característica que a una temperatura de calcinación de $650\text{ }^\circ\text{C}$ se presenta el menor volumen de N_2 adsorbido. Lo anterior puede atribuirse a la formación de aglomerados de WO_3 por el aumento de temperatura.

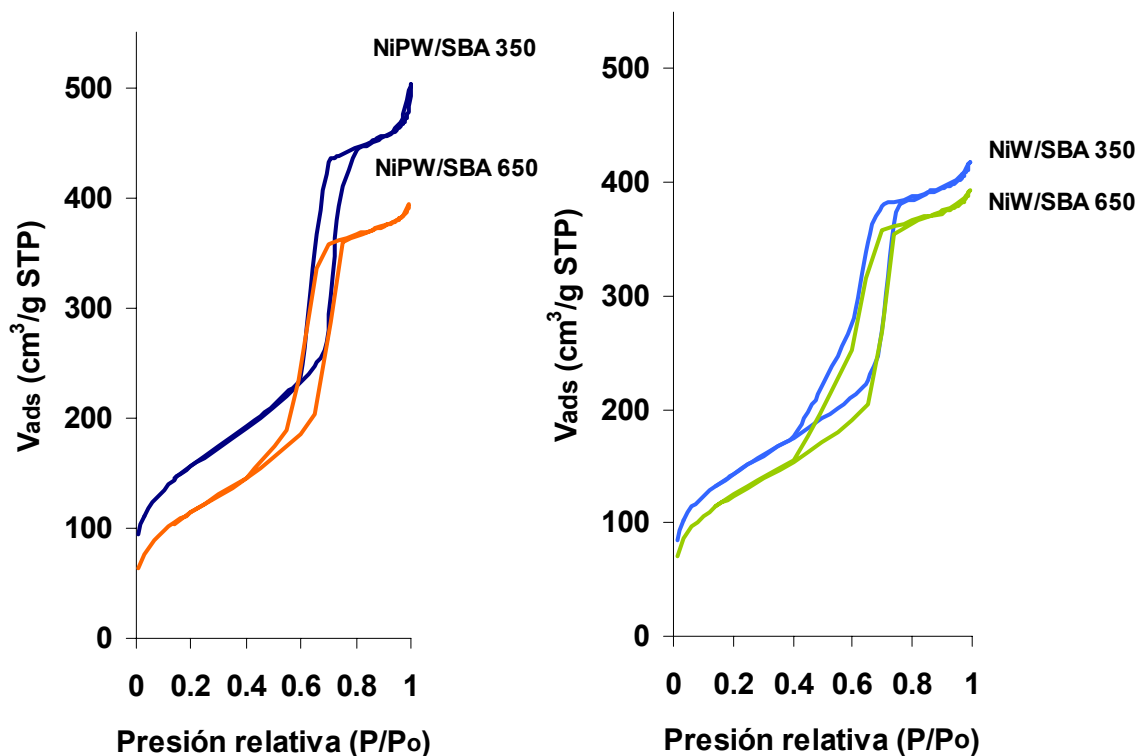


Figura 5.2. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores soportados en SBA-15 calcinados a diferentes temperaturas.

5.1.3 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

La figura 5.3 presenta las isothermas de adsorción y desorción de N_2 en los catalizadores $\text{NiPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ y $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, donde éstos muestran volúmenes de N_2 adsorbido similares. Al igual que en los catalizadores soportados en SBA-15, los catalizadores calcinados a $650\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron la menor cantidad de N_2 adsorbido. Sin embargo, esta diferencia es menos significativa.

Todas las isothermas del soporte y los catalizadores, presentan las mismas características lo cual indica que la estructura porosa inicial del soporte se mantiene constante aun cuando se incorporaron los óxidos de W y Ni.

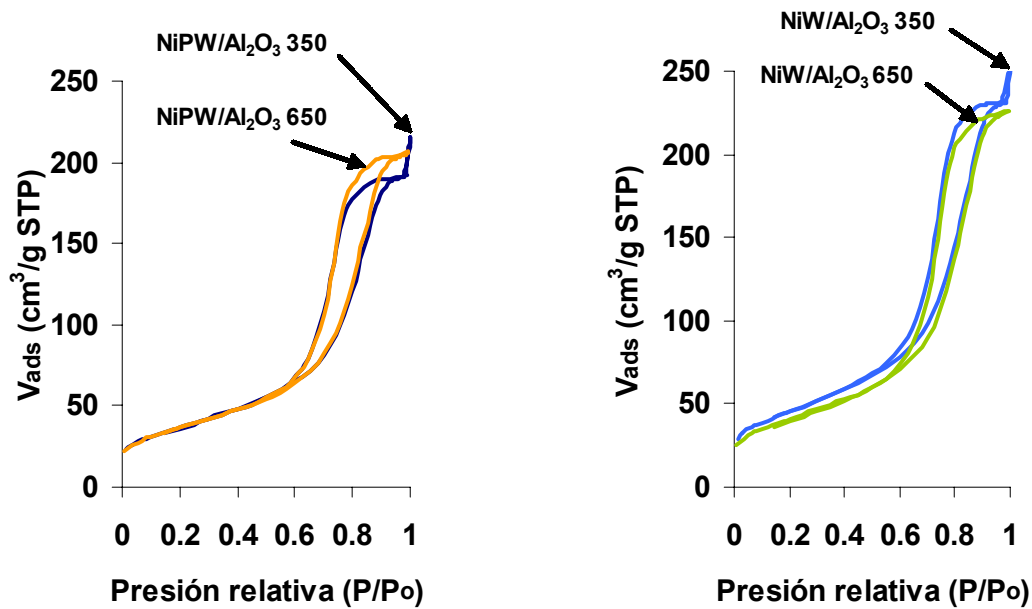


Figura 5.3. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ calcinados a diferentes temperaturas.

Al realizar una comparación de las propiedades texturales entre las dos series de catalizadores (tablas 5.1 y 5.2), se puede observar que el soporte SBA-15 tiene las mejores características; mayor área específica y mayor volumen de poro que el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Las propiedades se ven afectadas cuando se incorporan los óxidos de Ni y W y también dependen de la temperatura de calcinación. Sin embargo, los catalizadores soportados en SBA-15 presentan mejores propiedades texturales que los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al comparar los catalizadores de acuerdo al precursor utilizado, se observa que los catalizadores NiPW/SBA tienen mejores propiedades texturales que los catalizadores NiW/SBA. Lo anterior puede deberse a que se obtiene una mayor dispersión con el ácido como precursor que con la sal tradicional. En el caso del soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ las propiedades texturales de los catalizadores preparados con sal tradicional son ligeramente mejores que los que los obtenidos a partir del HPA.

Tabla 5.1. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en SBA-15.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	V_{μ} (cm ³ /g)	D_p (Å)	h_w (Å)
SBA-15	975	186	1.171	0.075	80	29
NiPW/SBA 350	556	111	0.731	0.046	74	32
NiPW/SBA 650	417	26	0.598	0.006	77	27
NiW/SBA 350	513	87	0.635	0.035	74	32
NiW/SBA 650	447	52	0.599	0.018	76	28

S_{BET} : Área específica de BET, S_{μ} : Área de microporos, V_p : Volumen de poros, V_{μ} : Volumen de microporos, D_p : Diámetro de poros de adsorción, h_w : Espesor de pared.

Tabla 5.2. Propiedades texturales de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃.

Muestra	S_{BET} (m ² /g)	S_{μ} (m ² /g)	V_p (cm ³ /g)	D_p (Å)
Al ₂ O ₃	179	4	0.463	122
NiPW/Al ₂ O ₃ 350	133	7	0.296	109
NiPW/Al ₂ O ₃ 650	133	6	0.317	109
NiW/Al ₂ O ₃ 350	163	11	0.387	122
NiW/Al ₂ O ₃ 650	148	10	0.348	109

El aumento de la temperatura de calcinación del catalizador de 350 a 650 °C produjo una disminución en el área BET, volumen de poro, propiedades de microporos y espesor de pared de los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA.

En los catalizadores NiPW/Al₂O₃, no se presentó un efecto significativo de la temperatura de calcinación sobre las propiedades texturales, ya que los valores son muy similares, mientras que los catalizadores NiW/Al₂O₃ se observa una ligera disminución en todas las propiedades texturales por pasar a una temperatura de calcinación de 650 °C.

5.2 Difracción de Rayos X de ángulos bajos (DRX a.b.)

Las figuras 5.4 y 5.5 muestran los difractogramas de rayos X del soporte SBA-15 y sus correspondientes catalizadores. Se observa que el soporte SBA-15 presentó tres señales propias de un material con un arreglo regular de poros, correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Dichas reflexiones están asociadas a una simetría de poros hexagonal $p6mm$ correspondiente al SBA-15 [22].

Los catalizadores W/SBA y HPW/SBA calcinados a 350 °C presentaron señales definidas, indicando que al adicionar las fases de W no se pierde el arreglo de largo alcance presente en el soporte del SBA-15 (fig. 5.4) y encontrando que hay una diferencia muy pequeña entre los catalizadores promovidos y los no promovidos.

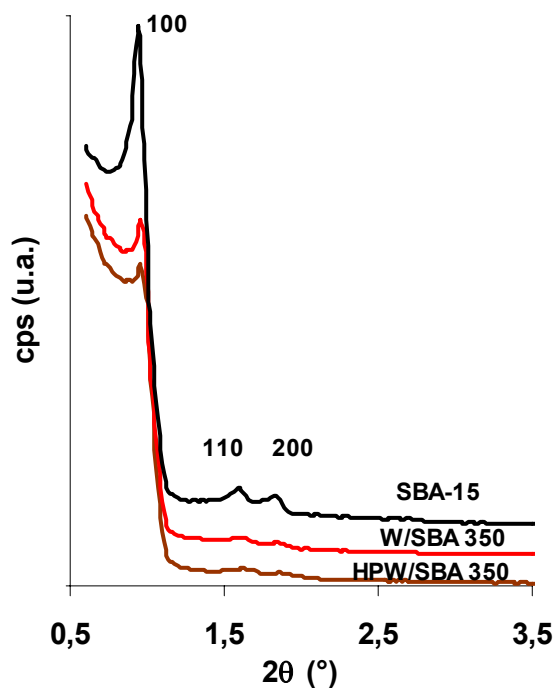


Figura 5.4. Difractogramas de rayos X de a.b. de los catalizadores no promovidos, soportados en SBA-15.

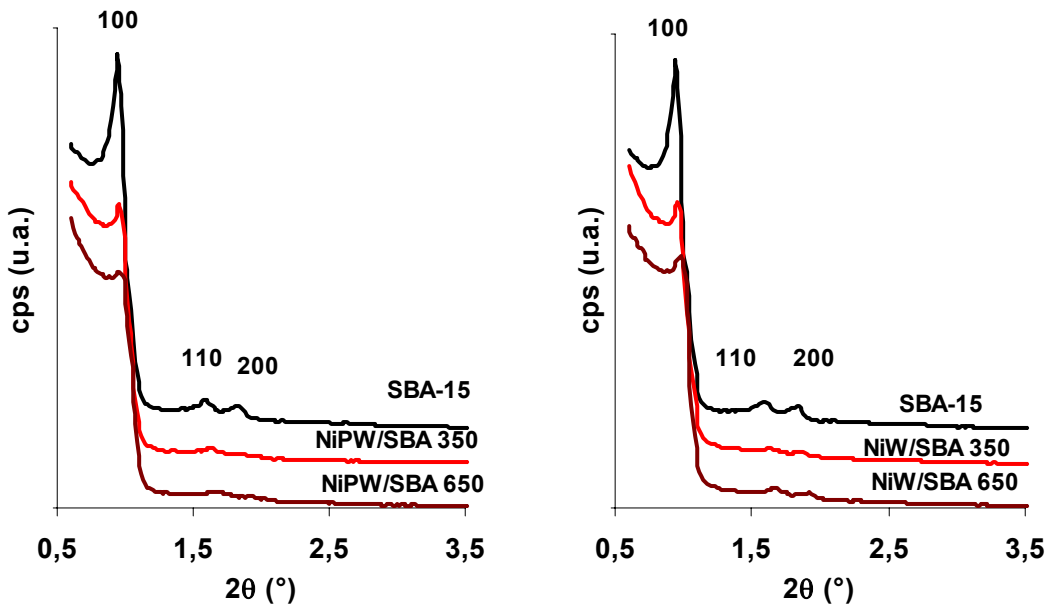


Figura 5.5. Difractogramas de rayos X de a.b. de los catalizadores promovidos con Ni soportados en SBA-15.

Los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA conservaron las señales características de las reflexiones del SBA-15, mostrando que el arreglo de poros se mantiene. Al aumentar la temperatura de calcinación de 350 a 650 °C en estos catalizadores se obtuvo una señal menos intensa, lo que muestra cierta pérdida en el orden de largo alcance de los poros del SBA-15 (fig. 5.5).

5.3 Difracción de Rayos X de polvos (DRX de polvos)

5.3.1 Catalizadores soportados en SBA-15

La figura 5.6 muestra los difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en SBA-15 a las diferentes temperaturas de calcinación.

El difractograma correspondiente al catalizador NiPW/SBA 650 muestra señales (●) que indican la formación de WO_3 cristalino, en su forma ortorrómbica (JCPDS tarjeta 20-1324, apéndice). Lo anterior se debe a que el ácido

fosfotúngstico comienza a descomponerse alrededor de 465 °C, dando lugar a WO_3 , que a medida que aumenta la temperatura aumenta el tamaño de aglomerados cristalinos. El catalizador NiPW/SBA 350 no presenta fases cristalinas, mostrando que las especies presentes son relativamente pequeñas.

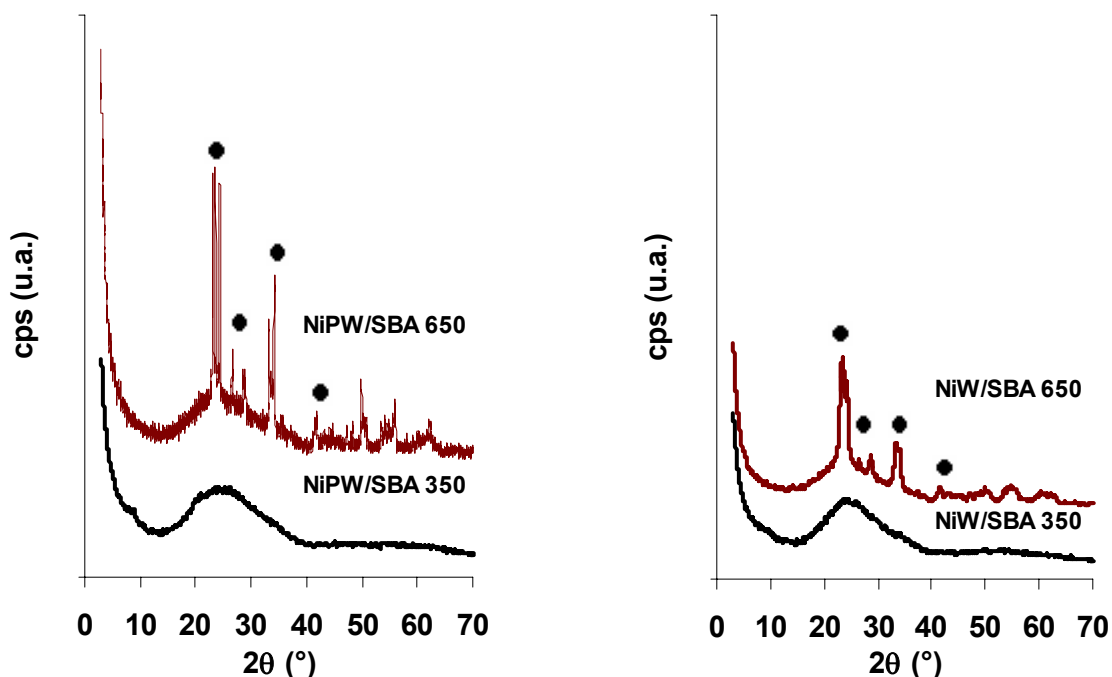


Figura 5.6. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en SBA-15.

En los catalizadores soportados en SBA-15 obtenidos a partir de una sal convencional, se observa nuevamente que a una temperatura de calcinación de 650 °C se presentan señales (●) de WO_3 cristalino, en su forma ortorrómbica (JCPDS tarjeta 20-1324, apéndice). En el caso del catalizador NiW/SBA 350 no aparecen fases cristalinas, por lo que se puede decir que los óxidos del precursor y promotor están dispersos en el soporte. En ambas series de catalizadores, si la temperatura de calcinación es superior a 350 °C, favorece a la formación de la fase cristalina de WO_3 .

5.3.2 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃

En la figura 5.7 se muestran los resultados de DRX de polvos para catalizadores NiPW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃, donde sólo se observa la señal (*) del soporte γ -Al₂O₃ (JCPDS tarjeta 29-63) independientemente de la temperatura de calcinación utilizada. Este resultado indica que la γ -Al₂O₃ dispersa mejor que SBA-15 las fases cristalinas de WO₃ debido a una interacción fuerte entre las especies metálicas depositadas y el soporte.

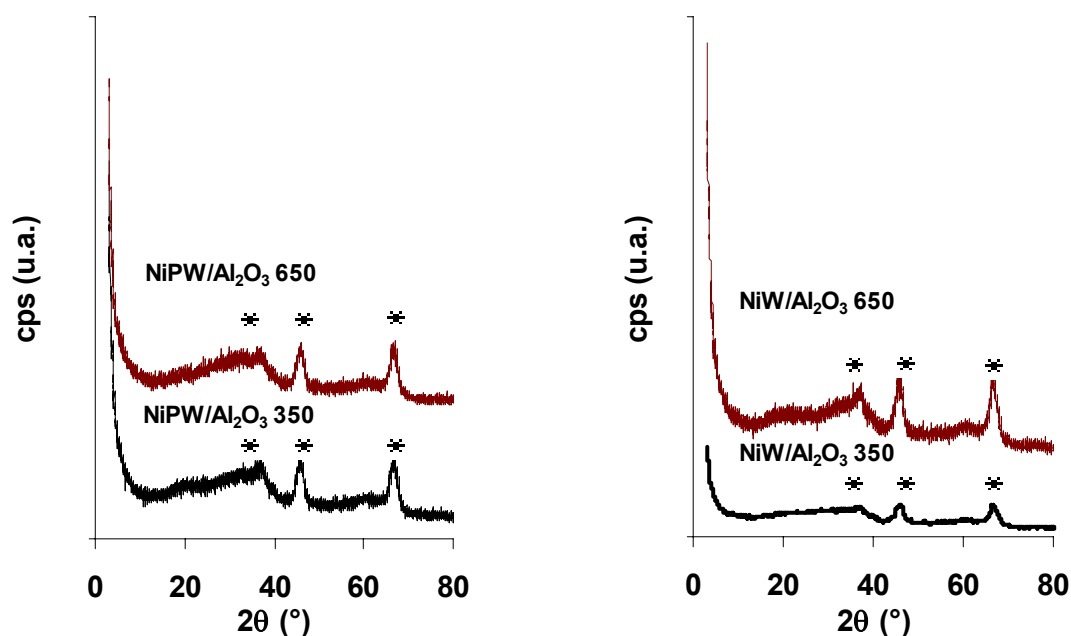


Figura 5.7. Difractogramas de rayos X de polvos de los catalizadores soportados en alúmina.

5.4 Reducción a temperatura programada (TPR)

La caracterización por TPR nos da una idea de la facilidad con la cual el catalizador puede sulfurarse y se relaciona con el grado de aglomeración del óxido precursor.

De acuerdo a la literatura el óxido de tungsteno puro presenta tres picos de reducción, el primero alrededor de 540 °C ($WO_3 \rightarrow WO_{3-x}$) donde $0 < x < 3$ y pueden ser una variedad de subóxidos, un pico agudo en 775 °C ($WO_{3-x} \rightarrow WO_2$) y un pico a temperaturas superiores a 800 °C ($WO_2 \rightarrow W^0$) [35, 36].

5.4.1 Catalizadores soportados en SBA-15

Los perfiles de TPR para los catalizadores no promovidos, presentan una sola señal alrededor de 620 °C, que corresponde a la primera etapa de reducción de especies de WO_3 en coordinación octaédrica que se encuentran aglomeradas (fig. 5.8). También se observa un consumo de H_2 a temperaturas mayores a 700 °C, lo cual indica la presencia de especies más aglomeradas. Debido a que la reducción de estos catalizadores se obtiene a altas temperaturas, se espera que su actividad catalítica sea baja por que la temperatura de activación (400 °C) es menor a la que requieren.

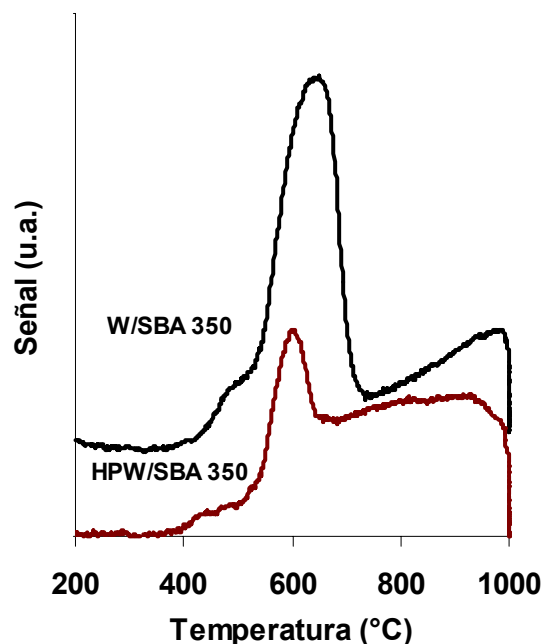


Figura 5.8. Termogramas de reducción de los catalizadores no promovidos, soportados en SBA-15.

En los catalizadores NiPW/SBA se observan dos señales, con máximos en 590°C y 705°C que pueden atribuirse a la primera y segunda etapa de reducción del WO_3 cristalino. El catalizador NiPW/SBA 350 muestra un desplazamiento de las señales hacia temperaturas menores, por lo que puede decirse que es más fácil de sulfurar por que presenta especies menos aglomeradas.

En la figura 5.9 los catalizadores NiW/SBA presentan señales con máximos en 580 y 700°C que se pueden atribuir a la primera y segunda etapa de reducción de WO_3 cristalino. Se observa que los catalizadores de la serie NiW presentan un gran número de señales que indican la presencia de muchas especies distintas, es decir, una distribución heterogénea del precursor en el estado oxidado.

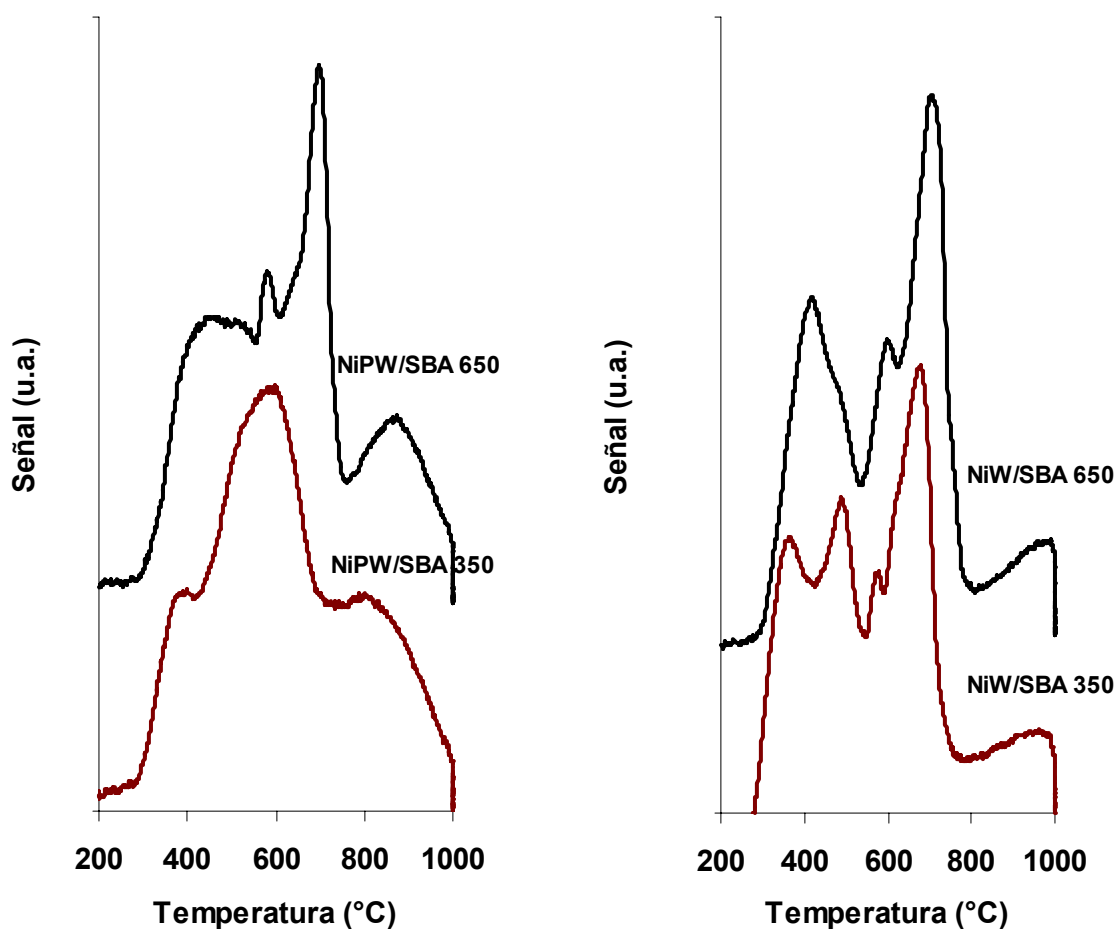


Figura 5.9. Termogramas de reducción de los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA.

En cuanto a la temperatura de calcinación, se observa que en ambas series, aumentan las señales de reducción a temperaturas más altas (700, 800 °C) cuando los catalizadores son calcinados a 650 °C debido a la aglomeración de especies de WO_3 en el precursor oxidado.

5.4.2 Catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

En la figura 5.10 se observan señales con máximos en 550, 750, y 920 °C para los catalizadores $\text{NiW}/\text{Al}_2\text{O}_3$, las cuales se pueden atribuir a la primera, segunda y tercera etapa de reducción de especies aglomeradas de WO_x .

Los termogramas de reducción de los catalizadores soportados en alúmina presentan un comportamiento similar para ambos precursores, indicando que la naturaleza de las especies en este soporte es similar, a pesar de las diferencias en el tipo de precursor. Sin embargo, se logra apreciar que las señales de los catalizadores NiPW aparecen a temperaturas ligeramente más bajas.

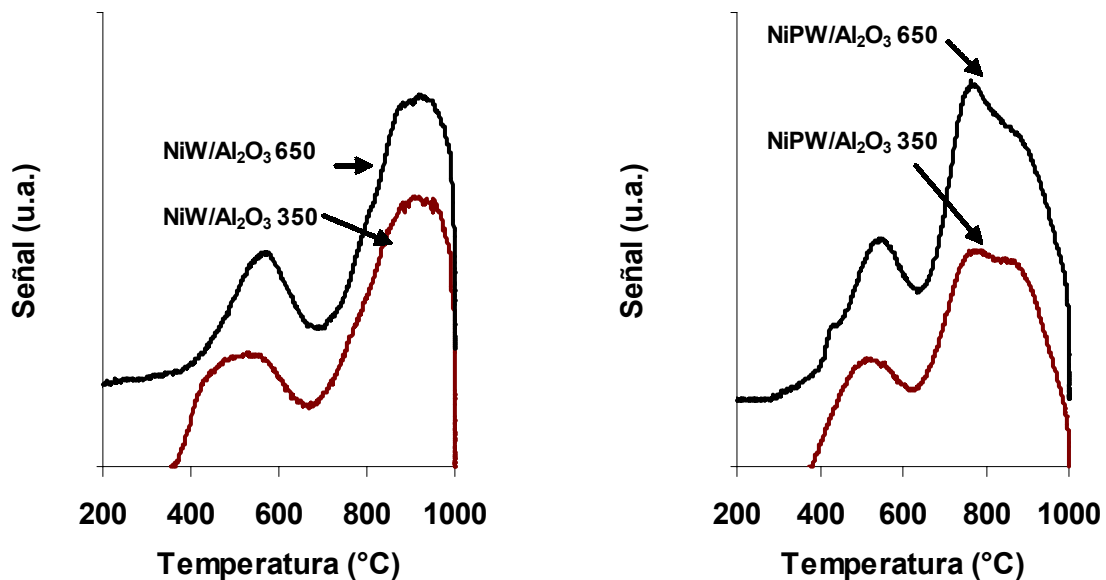


Figura 5.10. Termogramas de reducción de los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

5.5 Espectroscopia de reflectancia difusa (DRS)

5.5.1 Catalizadores soportados en SBA-15

El espectro de ácido fosfotúngstico puro está constituido por un conjunto de señales en la región de 250-270 nm, mismas que son características de los heteropoliácidos [27]. Una vez que se incorpora el ácido al soporte (fig. 5.11), se observa que los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores HPW/SBA presentan una señal en 270 nm, que corresponde al espectro del ácido fosfotúngstico disperso en un soporte y un borde de absorción alrededor de 400 nm, para la muestra calcinada a 350 °C, el cual también es característico del HPA. El borde de absorción se corre a mayores longitudes de onda cuando la muestra se calcina a 650 °C, lo cual indica que coexisten especies del ácido con óxido de tungsteno proveniente de la descomposición térmica de la unidad de Keggin.

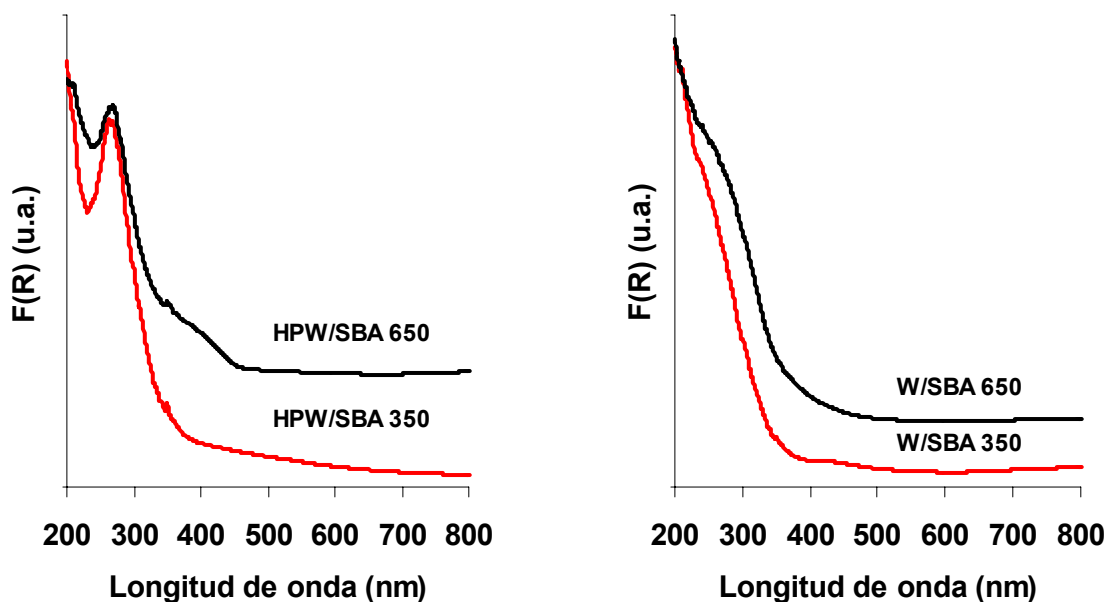


Figura 5.11. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores no promovidos soportados en SBA-15.

Las señales correspondientes a la presencia de WO_3 octaédrico aparecen en 250 y 340 nm y el WO_3 tetraédrico en 275 nm. La señal que aparece en 270 nm para los catalizadores NiW puede deberse a la presencia de ambas especies.

Tabla 5.3. Energía de borde de los catalizadores soportados en SBA-15 sin promotor.

Catalizador	E_g (eV)	Catalizador	E_g (eV)
W/SBA 350	3.6	HPW/SBA 350	4.0
W/SBA 650	3.8	HPW/SBA 650	4.0

En lo que respecta a la energía del borde de absorción (E_g), los catalizadores HPW/SBA mostraron un valor mayor que los catalizadores W/SBA, lo cual indica que los primeros tienen un tamaño de partícula menor. En ambos casos se tienen especies de WO_3 relativamente dispersas, si se compara con la energía de borde del WO_3 puro (2.5 eV).

Cuando se incorpora el Ni a los catalizadores, se presenta un corrimiento de la señal a una longitud de onda menor (fig.5.12), mientras que la energía de borde aumenta ligeramente (tabla 5.4). En los espectros de reflectancia difusa de los catalizadores NiPW/SBA se observa más claramente cómo al incorporar el Ni en los catalizadores HPW/SBA se dispersan las fases de WO_3 , debido al corrimiento de la señal, mientras que en los catalizadores NiW/SBA el corrimiento de la señal es menos evidente.

Los catalizadores promovidos con Ni presentaron una energía del borde de absorción mayor a los catalizadores no promovidos, con lo que se puede decir que el Ni favorece una disminución en el tamaño de la partícula y una mayor dispersión de la fase de óxido de W. Al comparar los catalizadores NiPW y NiW, los primeros presentan un tamaño de partícula menor.

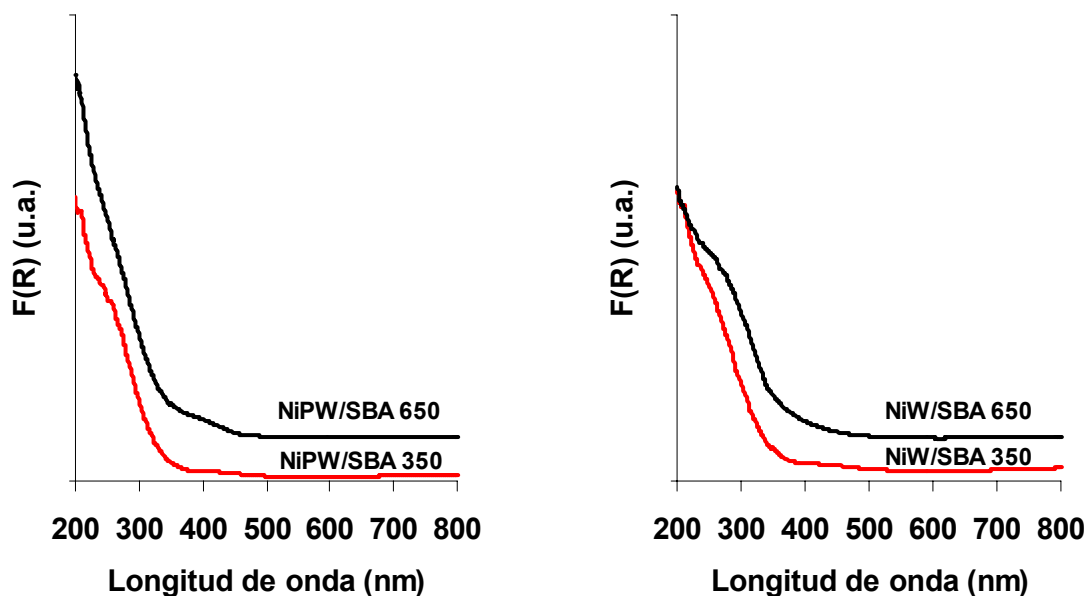


Figura 5.12. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores promovidos y soportados en SBA-15.

En los catalizadores NiW/SBA y NiPW/SBA la energía de borde disminuye cuando aumenta la temperatura de calcinación, esto significa que hay un tamaño de partícula menor a una temperatura de calcinación de 350 °C.

Tabla 5.4. Energía de borde de los catalizadores promovidos y soportados en SBA-15.

Catalizador	E_g (eV)	Catalizador	E_g (eV)
NiW/SBA 350	4.1	NiPW/SBA 350	4.2
NiW/SBA 650	3.9	NiPW/SBA 650	4.0

5.5.2 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃

Los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ preparados utilizando H₃PW₁₂O₄₀ como precursor presentan una señal más ancha que los catalizadores soportados en SBA-15, que puede corresponder tanto al heteropoliácido como a distintas

especies de óxido de tungsteno (fig. 5.13). Cuando se incorpora Ni no se observa un corrimiento de la señal hacia longitudes de onda menores (fig. 5.14).

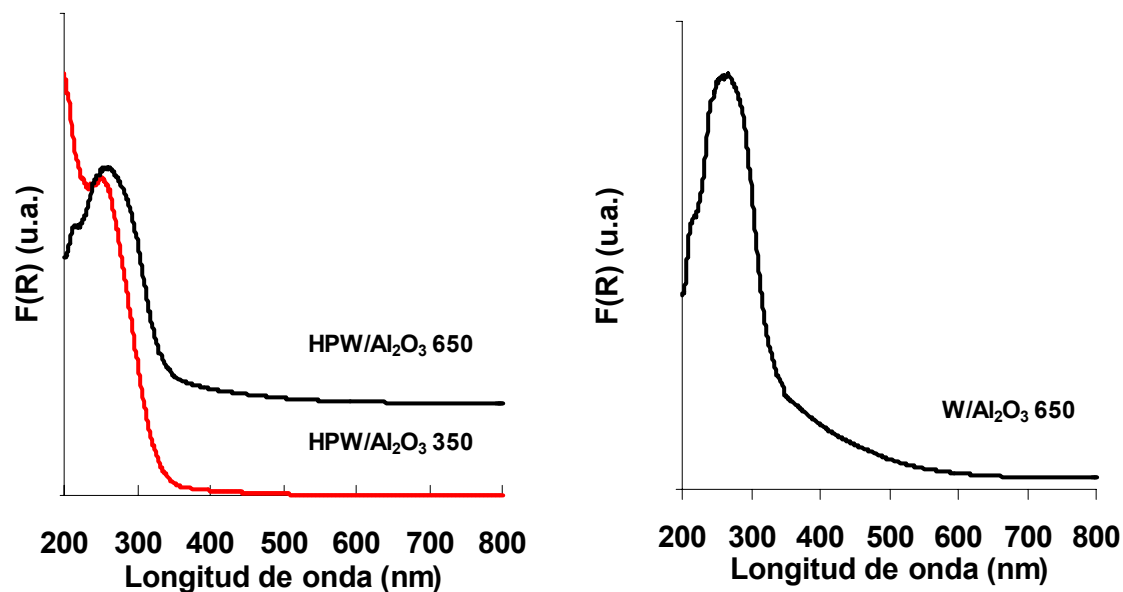


Figura 5.13. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores no promovidos soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

En la fig. 5.13 se presenta el espectro del catalizador $\text{W/Al}_2\text{O}_3$ 650. Este catalizador muestra una señal en 270 nm y resulta más intensa en comparación con los catalizadores soportados en SBA-15 (fig 5.14).

En los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ al parecer no hay grandes cambios de E_g al cambiar la temperatura de calcinación o al adicionar níquel debido a una interacción muy fuerte con el soporte $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

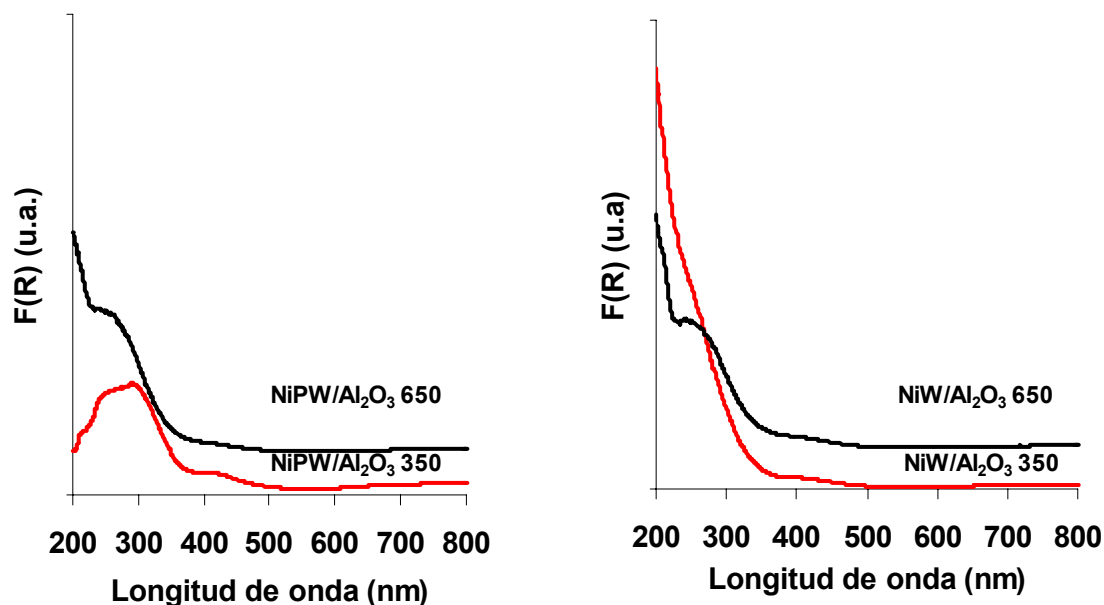


Figura 5.14. Espectros de reflectancia difusa UV-Vis de los catalizadores promovidos con Ni soportados en γ - Al_2O_3 .

5.6 Microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM)

5.6.1 Catalizadores soportados en SBA-15

En la figura 5.15 se presenta la micrografía del catalizador NiPW/SBA 350, donde se pueden ver características morfológicas de los cristales WS_2 , como son longitud y número de capas. Las líneas oscuras que se aprecian en la imagen corresponden a las capas de los átomos de W que se encuentra entre dos capas de S. La naturaleza de estos cristales se confirma al medir la distancia interplanar (d_{100}) y compararla con el valor reportado en la literatura, el cual es 6.2 Å (JCPDS tarjetas 8-237, apéndice).

Para obtener la distribución de cristales de acuerdo a su grado de apilamiento y tamaño se contaron alrededor de 300 cristales por muestra, provenientes de distintas regiones del catalizador.

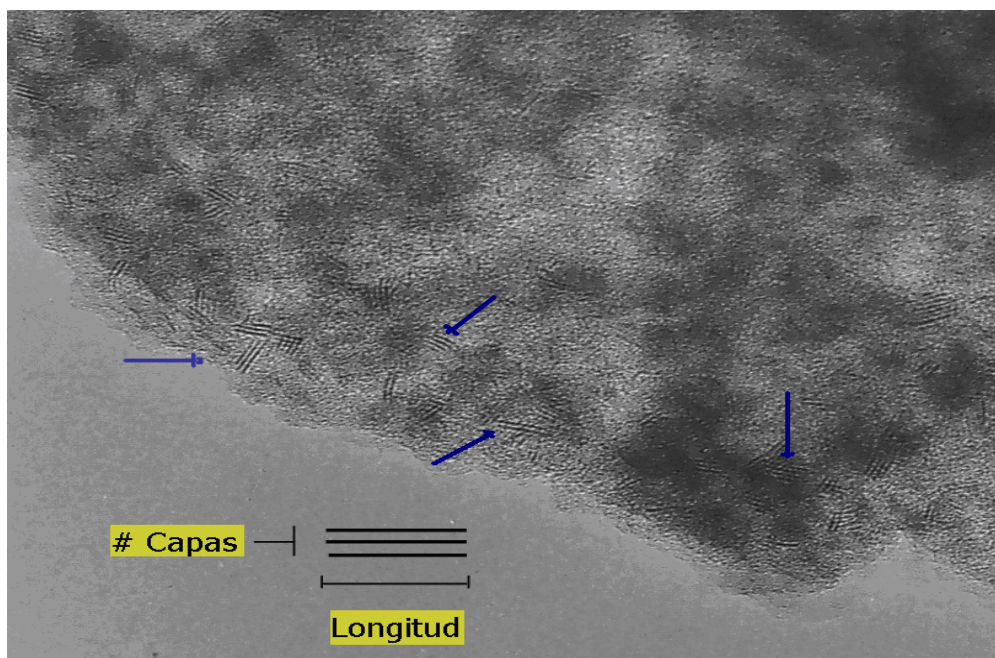


Figura 5.15. Micrografía del catalizador sulfurado NiPW/SBA 350.

Tabla 5.5. Promedios de la distribución de apilamiento y tamaño de cristales WS_2 en diferentes catalizadores sulfurados.

Catalizador	#Capas	Longitud (Å)
NiW/SBA 350	4.3	43
NiW/SBA 650	4.6	46
NiPW/SBA 350	3.0	36
NiPW/SBA 650	3.6	38

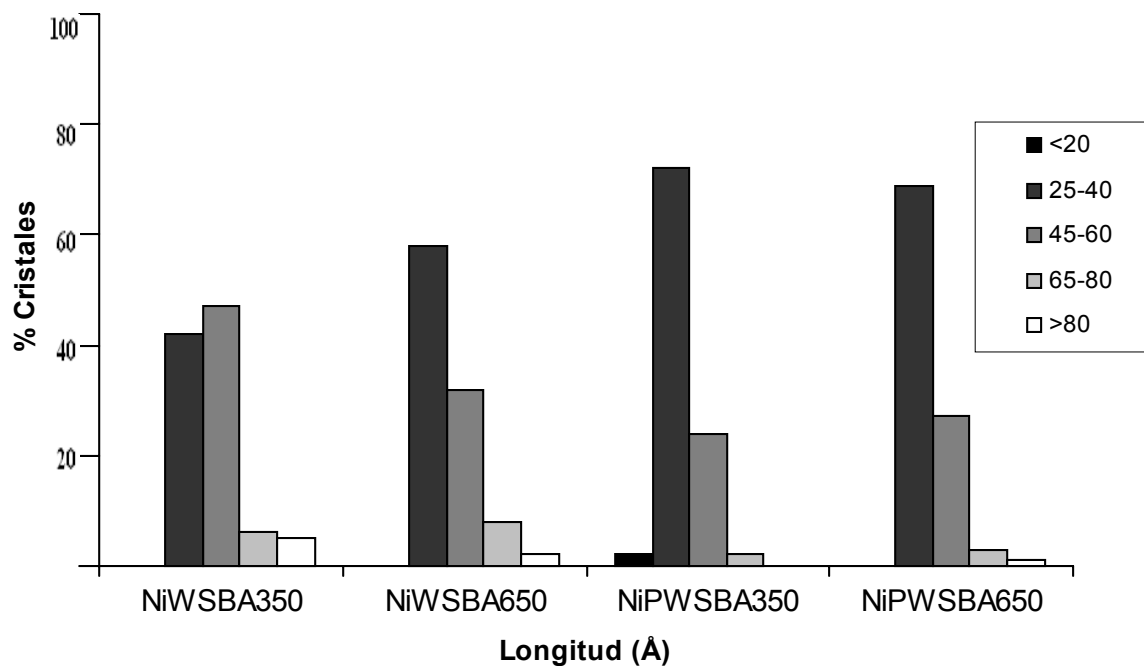


Figura 5.16. Distribución de longitud para los cristales WS₂ de los catalizadores soportados en SBA-15.

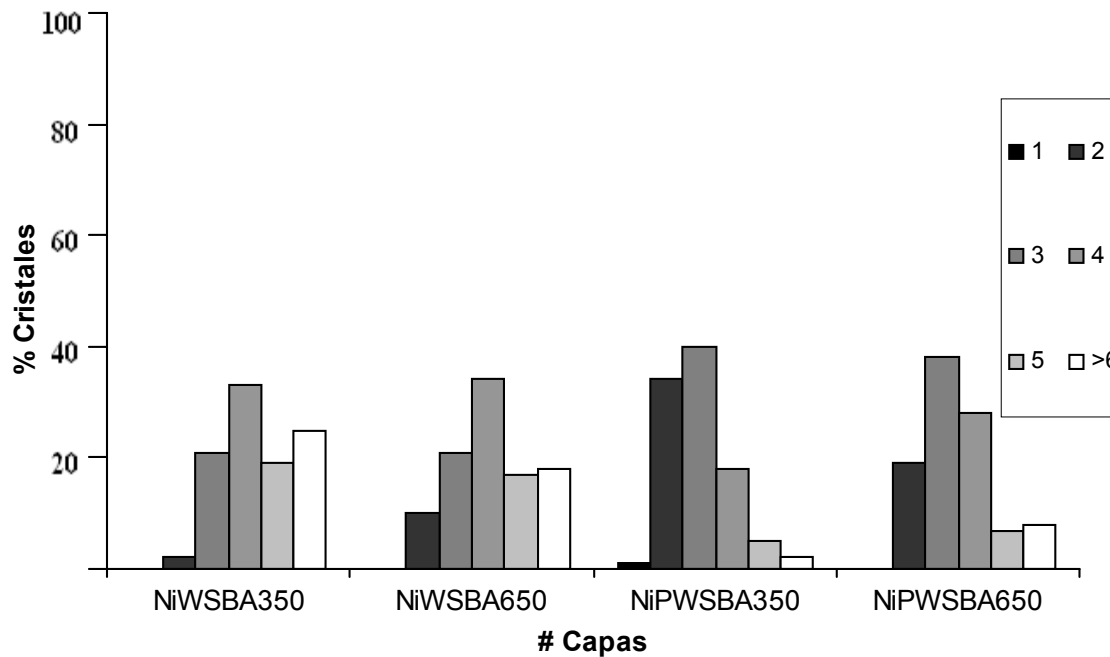


Figura 5.17. Distribución de grado de apilamiento para los cristales WS₂ de los catalizadores soportados en SBA-15.

En la figura 5.16 se observa que los catalizadores NiW/SBA contienen cristales de WS_2 de mayor tamaño que los catalizadores respectivos NiPW/SBA. Además la distribución de los cristales en el caso de los catalizadores convencionales es mucho más heterogénea que en la serie NiPW, encontrando cristales desde 2 hasta 8 capas y longitudes mayores a 80 Å. El tamaño de los cristales se ve afectado por el aumento de la temperatura de calcinación para ambas series de catalizadores.

5.6.2 Catalizadores soportados en $\gamma-Al_2O_3$

La distribución de longitud y grado de apilamiento de los cristales WS_2 de los catalizadores soportados en $\gamma-Al_2O_3$ se muestran en las figuras 5.18 y 5.19. Ambas series de catalizadores (NiW y NiPW) presentan características similares entre sí. Lo anterior puede deberse a que al soportar el ácido en alúmina se produce la destrucción de la estructura de Keggin a temperatura más baja, lo cual hace que ambos precursores (heteropoliácido y sal convencional) se comporten de manera similar.

Se observa que con el soporte de alúmina se obtienen cristales de menor número de capas pero en general con una longitud mayor que con el SBA-15. Esto puede deberse a que la interacción del soporte con las fases de Ni y W es más fuerte con $\gamma-Al_2O_3$ que con la sílice, promoviendo la formación de cristales de WS_2 de pocas capas.

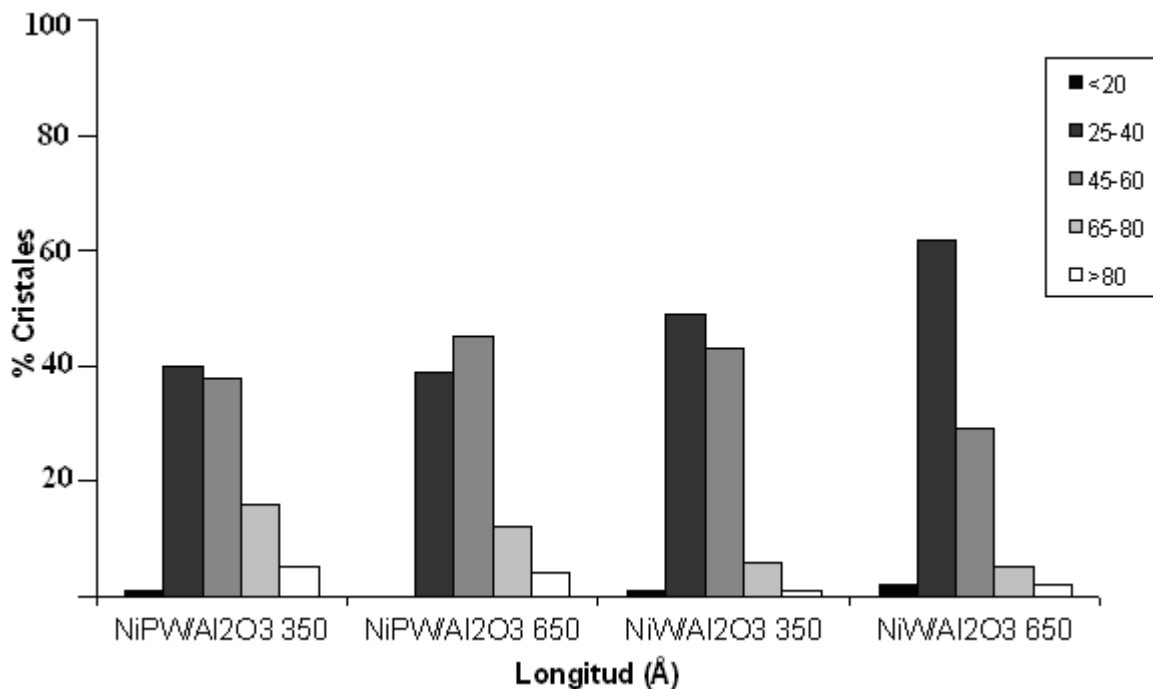


Figura 5.18. Distribución de longitud para los cristales WS₂ de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃.

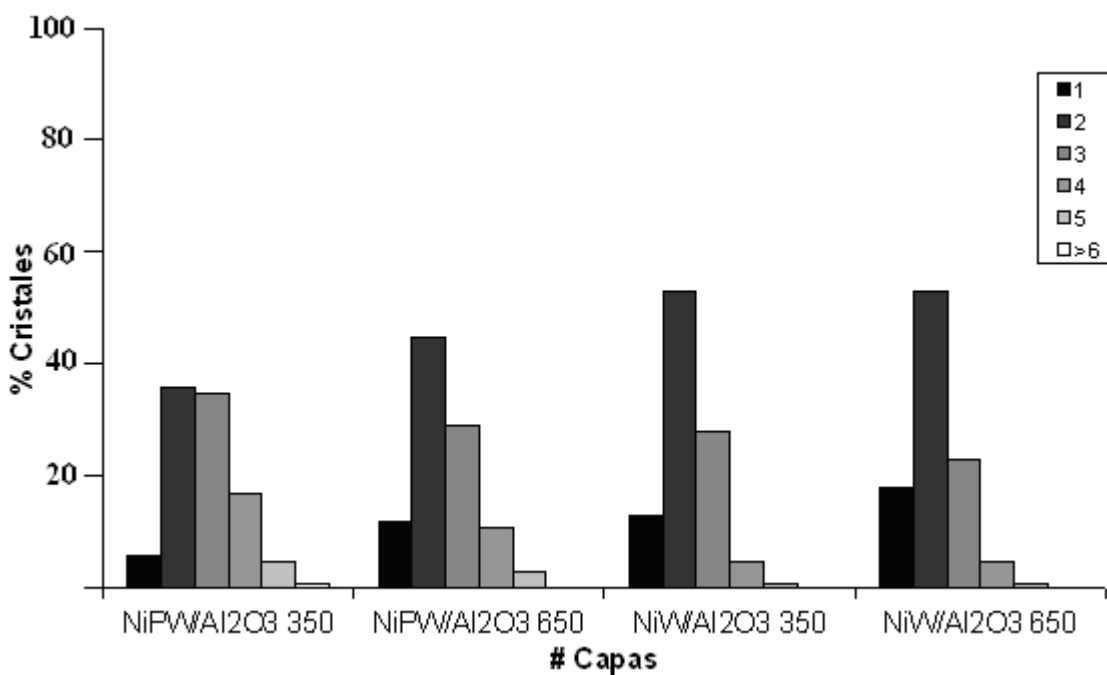


Figura 5.19. Distribución de grado de apilamiento para los cristales WS₂ de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃.

Tabla 5.6. Promedios de la distribución de apilamiento y tamaño de cristales WS₂ en diferentes catalizadores sulfurados.

Catalizador	#Capas	Longitud (Å)
NiW/Al ₂ O ₃ 350	2.3	43
NiW/Al ₂ O ₃ 650	2.1	40
NiPW/Al ₂ O ₃ 350	2.8	49
NiPW/Al ₂ O ₃ 650	2.5	48

5.7 Evaluación de la actividad catalítica

Los catalizadores se evaluaron en cuanto a su actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. El parámetro que se utilizó, para poder evaluar la actividad de los catalizadores fue el porcentaje de conversión, que se define como:

$$\% \text{ Conversión} = \frac{\text{moles consumidas de 4,6 - DMDBT}}{\text{moles iniciales de 4,6 - DMDBT}} * 100 \%$$

La reacción de HDS de 4,6-DMDBT se lleva a cabo por dos rutas; desulfuración directa (DDS) e hidrogenación (HYD) (fig. 5.20), generándose los productos descritos en la tabla 5.7.

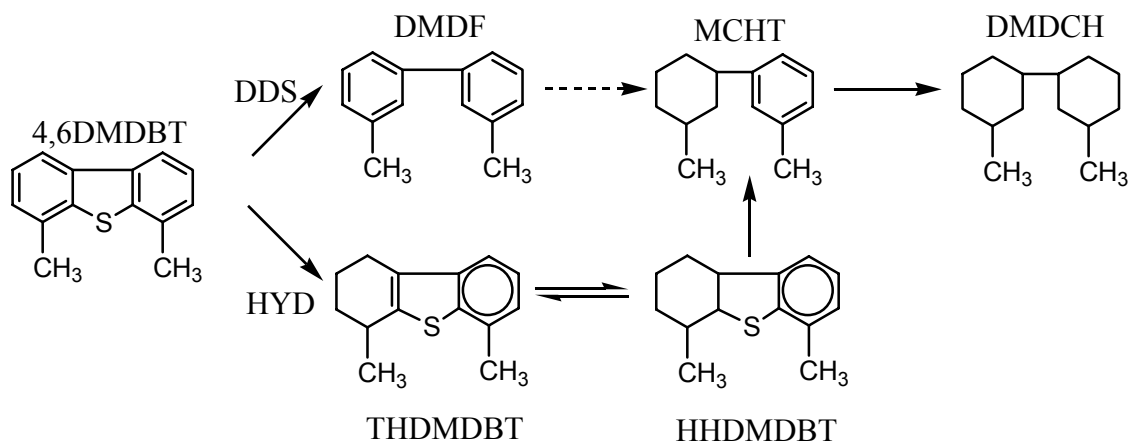


Figura 5.20. Esquema de hidrodesulfuración de 4,6-DMDBT [13].

Tabla 5.7. Nombre IUPAC para los productos observados en la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

Nombre IUPAC	Nombre Abreviado	PM (g/mol)
3,3'-dimetil-1,1'-di(ciclohexilo)	DMDCH	192.332
1-metil-3-(3'-metilciclohexil)benzeno	MCHT	187.292
3,3'-dimetil-1,1'-difenilo	DMDF	182.252
4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-hexahidrodibenzo[b,d]tiofeno	HHDMDBT	216.328
4,6-dimetil-1,2,3,4,4a,9b-tetrahidrodibenzo [b,d] tiofeno	THDMDBT	215.32
4,6-dimetildibenzo[b,d]tiofeno	4,6-DMDBT	212.296

5.7.1 Catalizadores soportados en SBA-15

Las figuras 5.21 y 5.22, muestra el desempeño de cada uno de los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA respectivamente, en el transcurso de las 8 horas de reacción.

El catalizador NiPW/SBA calcinado a 350 °C es más activo desde el inicio de la reacción (fig. 5.21) y la conversión a 8 h es mayor que del calcinado a 650 °C, mostrando que al aumentar la temperatura de calcinación, la actividad disminuye.

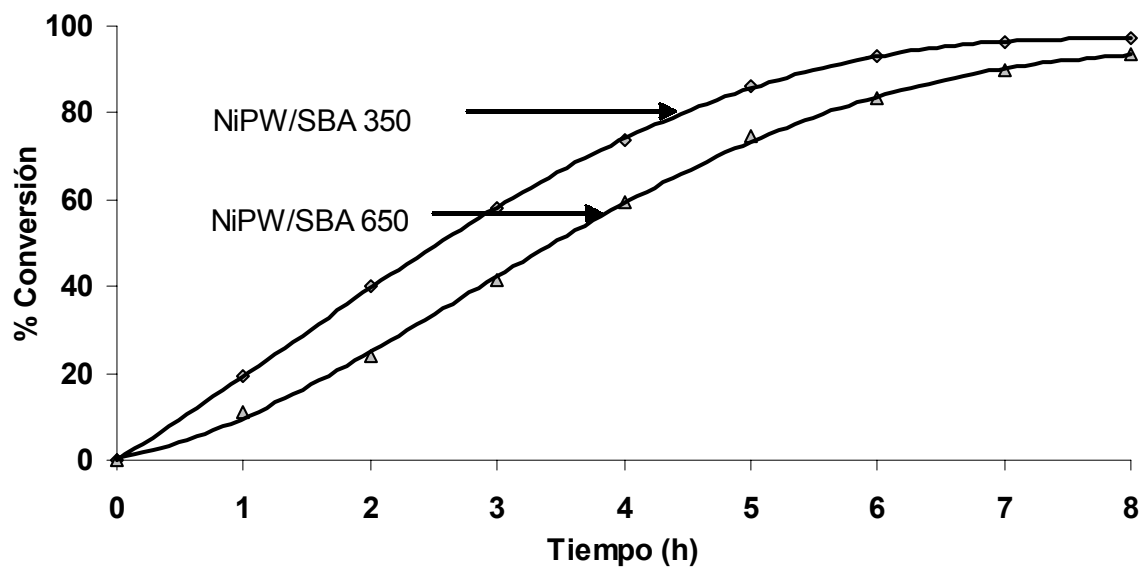


Figura 5.21. Actividad de los catalizadores NiPW/SBA en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En el caso de los catalizadores NiW/SBA se vuelve a observar que a una temperatura de calcinación de 350 °C se obtiene la mayor conversión y a una temperatura de calcinación de 650 °C, la actividad disminuye.

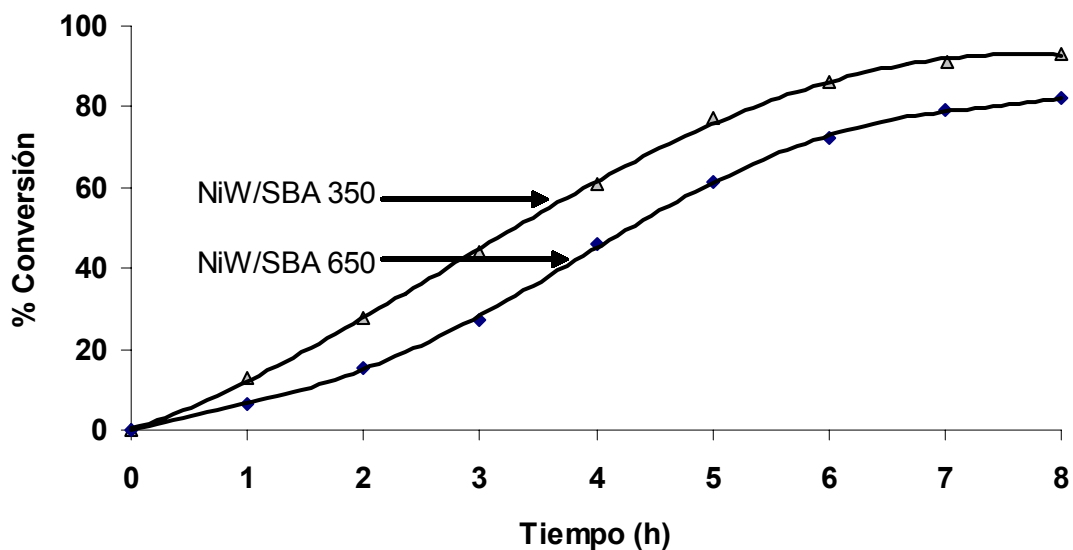


Figura 5.22. Actividad de los catalizadores NiW/SBA en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Al realizar una comparación de la actividad entre los catalizadores obtenidos a partir de un HPA y los precursores convencionales se encontró que la mayor conversión de estas series de catalizadores se obtiene con el catalizador NiPW/SBA 350 (tabla 5.8), que fue preparado usando HPA y calcinado a 350 °C. Lo anterior indica que el uso del heteropoliácido favorece una mejor actividad catalítica.

Tabla 5.8. Actividad de los catalizadores NiPW/SBA 350 y NiW/SBA 350.

Catalizador	Conversión (%) de 4,6-DMDBT a diferentes tiempos (h)							
	1	2	3	4	5	6	7	8
NiPW/SBA 350	19	40	58	74	86	93	96	97
NiW/SBA 350	13	28	44	61	77	86	91	93

Para evaluar el efecto del precursor utilizado sobre la selectividad de los catalizadores soportados en SBA-15 se calculó la relación de rutas para la reacción de HDS de 4,6-DMDBT. Dicha relación fue definida como el cociente del porcentaje de los productos obtenidos por la ruta de hidrogenación (HYD) entre el porcentaje de los productos de la ruta de desulfuración directa (DDS).

$$HYD / DDS = \frac{DMDCH + HHDMDBT + THDMDBT + MCHT}{DMDF}$$

Los catalizadores soportados en SBA-15 en general tienen mayor actividad hacia la ruta HYD y conforme avanza la reacción se tiene una menor proporción de DDS (fig. 5.23). En la tabla 5.9 se muestra la relación de rutas para los catalizadores soportados en SBA-15 a un porcentaje de conversión de 4,6-DMDBT de 50 %, para poder determinar cuál es la serie y catalizador más hidrogenante.

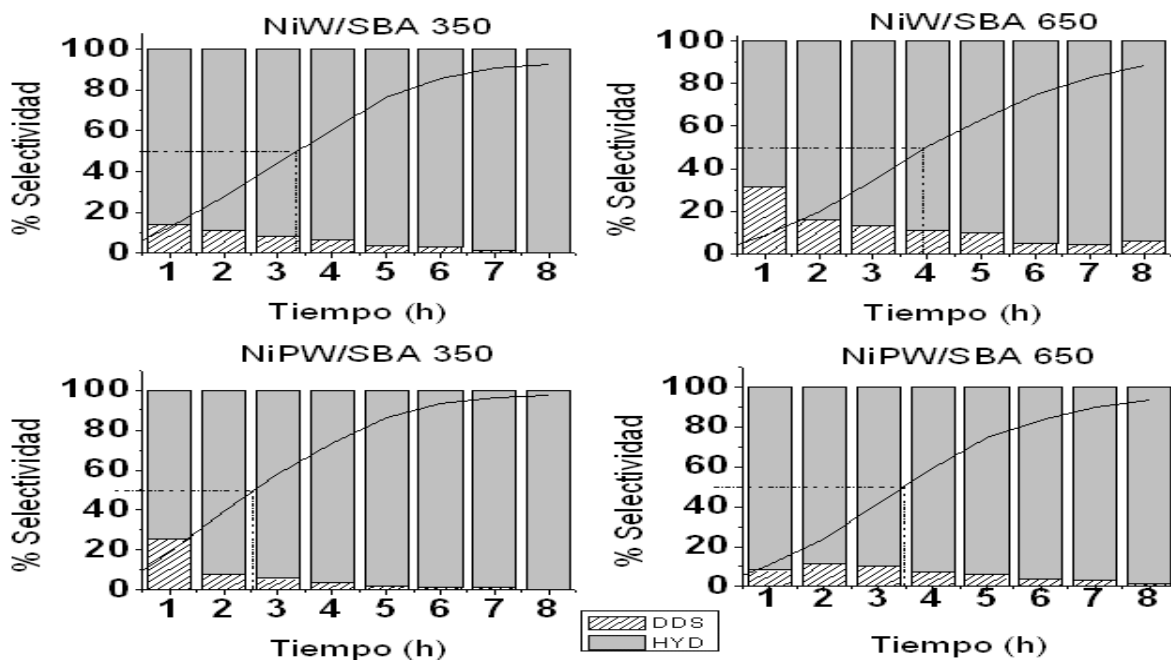


Figura 5.23. Selectividad de los catalizadores soportados en SBA-15 en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Se aprecia que el catalizador más hidrogenante es también el más activo, NiPW/SBA 350, y que esta serie de catalizadores son mas hidrogenantes que los NiW/SBA, además la temperatura de calcinación en estas series de catalizadores afecta directamente a la ruta hidrogenante, es decir, disminuye la cantidad de productos de la ruta HYD.

Tabla 5.9. Relación de rutas de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores soportados en SBA-15 (50% de conversión de 4,6-DMDBT).

Catalizador	HYD/DSD	Catalizador	HYD/DSD
NiPW/SBA 350	14	NiW/SBA 350	12
NiPW/SBA 650	10	NiW/SBA 650	8

5.7.2 Catalizadores soportados en γ -Al₂O₃

Los catalizadores NiW/Al₂O₃ y NiPW/Al₂O₃, presentaron una actividad catalítica menor que los soportados en SBA-15. El efecto del cambio de la temperatura de calcinación de 350 a 650 °C fue similar al descrito anteriormente para catalizadores soportados en SBA-15; se obtuvo la mayor actividad con los catalizadores calcinados a 350 °C y el aumento de la temperatura de calcinación a 650 °C resultó en disminución de actividad (fig. 5.24 y 5.25).

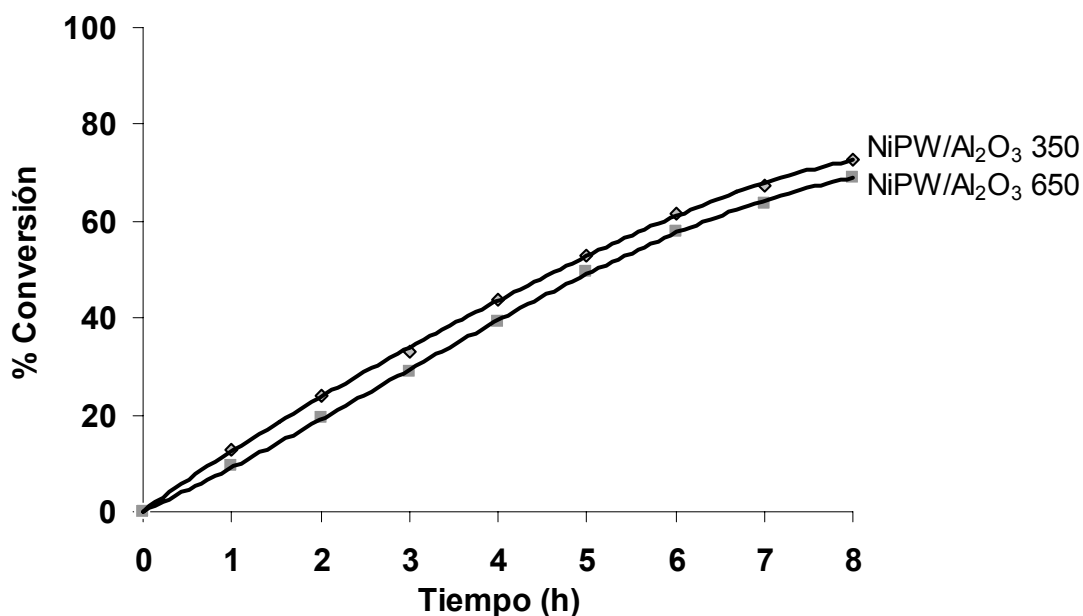


Figura 5.24. Actividad de los catalizadores NiPW/Al₂O₃ en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

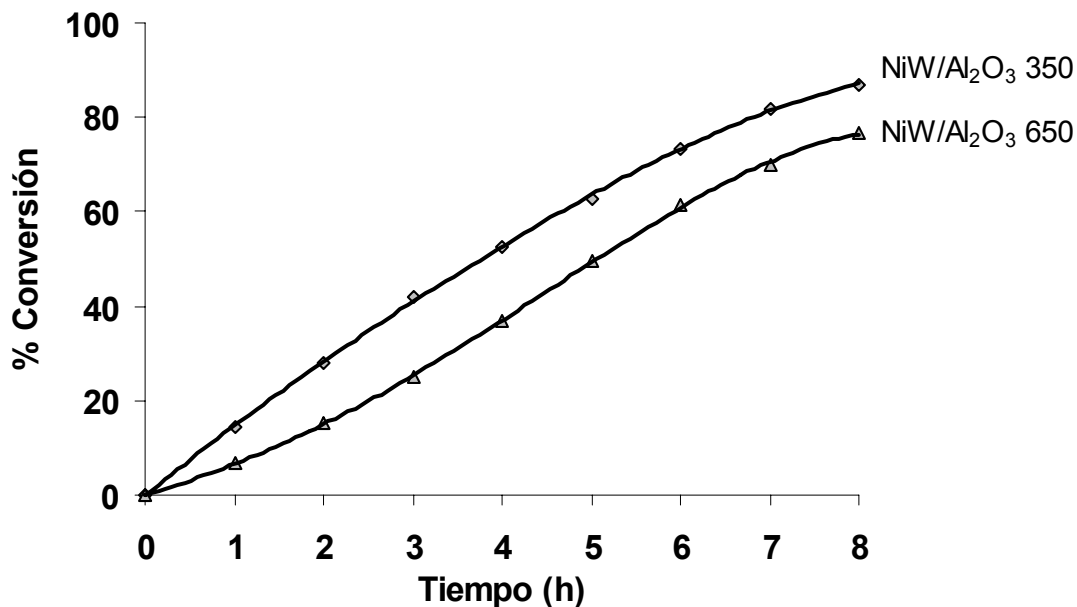


Figura 5.25. Actividad de los catalizadores NiPW/SBA en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

En general las series de catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ presentan una actividad similar, sin depender del precursor de W utilizado. Si ahora observamos la selectividad de los dos catalizadores más activos soportados en γ -Al₂O₃, se observa que en ambos casos se obtiene una mayor proporción de productos de la ruta DDS en comparación con los soportados en SBA-15, aunque la ruta de HYD sigue siendo la preferente.

En la tabla 5.10 se muestra la relación de rutas a un 50% de conversión. Las dos series de catalizadores soportados en alúmina presentan valores de selectividad muy similares, siendo los catalizadores preparados a partir del heteropoliácido ligeramente más hidrogenantes. Por otra parte la temperatura de calcinación de los catalizadores oxidados prácticamente no afecta su selectividad.

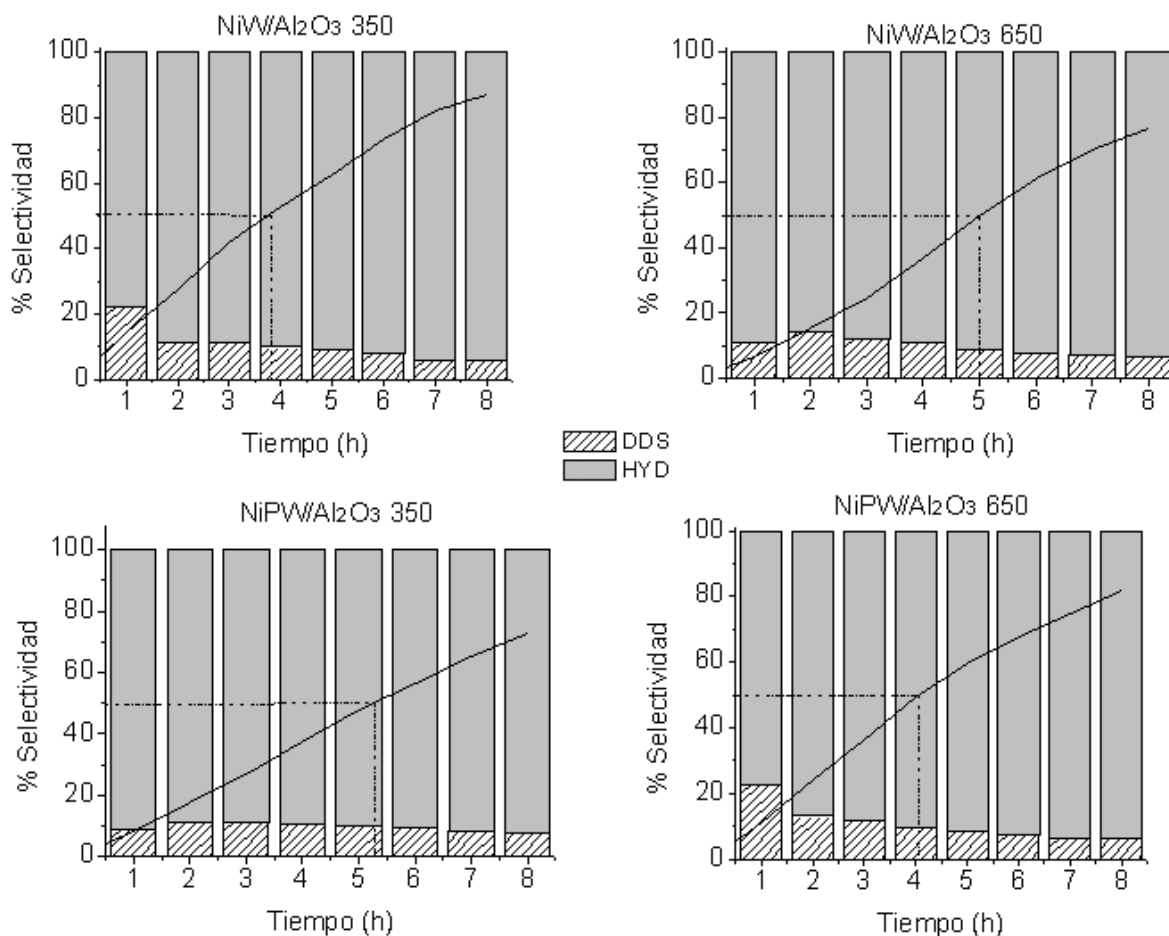


Figura 5.27. Selectividad de los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT.

Tabla 5.10. Relación de rutas de HDS de 4,6-DMDBT obtenida con los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ (a 50% de conversión de 4,6-DMDBT).

Catalizador	HYD/DSD	Catalizador	HYD/DSD
NiPW/Al ₂ O ₃ 350	9	NiW/Al ₂ O ₃ 350	8
NiPW/Al ₂ O ₃ 650	9	NiW/Al ₂ O ₃ 650	8

La similitud en el comportamiento en cuanto a la actividad y selectividad de los catalizadores NiW y NiPW/Al₂O₃ puede deberse probablemente al hecho de que el ácido fosfotúngstico ya estaba destruido en el catalizador oxidado, dando lugar a especies de WO₃ muy similares en ambos casos.

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este trabajo, se llevó a cabo el análisis del efecto de la temperatura de calcinación y del tipo de soporte en el desempeño de cada uno de los catalizadores preparados. A continuación se analizan los resultados obtenidos y se determinan los efectos que tuvieron la temperatura de calcinación y el soporte.

6.1. Efecto del tipo de soporte, precursor y temperatura de calcinación en las propiedades texturales y estructurales de los soportes y catalizadores

La fisisorción de nitrógeno, muestra que los soportes SBA-15 y γ -Al₂O₃ tienen una isoterma con forma característica para sólidos mesoporosos de tipo 4. También presentan diferentes ciclos de histéresis; tipo H1 para el SBA-15, característica de canales cilíndricos con cierta uniformidad en tamaño y forma y H2 para la alúmina, característica de espacios entre partículas no porosas.

Las isotermas de todos los catalizadores presentan las mismas características que los soportes, es decir se comportan de manera similar, lo cual indica que no se modifican de forma considerable la forma y la estructura porosa inicial del soporte, aún después de realizar el proceso de calcinación a sus respectivas temperaturas y también después de incorporar los óxidos de W y Ni.

El soporte SBA-15 posee mejores propiedades como área específica, volumen de poro y tiene una distribución de poro más uniforme en comparación con el soporte γ -Al₂O₃. En los dos soportes las propiedades texturales se ven afectadas por la incorporación de los óxidos de Ni y W precursores de la fase activa.

Tabla 6.1. Comparación de propiedades texturales de los soportes utilizados.

Muestra	S _{BET} (m ² /g)	S _μ (m ² /g)	V _p (cm ³ /g)	V _μ (cm ³ /g)	D _p (Å)
SBA-15	975	186	1.171	0.075	80
γ-Al ₂ O ₃	179	-	0.463	-	120

Con respecto a los catalizadores, sus propiedades texturales también dependen fuertemente del tipo de precursor y soporte utilizado. En los catalizadores soportados en SBA-15 se observa que la temperatura de calcinación afecta directamente los valores de área de microporos, área BET y volumen de poro, presentando una disminución en estas propiedades con la temperatura de 650 °C. Esta tendencia se cumple para ambos precursores de W utilizados.

La caracterización de los catalizadores NiW y NiPW soportados en SBA-15 por DRX a.b., reveló la presencia de señales correspondientes a los planos (100), (110) y (200). Dichas reflexiones están asociadas a una simetría de poros hexagonal (*p6mm*) del soporte SBA-15 y demuestran que el arreglo de mesoporos del soporte se mantiene después de depositar las especies de Ni y W y que el soporte además es térmicamente estable. Sin embargo, se observó que a una temperatura de calcinación de 650 °C hay una ligera pérdida de la estructura del soporte.

Entre las series soportadas en SBA-15, los catalizadores que fueron preparados utilizando como precursor ácido fosfotúngstico (H₃PW₁₂O₄₀) tienen mejores propiedades texturales que los catalizadores preparados a partir de metatungstato de amonio ((NH₄)₆H₂W₁₂O₄₀). Esto se puede deber a una mejor dispersión de las especies oxidadas de W y menor obstrucción de los poros debido a la presencia de especies aglomeradas cuando se utiliza el heteropoliácido.

No existe una diferencia muy grande entre las propiedades texturales de los catalizadores NiPW/Al₂O₃ y NiW/Al₂O₃, esto puede deberse a que, al haber una interacción mas fuerte con la γ -Al₂O₃, el heteropoliácido sufre una descomposición y se comporta de manera similar a la sal tradicional [45], como se confirma por TPR. El efecto de la temperatura de calcinación en las propiedades texturales, en general se observa como una pequeña disminución en el valor de las propiedades de pasar de una temperatura de calcinación de 350°C a 650 °C.

Con el hecho de que el soporte SBA-15 tiene mejores propiedades texturales que la γ -Al₂O₃, también se aprecia que todos los catalizadores soportados en SBA-15, tienen mejores propiedades texturales que los de γ -Al₂O₃ aunque fueron preparados empleando los mismos precursores.

6.2. Caracterización de los catalizadores en estado oxidado

La caracterización de DRX de polvos de catalizadores NiW y NiPW/SBA, permitió observar la formación de la fase cristalina ortorrómbica de WO₃ en ambos catalizadores calcinados a 650 °C. A la temperatura de calcinación mas baja (350 °C) no se observan fases cristalinas. En los catalizadores soportados en γ -Al₂O₃ para ambas temperaturas de calcinación sólo se observan las señales del soporte (γ -Al₂O₃) ya que, a diferencia del SBA-15, la alúmina es un sólido con estructura cristalina. Esto significa que la interacción de las especies de W con la alúmina es suficientemente fuerte y previene la sinterización de las especies de WO₃ con el incremento de la temperatura.

Por TPR y DRS se observó que para los catalizadores soportados en SBA-15, tanto la temperatura de calcinación como el precursor utilizado tienen un efecto en el tipo de especies presentes en el catalizador en estado oxidado. A medida de que aumenta la temperatura de calcinación, las especies se aglomeran y se obtienen entidades que se reducen a temperatura más alta, lo cual afecta directamente la facilidad con la que el catalizador se puede activar.

Cuando se utilizaron heteropoliácidos como precursores, se encontró que la fase oxidada es más homogénea en su composición, mientras que los catalizadores NiW/SBA presentan un gran número de especies con diferente grado de aglomeración, lo cual es evidente al observar la complejidad de los perfiles de TPR.

Para los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se observa un ligero aumento en la temperatura de reducción de los catalizadores al ser calcinados a 650 °C. Como se mencionó anteriormente, el efecto del precursor catalítico en los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ no es muy evidente debido a que los heteropoliácidos de Keggin se descomponen y su comportamiento es semejante al de una sal convencional, como se corrobora por TPR.

Los catalizadores soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ se reducen a más altas temperaturas que los soportados en SBA-15, por lo cual se espera que la activación de los catalizadores de la serie del SBA-15 sea más favorable que en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

La adición del promotor mejoró las propiedades de los catalizadores. Esto se puede observar si se comparan los termogramas de reducción de los catalizadores no promovidos y promovidos, utilizando el soporte SBA-15. El níquel provocó un corrimiento de la señal del consumo de H_2 a temperaturas más bajas en los catalizadores W/SBA y HPW/SBA calcinados a 350 °C, lo cual presume mayor facilidad para su activación. Lo anterior puede explicarse por un efecto dispersante que el Ni provee a las fases aglomeradas de WO_x , como se observa por DRS, donde el aumento en la energía de borde al adicionar el promotor es producto de la formación de especies de menor tamaño.

6.3 Caracterización de la fase activa y actividad catalítica

La temperatura de calcinación es de vital importancia en la actividad que puedan desempeñar los catalizadores. Se sabe que la morfología de los cristales de la fase activa (WS_2) está relacionada con la morfología de las especies en estado oxidado, la cual tiene una estrecha relación con la temperatura a la que se calcinan los catalizadores.

Cuando se utiliza como soporte SBA-15 y precursor la sal convencional de tungsteno $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40}$, se tienen cristales de WS_2 más largos y con mucho mayor grado de apilamiento, es decir, más aglomerados que los catalizadores preparados a partir del heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$. En este último caso se obtiene una distribución de sulfuros mucho más homogénea, de partículas más pequeñas.

Si la temperatura de calcinación se modifica de 350 °C a 650 °C en los catalizadores NiPW/SBA, no se presenta un gran cambio en la distribución homogénea de los cristales de la fase sulfurada (WS_2). En el caso de los catalizadores NiW/SBA si se realiza la misma modificación de la temperatura de calcinación se sigue obteniendo una distribución heterogénea de cristales grandes.

De acuerdo a los resultados obtenidos, los catalizadores NiPW/SBA y NiW/SBA muestran que a una temperatura de calcinación de 650 °C tienen la menor actividad. Entre estas dos series se encontró que los catalizadores más activos fueron los calcinados a 350 °C, pero el más hidrogenante y activo fue NiPW/SBA 350.

Los catalizadores soportados en $\gamma-Al_2O_3$ también manifiestan la mayor actividad a una temperatura de calcinación de 350 °C, con 73% de conversión de 4,6-DMDBT a 8 h de reacción para el catalizador NiPW/ Al_2O_3 y 87% para NiW/ Al_2O_3 . En cuanto a la selectividad de estos catalizadores es también muy

parecida y esto se debe a que ambos precursores tienen propiedades similares, por que el ácido fosfotúngstico se destruyó dando origen a especies de óxido de tungsteno similares a las obtenidas a partir del metatungstato de amonio.

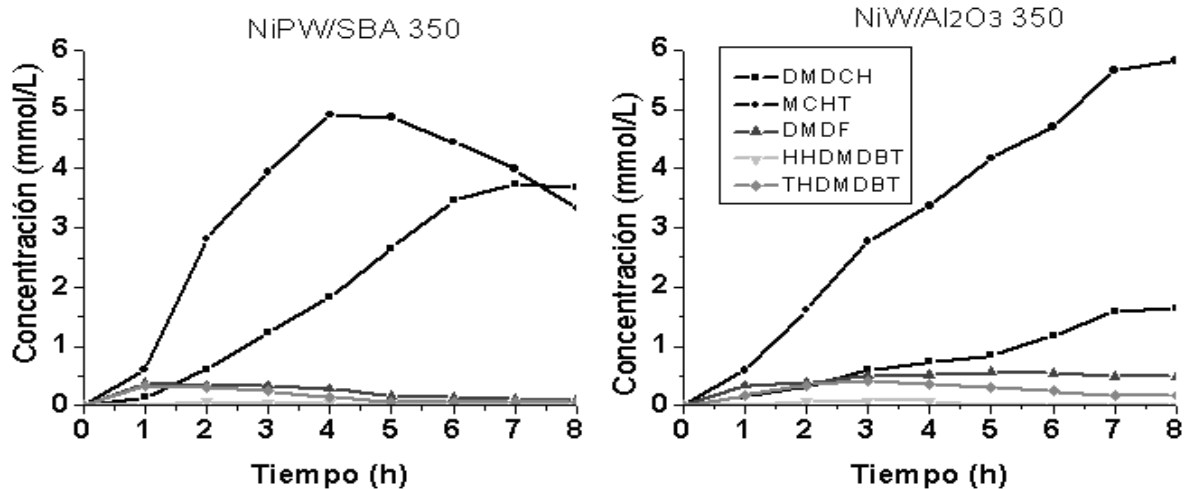


Figura 6.1. Distribución de productos de la reacción de HDS del 4,6-DMDBT.

En los dos soportes se apreció que al utilizar como precursor el heteropoliácido $H_3PW_{12}O_{40}$, se obtienen catalizadores más hidrogenantes, debido a que los productos que se obtienen en mayor cantidad al final de las 8 horas de la reacción HDS del 4,6-DMDBT, son los productos que provienen de la ruta de HYD (DMDCH y MCHT).

La $\gamma-Al_2O_3$, resulta ser un soporte con características poco adecuadas para la HDS de compuestos refractarios como el 4,6-DMDBT. La actividad que presentan los catalizadores soportados en SBA-15, resultó un 28% mayor que la de los catalizadores soportados en $\gamma-Al_2O_3$. Además, en los catalizadores soportados en alúmina no se observó ningún efecto del precursor de W utilizado.

Las figuras 6.2 y 6.3, son un resumen esquemático de los efectos producidos por el cambio de la temperatura de calcinación de los catalizadores oxidados observados mediante diferentes técnicas de caracterización realizadas en este trabajo.

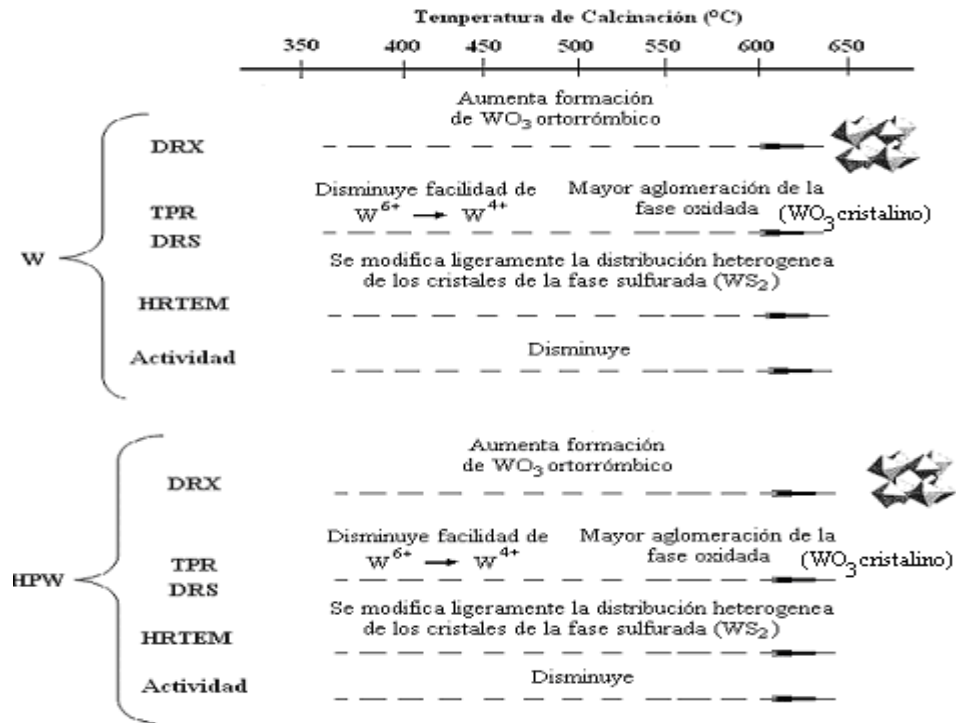


Figura 6.2. Esquema representativo de los cambios más importantes debidos a la temperatura de calcinación en los catalizadores soportados en SBA-15.

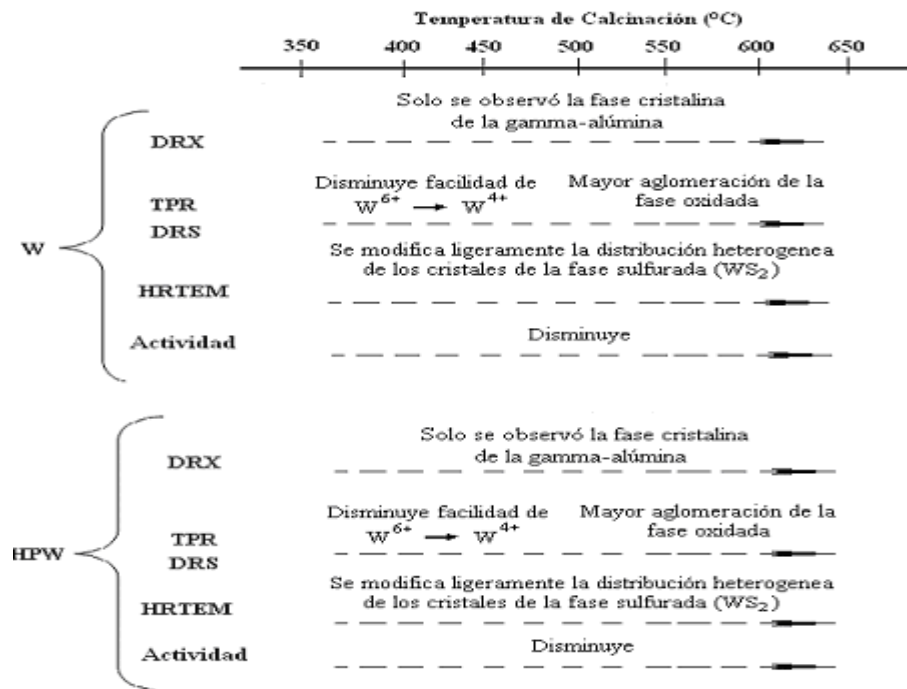


Figura 6.3. Esquema representativo de los cambios más importantes debidos a la temperatura de calcinación en los catalizadores soportados en γ - Al_2O_3 .

7. CONCLUSIONES

El SBA-15 es un material que presenta propiedades texturales más adecuadas que $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para ser utilizado como soporte para catalizadores de HDS. Después de incorporar las fases de W y Ni, en ambos soportes se mantiene la estructura porosa original, por lo que los catalizadores soportados en SBA-15 presentan mejores propiedades texturales que los soportados en $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Al utilizar el ácido fosfotúngstico ($\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$) como precursor en los catalizadores soportados en SBA-15, se obtienen ventajas en las propiedades texturales en comparación con los catalizadores preparados con metatungstato de amonio ($(\text{NH}_4)_6\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}$), mientras que para los soportados en Al_2O_3 no existe una diferencia muy grande entre las propiedades texturales de los catalizadores obtenidos a partir de distintos precursores.

La temperatura de calcinación, tiene un efecto de disminución en las propiedades texturales para los catalizadores soportados en SBA-15 y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ debido a que el aumento en la temperatura de calcinación induce a la sinterización de las especies oxidadas de W y la formación de cristales de WO_3 , que bloquean los poros del soporte.

El soporte SBA-15 presenta una interacción adecuada con el heteropoliácido, permitiendo que éste tenga una buena dispersión y además mantenga su estructura, lo cual conlleva a una homogeneidad en la fase oxidada del catalizador y como consecuencia se obtiene una fase sulfurada con características similares.

La alúmina es un soporte que interactúa fuertemente con las especies depositadas y propicia la descomposición de la unidad de Keggin, haciendo que

los catalizadores se comporten de manera similar a los sintetizados a partir de una sal convencional.

La incorporación del Ni como promotor mejora la dispersión de la fase oxidada, es decir, se obtienen especies con menor tamaño de partícula, las cuales se activan a temperaturas más bajas.

Los catalizadores soportados en SBA-15 presentan mayor actividad en la reacción de HDS de 4,6-DMDBT que los soportados en γ -Al₂O₃, siendo NiPW/SBA 350 el más activo de todas las muestras preparadas. En todos los casos, el aumento de la temperatura de calcinación lleva a la disminución de la actividad de los catalizadores.

Todos los catalizadores preparados a partir de H₃PW₁₂O₄₀ presentaron una mayor proporción de productos de la ruta HYD que sus análogos convencionales, siendo el catalizador NiPW/SBA 350 el más selectivo hacia esta ruta. Cabe mencionar, que la ruta HYD es la ruta preferencial de HDS de 4,6-DMDBT.

Finalmente podemos decir que el uso de SBA-15 como soporte catalítico, H₃PW₁₂O₄₀ como precursor y una temperatura de calcinación de 350 °C, resulta una alternativa promisoriosa en beneficio del desarrollo de catalizadores de HDS.

8. APÉNDICE

Cálculo para la preparación del diesel sintético con 500 ppm en contenido de azufre a partir de 4,6-DMDBT y hexadecano.

La solución se preparó a partir de 1 g de 4,6-DMDBT con una pureza de 97% y utilizando como disolvente hexadecano con una densidad de 0.773 g/mL y 99% de pureza.

$$1g_{4,6DMDBT} \cdot \frac{1mol_{4,6DMDBT}}{212.32g_{4,6DMDBT}} = 0.00471mol_{4,6DMDBT}$$

$$0.00471 \cdot \frac{97}{100} = 0.004568g_{4,6DMDBT} \cdot \frac{1molS}{1mol_{4,6DMDBT}} \cdot \frac{32gS}{1molS} = 0.1462gS$$

$$146.2mgS \cdot \frac{1Kg}{500mgS} \cdot \frac{1mLC_{16}H_{34}}{0.000773Kg} \cdot \frac{100}{99} = 382.1mLC_{16}H_{34}$$

Por lo tanto se disolvió 1 g de 4,6-DMDBT en 382 mL de hexadecano.

Ejemplo de cálculo para la incorporación de los precursores metálicos al soporte.

Como se mencionó en el desarrollo experimental, la incorporación de las fases metálicas se llevó a cabo por el método de impregnación incipiente. El porcentaje de las fases metálicas y soporte para todos los catalizadores fue 20% de WO₃, 5% de NiO y 75% de SBA-15 o γ -Al₂O₃ según corresponda. El ejemplo de cálculo para la preparación de 1g de catalizador NiPW/SBA 350 se presenta a continuación considerando que la pureza del ácido fosfotúngstico es de 90.05%.

$$0.2gWO_3 \cdot \frac{1molWO_3}{231.84gWO_3} \cdot \frac{1molH_3PW_{12}O_{40}}{12molWO_3} \cdot \frac{2880.17gH_3PW_{12}O_{40}}{1molH_3PW_{12}O_{40}} \cdot \frac{100}{95.05} = 0.2298gH_3PW_{12}O_{40}$$

El volumen de impregnación del SBA-15 con metanol fue de 3 ml/g, por lo que se prepararon 5ml de una solución del ácido fosfotúngstico.

$$3 \frac{mL}{gSBA} \cdot 0.75gSBA = 2.2mL \quad 5mL \cdot \frac{0.2298gH_3PW_{12}O_{40}}{2.2mL} = 0.52gH_3PW_{12}O_{40}$$

Se impregnó el soporte con la solución anterior y se realizó la calcinación a 350 °C, de acuerdo a lo establecido en desarrollo experimental. Posteriormente se realizó la impregnación del Ni siguiendo el mismo procedimiento. Del catalizador anterior solo se tomaron 0.4769g que corresponde al 95% del catalizador.

$$0.4842g \cdot \frac{5}{95} = 0.0255gNiO$$

$$0.0255gNiO \cdot \frac{1molNiO}{74.69gNiO} \cdot \frac{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNiO} = 3.34 \times 10^{-4} molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

$$3.34 \times 10^{-4} molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O \cdot \frac{290.81gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1molNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O} = 0.0993gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

El nuevo volumen de impregnación del catalizador con metanol fue de 2.25 mL/g, y se prepararon 5mL de una solución del nitrato de níquel.

$$2.25 \frac{mL}{gcat} \cdot 0.4842gcat = 1.1mL$$

$$5mL \cdot \frac{0.0993gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O}{1.1mL} = 0.4514gNi(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$$

Finalmente se impregnó el catalizador y se volvió a calcinar a una temperatura de 350 °C.

Determinación del área específica por el método BET

El método más utilizado para la determinación de las áreas específicas es el basado en la isoterma de Brunauer, Emmett y Teller. La isoterma de BET está basada en la desarrollada por Langmuir extendida a la formación de multicapas y presupone que el calor de adsorción de la monocapa es distinto al de las otras capas, pero todas las siguientes capas presentan el mismo calor de adsorción [32]

Este método de cálculo se basa en la representación de la isoterma de BET en su forma lineal:

$$\frac{\left(\frac{P}{P_0}\right)}{V_{ads} \cdot \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} := \frac{1}{V_{mon}} + \frac{(c-1)}{V_{mon} \cdot c} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad (1)$$

El V_{mon} se obtiene a partir de una regresión lineal de $P/V_{ads} (P_0 - P)$ contra P/P_0 en un intervalo de presiones relativas de 0.05 a 0.3. Conociendo el V_{mon} se determina el área específica S_g con la siguiente ecuación:

$$S_g := \frac{V_{mon} \cdot N_A \cdot \alpha}{V} \quad (2)$$

Donde:

S_g = Área específica de BET (m^2/g).

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

N_A = número de Avogadro (6.022×10^{23} moléculas/mol).

V_{mon} = Volumen de una monocapa completa de N_2 a STP (mL/g).

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

Análisis de microporos por el método *t*-plot

Este método fue desarrollado por DeBoer y col. [29] en 1965, se basa en la observación que, para una variedad de sólidos macroporosos, al trazar la gráfica del volumen adsorbido por unidad de superficie (es decir el “grosor estadístico”, t , de la capa adsorbida) contra la presión se genera una sola curva independiente del sólido.

Entonces al trazar el V_{ads} de un sólido macroporoso contra t se obtiene una línea recta que pasa por el origen (fig.8.1) y su pendiente es directamente proporcional al área específica del sólido.

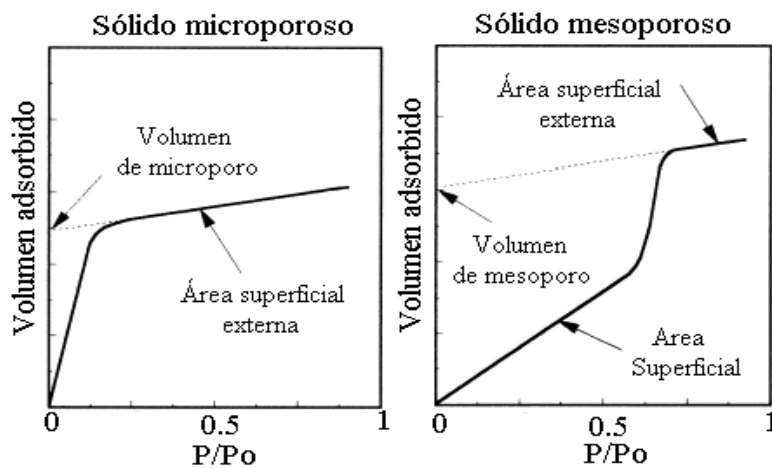


Figura 8.1. Forma de la isoterma de adsorción *t*-plot [29].

Si se trata de un material en el cual están presentes microporos, conforme éstos se llenan, disminuye la superficie de adsorción y entonces disminuye la pendiente de la curva hasta el llenado completo de los microporos, después aparece una línea recta con una pendiente correspondiente al área específica externa a los microporos. La extrapolación de esta línea da como resultado el volumen de microporos. Si el sólido contiene mesoporos se encuentran desviaciones en la linealidad que corresponden a la condensación capilar. De igual forma que en los microporos, después del llenado de mesoporos se observa

una línea recta con una pendiente correspondiente al área específica externa. La intercepción de esta línea con la ordenada da el volumen de mesoporos.

Hoy en día, *t-plot* es el mejor método para calcular el volumen total del microporo. El éxito del método depende de la elección de la isoterma de la referencia (la isoterma determina la dependencia de *t* contra P/P_0). Obviamente no existe una isoterma de referencia conveniente para todos los sólidos. Para este trabajo se utilizó la ecuación semi-empírica de Harkins-Jura [29].

$$t := \left(\frac{13.99}{0.034 - \log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3)$$

Método BJH para el análisis de volumen y distribución de tamaño de mesoporos

Muchos métodos basados en la ecuación de Kelvin se han desarrollado para describir el proceso de condensación capilar que ocurre en los mesoporos. El método BJH [29] es el más utilizado para realizar el cálculo sobre materiales mesoporosos y se basa en que en la región de condensación capilar ($P/P_0 > 0.4$), cada aumento de la presión causa un aumento en el grueso de la capa de adsorción en las paredes de los poros (según lo previsto por el modelo *t-plot*) y la condensación capilar en los poros con un radio, r_c , está definido por la ecuación de Kelvin:

$$\ln\left(\frac{P}{P_0}\right) := \frac{-2 \cdot \gamma \cdot \omega_m \cdot \cos(\theta)}{R \cdot T \cdot (r_c - t)} \quad (4)$$

Donde:

γ = Tensión superficial del adsorbato (para la fase líquida del nitrógeno es igual a 8.85 erg/cm²).

ω_m = Volumen molar del nitrógeno líquido (34.65 cm³/mol).

θ = Ángulo de contacto (para el caso de la desorción es igual a cero).

T = Temperatura (77.2 K).

R = Constante universal de los gases (8.314 * 10⁷ erg/(mol K)).

r_c = Radio para poros cilíndricos (cm)

t = Espesor de la capa de gas condensado que recubre al poro (cm)

Para el caso de que el gas sea nitrógeno se ha encontrado una relación empírica entre el espesor de la capa adsorbida de nitrógeno y la presión relativa:

$$t := 3.54 \cdot \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

La ecuación permite medir el volumen adsorbido de nitrógeno a varios valores de P/P₀, con dichos valores se determinan los volúmenes de poro que corresponden a distintos diámetros.

Cálculo del espesor de pared

La mesofase está constituida por partículas irregulares conocidas como “bloques mesoporosos”. La estructura interna de los bloques se construye a partir de un arreglo ordenado de poros cilíndricos y es caracterizada por DRX a.b. mediante los valores de d₁₀₀ y a₀, donde a₀ es el parámetro de celda y se calcula como a₀ = 2d₁₀₀/√3. Como el parámetro de celda es igual a la distancia entre los centros de dos mesoporos contiguos (fig. 4.4) con un diámetro de D_p, se puede establecer la siguiente relación:

$$a_0 := D_p + h_w \quad (5)$$

y despejando:

$$h_w := a_0 - D_p \quad (6)$$

Cálculo de la energía de borde a partir de los espectros de reflectancia difusa

Para obtener la energía de borde (E_g) se graficó $[F(R) \cdot h\nu]^2$ en función de $h\nu = E$ (eV), lo cual corresponde al método propuesto por Weber [33]. Para ejemplificar lo anterior, se presenta en la Figura 8.1 la grafica correspondiente para el catalizador NiPW/SBA 350.

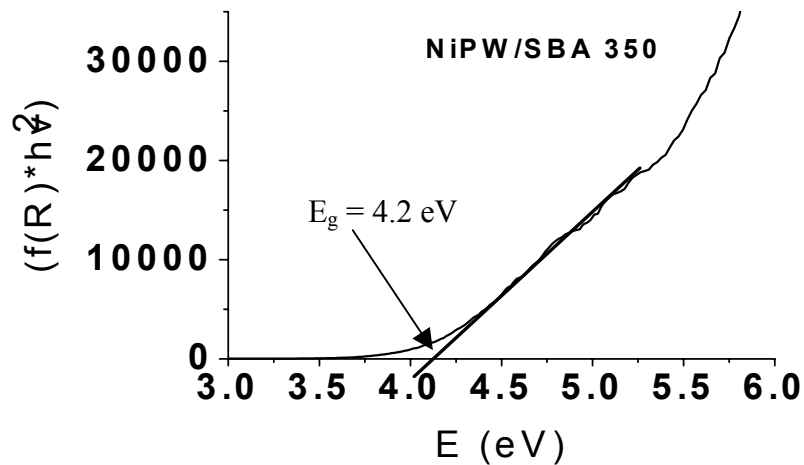


Figura 8.1. Gráfica para la obtención de la energía de borde del catalizador NiPW/SBA 350.

Para encontrar el valor de la energía de borde, se trazó una línea cuya intersección con el eje de las abscisas corresponde a la energía de borde del soporte.

Tarjetas de Joint Committee of Powder Diffraction Studies (JCPDS).

Tarjeta 20-1324

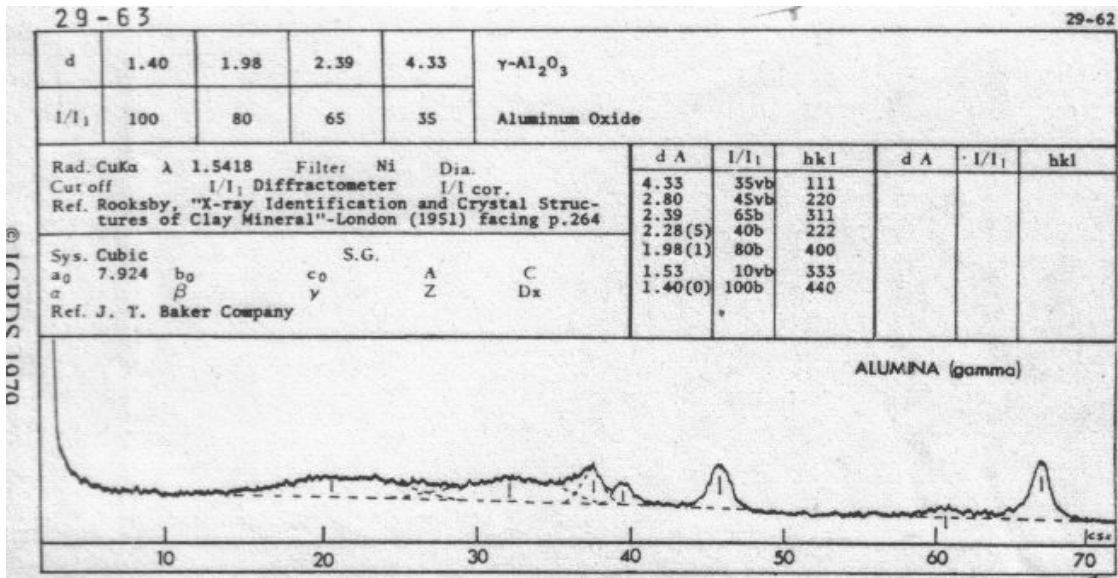
20-1324 JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database Quality: i

		d A	Int.	h k l		
WO ₃						
Tungsten Oxide						
		3.85	100	0	0	1
		3.75	65	0	2	0
		3.69	95	2	0	0
		3.43	2	0	1	1
		3.35	10	1	2	0
Rad: CuKα Lambda: 1.5418 Filter: Ni d-sp:						
Cutoff: Int: Diffractometer I/ICor:						
Ref: Roth, Waring, J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A, 70 281 (1966)						
		3.10	25	1	1	1
		2.686	35	0	2	1
		2.662	35	2	0	1
		2.633	50	2	2	0
		2.525	6	1	2	1
Sys: Orthorhombic S.G.:						
a: 7.384	b: 7.512	c: 3.846	A: 0.9830	C: 0.5120		
A:	B:	C:	Z: 8	mp:		
Ref: Ibid.						
Dx: 14.437	Dm:	SS/FOM: F30=39(.015,51)				
		2.018	10	1	3	1
		1.998	6	3	1	1
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
		1.923	20	0	0	2
		1.878	10	0	4	0
		1.846	20	4	0	0
CAS no.: 1314-35-8. Stabilized with 2% Nb2O5. O3W type. Mwt: 231.85.						
Volume[CD]: 213.33.						
		1.820	10	1	4	0
		1.806	16	1	1	2
		1.712	10	0	2	2
		1.706	10	2	0	2
		1.688	16	0	4	1
		1.674	10	2	4	0
		1.665	16	4	0	1

d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l	d A	Int.	h k l
1.657	16	4 2 0	1.522	10	4 2 1			
1.645	6	1 4 1	1.493	6	3 4 0			
1.597	2	3 3 1	1.486	6	4 3 0			
1.553	6	2 2 2						
1.535	10	2 4 1						

Strong lines: 3.85/X 3.69/X 3.75/7 2.63/5 2.69/4 2.66/4 3.10/3 1.92/2

Tarjeta 29-63



Tarjeta 8-237

8- 237

JCPDS-ICDD Copyright (c) 1994 PDF-2 Sets 1-44 database

Quality: i

		d A	Int.	h k l		
WS						
2						
Tungsten Sulfide		6.18	100	0	0	2
		3.089	14	0	0	4
		2.731	25	1	0	0
Tungstenite-2H, syn		2.667	25	1	0	1
		2.498	8	1	0	2
Rad: CuK α	Lambda: 1.5405	Filter: Ni	d-sp:			
Cutoff:	Int: Diffractometer	I/Icor:				
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 8 65 (1959)						
		2.2772	35	1	0	3
		2.0606	12	0	0	6
		1.8335	18	1	0	5
		1.6455	2	1	0	6
		1.5783	16	1	1	0
Sys: Hexagonal	S.G.: P63/nmc (194)					
a: 3.154	b: c: 12.362	A: -	C: 3.9195			
A:	B:	C:	Z: 2	mp:		
Ref: Ibid.						
		1.5458	8	0	0	8
		1.5288	14	1	1	2
		1.4832	4	1	0	7
		1.4052	6	1	1	4
		1.3658	4	2	0	0
Dx: 7.73	Dm: SS/POM: F30=19(.034,45)					
ea:	nwB:	ey:	Sign:	2V:		
Ref:						
		1.3575	4	2	0	1
		1.3449	4	1	0	8
		1.2524	8	1	1	6
		1.2362	2	0	0	10
		1.2274	2	1	0	9
Color: Black						
Pattern taken at 25 C. Sample made at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, by combination of the elements in a sealed fused silica tube at 900 C.						
Spectroscopic analysis showed <0.1% Mg, Si, <0.01% Cr, Cu, Mn, Pb. Color from Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., 1 331. MoS ₂ type.						
Molybdenite group, hexagonal subgroup. PSC: hP6. Mwt: 247.97. Volume[CD]: 106.50.						
		1.1954	4	2	0	5
		1.1271	<1	1	0	10
		1.1037	8	1	1	8
		1.0392	2	1	0	11
		1.0300	4	0	0	12

d A	Int.	h k l			d A	Int.	h k l		
1.0012	4	2	1	3	0.8981	4	1	0	13
0.9726	4	1	1	10	0.8830	<1	0	0	14
0.9524	4	2	1	5	0.8680	2	2	0	11
0.9117	2	3	0	0	0.8626	2	1	1	12
0.9021	2	3	0	2					

Strong lines: 6.18/X 2.28/4 2.73/3 2.67/3 1.83/2 1.58/2 3.09/1 1.53/1

9. BIBLIOGRAFÍA

- [1] K.O. Blumberg, M. P. Walsh, Charlotte Pera “Gasolina y Diesel de Bajo Azufre: La Clave para Disminuir las Emisiones Vehiculares” Comisión y Fundación Hewlett (2003) 1.
- [2] Instituto Mexicano del Petróleo, www.imp.mx
- [3] C. Song, X. Ma, *Appl. Catal. B*, **41** (2003) 207.
- [4] R. Prins, M. Egorova, A. Röthlisberger, Y. Zhao, N. Sivasankar, P. Kukula *Catal. Today* **111** (2006) 84.
- [5] B.C. Gates, H. Topsøe, *Polyhedron*, **16** (1997) 3213.
- [6] H. Topsøe, B. Clausen, F.E. Massot “*Hydrotreating Catalysis Science and Technology*, 1ª edición. Springer-Verlag, 1996.
- [7] Richard S. Kraus. “Proceso de refinación del petróleo: Petróleo y gas natural”. Enciclopedia de salud y seguridad en el trabajo, **78** (1996) 1.
- [8] Felipe de Jesús Ortega García, Pedro Vega Merino, Hugo Pasaflores Terrazas, “Una alternativa para producir diesel de ultra-bajo azufre”. *Tecnol. Ciencia (IMIQ)* **21** (2006) 115.
- [9] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breyse, S. J Kaztelan *Appl. Catal. A, General* **220** (2001) 191.
- [10] R. Shafi, G. Hutchings, *Catal. Today*, **59** (2000) 423.

- [11] F. Bataille, J. L. Lemberon, P. Michaud, G. Perot, M. Vrinat, M. Lemaire, E. Schulz, M. Breysse, S. J Kaztelan *J. Catal.*, **191** (2000) 409.
- [12] C. Song, *Catal. Today*, **86** (2003) 211.
- [13] M. Vrinat, R. Bacaud, D. Laurenti, *Catal. Today*, **107-108** (2005) 570.
- [14] J.M. Smith, "*Ingeniería de la cinética química*", 3ª edición, Mc Graw Hill, 1986.
- [15] R. Huisman, R. Jorge, C. Haas, F. Jelineck, *J. Solid State Chem.* **3** (1971) 56.
- [16] M. Sun, J. Adjaye, A. E. Nelson, *Appl. Catal. A* **263** (2004) 131.
- [17] M. Daage, R.R. Chianelli, *J. Catal.* **149** (1994) 414.
- [18] H. Shimada, *Catal. Today*, **86** (2003) 17.
- [19] N. Topsøe, H. Topsøe, *J. Catal.*, **84** (1983) 386.
- [20] Topsøe H. Clausen B S, Topsøe N-Y, Zeuthen P, *Stud Surf Sci Catal.*, **53** (1989) 77 .
- [21] A. Wang, Y. Wang, T. Kabe, *J. Catal.*, **210** (2002) 319.
- [22] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, *Science*, **279** (1998) 548.
- [23] T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E. F. Vasant, *Adv. Colloid interface Sci*, **103** (2003) 121.

- [24] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, J. A. R. van Veen, S. T. Sie, and J. A. Moulijn, *J. Catal.* **203** (2001) 509.
- [25] C.N. Satterfield, "Heterogeneous catalysis in practice", McGraw-Hill, 1980.
- [26] D. Ferdous, A. K. Dalai, J. Adjaye, *Appl. Catal. A*, **260** (2004) 137.
- [27] Y.R. Guo, Q. J. Pan, Y.D. Wei, Z.H. Li, X. Li, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **676** (2004) 55.
- [28] L. Yang, Y. Qi, X. Yuan, J. Shen, J. Kim, *J. Mol. Catal. A, Chem.* **229** (2005) 199.
- [29] G. Leofanti, M. Padovan, G. Tozzola, B. Venturelli, *Catal. Today*, **41** (1998) 207.
- [30] D.A. Skoog, F.J. Holler, T.A. Nieman, *Principios de análisis instrumental*, 5ª edición. Mc Graw-Hill, 2001.
- [31] F. Delannay (Ed.) "Characterization of heterogeneous catalysts", 1ª edición. Marcel Dekker inc., 1984.
- [32] Departamento de Química Física, Universidad de Valencia. Apuntes de Química Física Avanzada: Tema 7 Superficies sólidas: adsorción y catálisis heterogénea.
- [33] R.S. Weber, *J. Catal.*, **151** (1995) 470.

- [34] D.G. Barton, M. Shtein, R. D. Wilson, S. L. Soled, and E. Iglesia, *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999) 630.
- [35] 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 $H_3PW_{12}O_{40}$, Tesis de Maestría en Ciencias Químicas, UNAM. 2006.
- [36] Y. Yoshimura, T. Sato, H. Shimada, N. Matsubayashi, M. Imamura, A. Nishijima, M. Higo, S. Yoshitomi, *Catal. Today* **29** (1996) 221.
- [37] R. Iwamoto, J. Grimblot, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **127** (1999) 169.
- [38] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, J.R. Bernard, *Appl. Catal. A*, **217** (2001) 173.
- [39] S. Damyanova, J.L.G. Fierro, *Appl. Catal. A*, **144** (1996) 59.
- [40] A. Griboval, P. Blanchard, E. Payen, M. Fournier, J.L. Dubois, *Catal. Today*, **45** (1998) 277.
- [41] A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, *J. Catal.* **102** (1999) 102.
- [42] R. Shafi, M.R.H. Siddiqui, G.J. Hutchings, E.G. Derouane, I. V. Kozhevnikov, *Appl. Catal. A*, **204** (2000) 251.
- [43] B. Pawelec, A. Damyanova, R. Mariscal, J.L.G. Fierro, I. Sobrados, J. Sanz, L. Petrov, *J. Catal.* **223** (2004) 86.

[44] V.B. Fenelonov, V. N. Romannikov, A.Y. Derevyankin, *Micropor. Mesopor. Mater.*, **28** (1999) 57.

[45] A. A. Spojakina, K. Jiratova, N. G. Kostova, J. Kocianova, and M. Stamenova, *Kin. Katal.*, **44** (2003) 813.